

00574



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

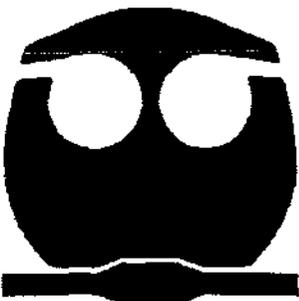
ESTUDIO DE LA ALEACIÓN INTERMETÁLICA CuNiAl
OBTENIDA POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
METALURGIA

P R E S E N T A :

I.M. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ



MÉXICO, D.F.

2000

273962



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO DESIGNADO

Presidente: Dr. Julio A. Juárez Islas (IIM)
Primer Vocal: Dr. Ramiro Pérez Campos (CCF)
Secretario: Dr. Carlos González Rivera
Primer Suplente: Dr. Ulises Cano Castillo (IIE)
Segundo Suplente: M en C Alejandro García Hinojosa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS FÍSICAS, UNAM
LABORATORIO DE MATERIALES, CUERNAVACA
MORELOS.

ASESOR



M. en I. Bernardo Campillo Illanes

SUSTENTANTE



I.M Jesús Mario Colín de la Cruz



AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a Dios por la oportunidad que me ha dado de llegar hasta este nivel.

Mamá, Papá, gracias por apoyarme en todo lo que hago y por haberme dado esta formación.

A mi esposa Centy a quien ACTMA, gracias chaparrita por tu apoyo, comprensión y ayuda para la realización de esta tesis.

A mi abuelita Boni, mi tía la maestra Anita, a mi tío José, a todos ustedes por alentarme y por haber fomentado en mí el estudio.

A mi hermanos Carlitos, Cynthia, Irlanda y a mi pequeño sobrino José Carlos con todo mi cariño.

A mis suegros y cuñados por su apoyo durante la elaboración de esta tesis, y a ti Xóchitl que te sirva de ejemplo, a ver si así ya te pones a estudiar.

A mis asesor el M. en I. Bernardo Campillo Illanes, al Dr. Julio Juárez, Dr. Carlos González Rivera, M. En C. Alejandro García Hinojosa, Dr. Ramiro Pérez Campos, por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al equipo de materiales que labora en el Centro de Ciencias Físicas, Dr. José Luis Albarrán, M. En C. Osvaldo Cedillo, Ing. René Guardián, Ing. Arturo Molina, M. En C. Andrés Aguilar Negrete y demás personal, por su valiosa cooperación en la parte experimental de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico proporcionado para la realización de éste trabajo.



INDICE

| | Pág. |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Introducción | 4 |
| Objetivos | 6 |
| Capítulo 1. | |
| 1. Revisión bibliográfica | |
| 1.1 Principios termodinámicos de la solidificación | 7 |
| 1.2 Nucleación homogénea | 8 |
| 1.3 Nucleación heterogénea | 12 |
| 1.4 Crecimiento | 15 |
| 1.5 Aspectos Generales de la Solidificación | 18 |
| 1.6 Solidificación Rápida | 24 |
| 1.7 Solidificación normal vs solidificación rápida | 25 |
| 1.8 Técnicas de solidificación rápida | 27 |
| 1.9 Compuestos intermetálicos | 31 |
| 1.10 Aspectos generales y aplicación de algunos compuestos intermetálicos | 33 |
| Capítulo 2. | |
| 2. Procedimiento experimental | |
| 2.1 Fabricación del compuesto intermetálico | 34 |
| 2.2 Fabricación de los listones (proceso de solidificación rápida) | 35 |
| 2.3 Tratamiento térmico | 35 |
| 2.4 Metalografía | 36 |

Capítulo 3.

3. Resultados y discusión

3.1. Aleación "madre"

3.1.1 Microestructura 47

3.1.2 Microanálisis puntual y de barrido en línea 49

3.1.3 Dureza Rockwell y microdureza Vickers 50

3.2 Aleación con solidificación rápida

3.2.1 Microestructura 50

3.2.2 Tratamiento térmico 53

3.2.3 Microanálisis puntual y de barrido en línea 55

3.2.4 Dureza Rockwell y microdureza Vickers 60

3.2.5 Caracterización mediante las técnicas de difracción de rayos x
y microscopía electrónica de transmisión (TEM). 62

Capítulo 4

Coclusiones 66

Referencias 68

INTRODUCCION

El continuo avance tecnológico, así como el desarrollo de equipos cada vez más eficientes y sofisticados, cuyas condiciones de servicio son muy severas (elevada temperatura, ambientes corrosivos u oxidantes, abrasión, etc.), hace necesaria la investigación y desarrollo de nuevos materiales paralelamente a los ya existentes.

Un caso particular dentro de la investigación de materiales, son los compuestos intermetálicos, los cuales son conceptualmente, materiales aleados que presentan características y/o propiedades que los hacen comportarse como un metal puro.

El estudio de los compuestos intermetálicos, sin duda alguna, ha dado lugar al descubrimiento de propiedades tanto mecánicas como químicas entre otras, que son muy atractivas aplicadas a la industria metalúrgica, así como a la metalmecánica y de construcción de piezas. Muchos de los compuestos intermetálicos ofrecen a un menor costo características y/o propiedades que no tienen los metales puros ni algunas aleaciones.

Estos materiales llamados comunmente compuestos intermetálicos, en su mayoría poseen un fuerte ordenamiento y exhiben propiedades excelentes tales como resistencia a la corrosión, oxidación, gran resistencia a esfuerzos mecánicos a temperaturas elevadas, módulo elástico grande, además de que algunos poseen también baja densidad.

La exhibición de estas características los hace potencialmente útiles para aplicaciones estructurales; sin embargo, la mayoría de los compuestos intermetálicos en su forma policristalina presentan excesiva fragilidad y dureza además de baja ductilidad a temperatura ambiente. A pesar de esto, y con el propósito de mejorar la tenacidad y ductilidad de estos materiales a temperatura ambiente, se han desarrollado y experimentado diversas técnicas de procesamiento entre las que figuran la introducción de micro y macroaleantes, el control microestructural a través de su procesamiento y el reforzamiento con fibras.

Recientemente, otros estudios, han demostrado que mediante algunos procedimientos y/o procesos como son las técnicas de solidificación rápida, los tratamientos térmicos y las adiciones de elementos aleantes, estas características indeseables, pueden ser considerablemente reducidas y en algunos casos eliminadas.

Existe una gran variedad de compuestos intermetálicos binarios que han sido ampliamente estudiados debido a las características que presentan, tal es el caso de los intermetálicos de AlNi y de AlCu. Por otra parte, los compuestos intermetálicos ternarios han sido poco estudiados debido a su complejidad, consecuentemente, existe poca información al respecto.

Hace poco tiempo se inició un proyecto que contempla principalmente la ductilización del intermetálico $(\text{Cu,Ni})_2\text{Al}_9$, el cual tiene un potencial para ser utilizado como un material estructural. Este intermetálico, a diferencia de los tradicionales TiAl, Ti_3Al , NiAl, Ni_3Al , FeAl y Fe_3Al , es un compuesto ternario que ha sido poco estudiado, causa por la cual, existe muy poca información. Esta es la razón principal por la que la meta del presente trabajo es la generación de información mediante el estudio y caracterización de la aleación intermetálica ternaria de $(\text{Cu,Ni})_2\text{Al}_9$, antes y después de ser solidificada rápidamente mediante la técnica de bloque frío

· melt spinning. En el presente trabajo, el intermetálico antes mencionado fue solidificado rápidamente y posteriormente tratado térmicamente a temperatura variable y tiempo constante. Se encontró que tanto la aleación "madre" o de origen, así como la solidificada rápidamente presentan una estructura del tipo dendrítica además de una segunda fase en el líquido interdendrítico. Esta estructura dendrítica se rompe y da lugar a la formación y crecimiento de granos cuando se sobrepasan los 800°C.

Los listones tratados térmicamente presentaron también variaciones de concentración elemental en el interior de las dendritas del mismo modo que variaciones de microdureza en función de la temperatura de tratamiento.

OBJETIVOS

- Implementar una metodología experimental que permita la obtención de información tanto cualitativa como cuantitativa de los efectos que tiene la solidificación normal, la solidificación rápida y el tratamiento térmico sobre una aleación ternaria de CuNiAl.

- Comparar y discutir las tendencias observadas con la aplicación de la solidificación normal, la solidificación rápida y el efecto del tratamiento térmico sobre la aleación.

- Generar información suficiente acerca del comportamiento térmico de la aleación.

- Determinar la posible ductilización de la aleación.

Capítulo 1. Revisión bibliográfica

1.1 Principios termodinámicos de la solidificación.

Durante el procesamiento de todo metal existen siempre cambios de fase siendo el cambio de fase de líquido a sólido una etapa ineludible. A grandes rasgos, la transformación de líquido a sólido en un metal se describe como el desarrollo de tres etapas, a saber:

1. Enfriamiento del metal en estado líquido
2. Solidificación
3. Enfriamiento del metal en estado sólido.

En el proceso de la solidificación, los átomos y las moléculas de la fase en estado líquido pasan a formar parte de una fase en estado sólido (cristal). Es conveniente dividir el proceso de la solidificación en dos etapas: la nucleación, que consiste en la formación de las partículas más pequeñas de la nueva fase que son estables, y el crecimiento, que es el aumento de tamaño de los núcleos.

En el proceso de la solidificación intervienen diversos factores siendo el más importante la temperatura de solidificación. Cuando se alcanza esta temperatura, la energía libre tanto de la fase líquida como de la fase sólida son iguales. Es importante mencionar que la temperatura de solidificación es característica del material que está solidificando y de la presión a la que dicho material esté sujeto, además de que es función tanto del líquido como del sólido, es decir, dependiendo de la temperatura a la cual solidifique un material, éste presentará un determinado tipo de estructura cristalina. Tal es el caso del azufre que, cuando es solidificado a 114 °C presenta una estructura monoclinica, y romboedra cuando es solidificado a 119 °C.

Los átomos en el estado líquido, tienen mayor energía que en el estado sólido a temperaturas inferiores a la de fusión. Al pasar del estado líquido al estado sólido, ceden esta energía en exceso, en forma de calor estableciéndose que durante el cambio de fase tiene lugar el desarrollo y flujo de un calor denominado calor latente de solidificación. Termodinámicamente hablando, existe una estrecha relación entre el calor latente y la temperatura de solidificación, y para que la solidificación progrese, se debe extraer ese calor del sistema. Es importante mencionar que la velocidad de solidificación está determinada por la velocidad de extracción de calor del sistema. La extracción de calor del sistema, cambia la energía de las fases sólida y líquida en dos formas:

1. Existe un decremento en la entalpía del líquido o del sólido debido al enfriamiento.
2. Existe un decremento en la entalpía del sistema debido a la transformación de líquido a sólido, el cual se conoce como calor latente de fusión ⁽⁵⁰⁾

Cuando se alcanza la temperatura de solidificación, las energías libres de Gibbs tanto de la fase líquida (G_L) como de la fase sólida (G_S), se igualan y por lo tanto existe un equilibrio tal que:

$$G_L = G_S \text{ --- --- --- (1)}$$

Matemáticamente, la energía libre de Gibbs (G), se define como:

$$G = H - TS \quad (2)$$

en donde:

H=Entalpía o calor latente

S=entropía o medida del desorden de la fase.

T=Temperatura absoluta

Sustituyendo la ecuación 2 en la 1 para el líquido y el sólido, se llega a la expresión 3.

$$H_L - T_A S_L = H_S - T_A S_S \quad (3)$$

El calor latente L desarrollado durante el cambio de fase, es la diferencia de entalpías entre el líquido y el sólido. Partiendo de este razonamiento se puede manipular todavía más la ecuación 3 para llegar finalmente a las expresiones 4 y 5

$$L = T_A (S_L - S_S) = T_A \Delta S \quad (4)$$

$$\Delta S = \frac{L}{T_A} \quad (5)$$

La expresión 5 se utiliza para calcular el cambio de orden o de entropía durante la solidificación.

1.2 Nucleación Homogénea

Todas las transformaciones de fase están acompañadas por un cambio o rearrreglo en la estructura atómica del material. Además de este cambio de estructura, una transformación de fase también puede producir un cambio de composición. Una transformación de fase como es el caso de la solidificación, no sucede espontáneamente cuando se alcanza la temperatura de solidificación. Lo que en realidad sucede es que pequeñas partículas de material sólido se forman en diversas partes dentro de la sustancia líquida. Estas nuevas partículas, posteriormente a su formación, crecen consumiendo el líquido hasta que la solidificación se completa. Esencialmente, todas las transformaciones de fase ocurren mediante la nucleación y crecimiento de núcleos.

La solidificación de un metal se lleva a cabo en 2 etapas las cuales son la nucleación y el crecimiento. Los procesos de la nucleación juegan un papel importante en la solidificación de lingotes ya que controlan en gran medida el tipo de estructura inicial y la distribución espacial de las fases producidas. Durante muchos procesos de solidificación, el número de eventos de nucleación crítica es bastante pequeño y ocurren tan rápidamente que no es posible su precisa observación con métodos directos. No obstante, los efectos de la nucleación en la microestructura, ejercen una fuerte influencia sobre el tamaño de grano y la morfología así como la homogeneidad composicional. La microestructura final es también modificada por el crecimiento del cristal, por el flujo del fluido y por procesos de crecimiento estructural o de formación de la microestructura, que son importantes en estados posteriores de la solidificación del lingote.

Cuando una nueva fase nuclea, ésta puede formarse mediante un agrupamiento de átomos de la misma sustancia que el líquido, caso en el cual se le denomina nucleación homogénea. Este tipo de nucleación que ocurre en el seno del líquido es un caso simple que sirve para comprender el problema de la solidificación. La nucleación homogénea, sólo se produce bajo condiciones muy controladas de laboratorio.

Generalmente, durante el proceso de la solidificación se considera el desplazamiento de una interfase, tal desplazamiento corresponde al crecimiento de los núcleos. La formación de esta interfase es una consecuencia del proceso de nucleación y ocurre cuando, dentro del líquido, se agrupa un número suficiente de átomos para formar una pequeña partícula sólida (nucleación homogénea), la cual, por facilidad de cálculo se considera de forma esférica. Al formarse esta partícula se origina también la interfase antes mencionada, y que separa al sólido del líquido. Por lo tanto se observa un incremento en la energía libre del líquido. Puesto que habrá una energía libre positiva asociada a la formación del área superficial del núcleo, ésta energía de superficie actuará como una barrera para la formación de pequeños núcleos.

Termodinámicamente se considera que, cuando el sistema alcanza y mantiene la temperatura de solidificación T_E , el metal sólido puede mantenerse en equilibrio con el metal líquido. A esta temperatura las energías libres de las dos fases son iguales (figura 1.2.1). Sin embargo, en la mayoría de los procesos de colada, el equilibrio total global asociado con una composición uniforme de la fase no ocurre a través del lingote. A pesar de esto, frecuentemente es válido asumir que las composiciones líquida y sólida en el frente de solidificación a una temperatura dada, están determinadas por las composiciones liquidus y solidus determinadas en el diagrama de fases mediante las líneas de coexistencia. Este concepto es llamado equilibrio local interfacial, y ha sido aplicado exitosamente a la descripción de procesos de colada en los cuales la velocidad de difusión, particularmente en el sólido, es bastante lenta para alcanzar una composición uniforme de la fase.

Cuando un grupo de átomos se reúne para formar un embrión o núcleo potencial (nucleación), se forma entonces una superficie, la cuál produce una energía libre positiva. Si la energía libre total disminuye, el núcleo puede prevalecer. Por ejemplo, si se supone que el metal líquido en un recipiente está subenfriado a una temperatura T_1 (ver figura 1.2.1) y si una pequeña partícula sólida forma el embrión o núcleo, habrá una disminución en la cantidad de energía libre por unidad de volumen desde G_1 hasta G_2 . Esta parte del cambio de energía libre ΔG_V para una esfera, está dada por la ecuación 10:

$$\Delta G_V = \frac{4 \pi r^3 (G_1 - G_2)}{3} \quad (10)$$

en donde (r) es el radio de la partícula formada ; G_1 es la energía libre por unidad de volumen del líquido; y G_2 es la energía libre por unidad de volumen del sólido (ver fig. 1.2.1). Se tiene entonces que el cambio de energía libre volumétrica en la transformación líquido-sólido es:

$$G_1 - G_2 = G_L - G_S = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S) = L - T\Delta S_{fusión} \quad (11)$$

Cuando T es la temperatura de transición de fase T_E , el cambio de entropía es:

$$\Delta S_{fusión} = \frac{L}{T_E} \quad (12)$$

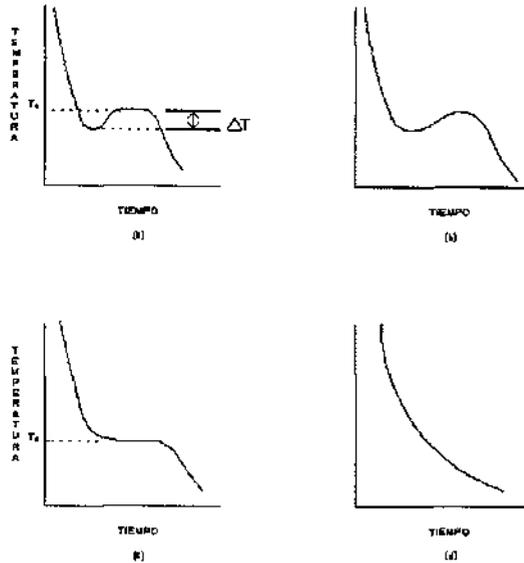


FIGURA 1.2.1 Diagrama de temperatura vs energía libre para un metal puro⁽³⁾.

de donde T_E es la temperatura termodinámica de solidificación por la esfera de radio r y el cambio de energía libre volumétrica es:

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 (G_L - G_S) = - \frac{L}{T_E} \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta T \text{ --- (13)}$$

en donde ΔT es el subenfriamiento.

Es importante hacer notar que el cambio en energía libre volumétrica es negativo y disminuye durante el proceso de solidificación.

Una vez formada una partícula sólida, se establece la interfase sólido-líquido; esta interfase tiene asociada una energía libre superficial y el cambio de energía libre del sistema se debe a la presencia de esta interfase; esta energía libre se designa como ΔG_S . Para una esfera con radio r , ΔG_S es igual a $4\pi r^2 \gamma$, donde γ es la energía libre específica por unidad de área o de superficie.

El cambio total producido en la energía libre al formarse el sólido, es la suma de la disminución de la energía libre volumétrica más el aumento en la energía libre superficial. Matemáticamente, se puede expresar lo anterior como la suma de dos términos de la forma siguiente:

$$\Delta G_T = \Delta G_V + \Delta G_S \text{ --- (14)}$$

o

$$\Delta G_T = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{L \Delta T}{T_E} + 4 \pi r^2 \gamma \text{ --- (15)}$$

o

$$\Delta G_T = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma \text{ --- (16)}$$

Ambos términos, lo mismo que el cambio total de la energía libre ΔG_T , se muestran en la figura 1.2.2 como la función del radio r de la partícula.

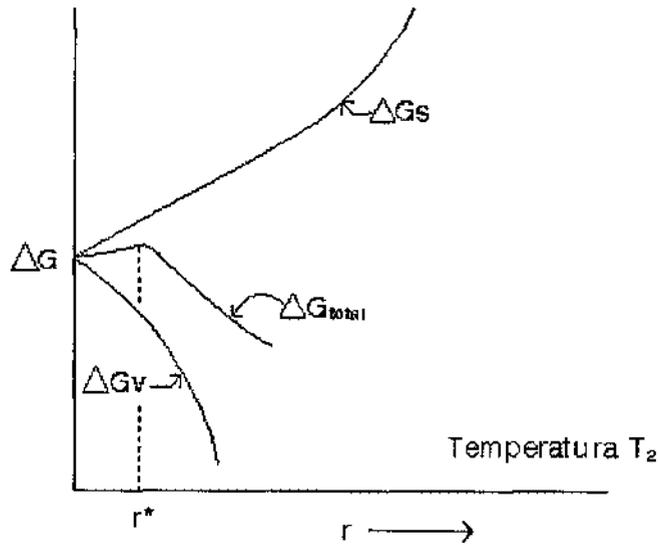


FIGURA 1.2.2 Variaciones de ΔG como función del radio de la partícula a la temperatura $T_1^{(3)}$

El análisis de la gráfica de la figura 1.2.2 muestra que para todos los valores de $r > r^*$ el cambio en la energía libre total es negativo, esto es, arriba de r^* el crecimiento de un núcleo disminuye la energía libre. En este punto, la derivada de ΔG_{Max} con respecto al radio de la partícula es cero, y por lo tanto, el radio crítico necesario para iniciar la nucleación es:

$$\Delta G_{Max} = -\frac{4}{3}\pi r^{*3} \frac{L \Delta T}{T_E} + 4\pi r^{*2} \gamma \quad (17)$$

$$r^* = \frac{-2\gamma T_E}{L \Delta T} \quad (18)$$

en donde: γ = energía libre específica por unidad de superficie

Un resultado similar se obtiene derivando la ecuación 16 pero en términos energía libre (ecuación 19).

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (19)$$

Si la partícula que se forma tiene un radio r mayor que el radio crítico r^* necesario para la nucleación, entonces eso tiende a disminuir ΔG_T con un consecuente aumento en r . Se deduce entonces que cualquier partícula mayor que r^* será un núcleo para crecimiento y cualquier partícula menor que r^* tenderá a desaparecer (ver figura 1.2.2). Por otro lado, un análisis de la ecuación 18 indica que el radio crítico r^* necesario para la nucleación está en proporción inversa a la cantidad de subenfriamiento estableciéndose que mientras mayor sea el subenfriamiento obtenido, el radio crítico necesario para la nucleación será menor.

1.3 Nucleación Heterogénea

En condiciones ordinarias, los núcleos se forman en las paredes del recipiente en el que está contenido el líquido, o sobre partículas extrañas (impurezas) en el seno del metal fundido. Esto disminuye el grado de sobreenfriamiento necesario para formar los núcleos. Este tipo de nucleación se llama heterogénea.

Ocurre nucleación heterogénea cuando los núcleos se forman en:

- ◆ Las paredes del molde
- ◆ Inclusiones (flotando)
- ◆ Óxidos del metal
- ◆ Superficies sólidas

Debe quedar claro que la razón de que no ocurra la nucleación inmediata al alcanzar la temperatura de transformación, es la barrera presentada por los requerimientos de energía libre superficial del núcleo. Consecuentemente, los sistemas en proceso de transformación de fase intentan reducir esta barrera de energía libre superficial, mediante la nucleación sobre una interface preexistente. En esta manera, la interface preexistente es "eliminada" y consecuentemente el cambio neto en la energía libre superficial puede de alguna manera ser reducido.

Considerese la formación de una nueva fase, β , fuera de una fase "madre", α , en la pared del molde o contenedor. La figura 1.3.1(a) muestra la nueva fase β formándose como un casco esférico sobre el substrato, esto es, la fase β es una porción de la esfera de radio $r_{\alpha\beta}$. Una vista superior de la figura 1.3.1(a) mostraría la fase β como un círculo con un radio proyectado R . El cambio en la energía libre superficial producido por la formación de esta fase β se representa por la ecuación 20:

$$\Delta G_s = [A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + A_{\beta w} \gamma_{\beta w}] - A_{\beta w} \gamma_{\alpha w} \quad \text{--- (20)}$$

en donde $A_{\alpha\beta}$ es el área de la interface α - β y $A_{\beta w}$ es el área de la interface β - w .

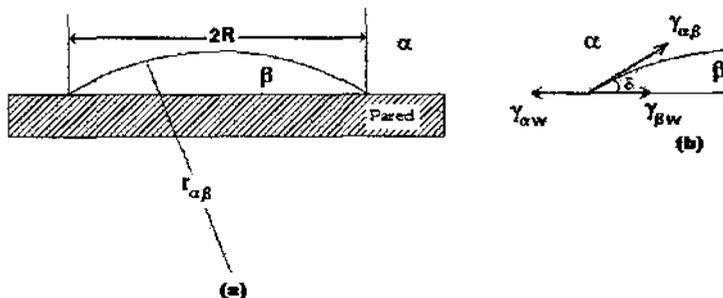


Figura 1.3.1 (a) Geometría de un casco esférico. (b) Diagrama de tensión superficial en filo del casco⁽⁴²⁾.

Un balance de fuerzas de tensión superficial en el punto de intersección de las tres fases (fillo) mostrado en la figura 1.3.1(b) dará como resultado la ecuación 21:

$$\gamma_{\alpha w} = \gamma_{\beta w} + \gamma_{\alpha\beta} \cos \theta \quad \text{--- (21)}$$

Haciendo $S = \cos \delta$ y recordando que $A_{\beta w} = \pi R^2$, obtenemos mediante la combinación de las ecuaciones 20 y 21,

$$\Delta G_s = A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} - \pi R^2 (\gamma_{\alpha\beta} \cdot S) \text{ --- (22)}$$

La expresión para el cambio total de energía libre en la formación del núcleo con forma de casco esférico es escrita como:

$$\Delta G_T = \Delta G_v + \Delta G_s = V_\beta \Delta G_v + (A_{\alpha\beta} - \pi R^2 S) \gamma_{\alpha\beta} \text{ --- (23)}$$

En donde:

$$V_\beta = \pi r_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{2 - 3S + S^3}{3} \right]$$

$$A_{\alpha\beta} = 2 \pi r_{\alpha\beta}^2 [1 - S]$$

$$R = r_{\alpha\beta} \text{ Sen } \delta$$

Sustituyendo estos términos en la ecuación 23, se obtiene la ecuación 24:

$$\Delta G_T = \pi r_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{2 - 3S + S^3}{3} \right] \Delta G_v + [2\pi r_{\alpha\beta}^2 (1 - S) - \pi r_{\alpha\beta}^2 (\text{sen}^2 \delta) S] \gamma_{\alpha\beta} \text{ --- (24)}$$

Reconociendo que $\text{sen}^2 \delta$ es $1 - S^2$, se obtiene por álgebra:

$$\Delta G_T = \left[\frac{4}{3} \pi r_{\alpha\beta}^3 \Delta G_v + 4\pi r_{\alpha\beta}^2 \gamma_{\alpha\beta} \right] \left[\frac{2 - 3S + S^3}{4} \right] \text{ --- (25)}$$

Comparando este resultado con la ecuación 16, se observa que la única diferencia es el término en el corchete de la derecha. Para obtener el valor crítico para $r_{\alpha\beta}^*$ derivamos la expresión 25 y el resultado obtenido es similar al de la ecuación 19.

$$r_{\alpha\beta}^* = - \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v} \text{ --- (26)}$$

Comparando este resultado con el de la ecuación 19, se observa que el radio de curvatura del casco esférico es idéntico al radio de la esfera que podría obtenerse en la nucleación homogénea. Consecuentemente comparando las ecuaciones 16 y 25, es aparente que la ΔG^* para nucleación heterogénea será idéntica a la de nucleación homogénea excepto por el término entre corchetes y que involucra a S en la ecuación 27.

$$\Delta G^*(het) = \Delta G^*(hom) \left[\frac{2 - 3S + S^3}{4} \right] \text{ --- (27)}$$

El término entre corchetes varía desde 0 a 1 tanto como el ángulo dihedral del la figura 1.2.3(b) varía desde 0 a 180°. Por lo tanto, $\Delta G^*(het) < \Delta G^*(hom)$, lo cual es indicador de que se requiere menos energía para la nucleación heterogénea y por lo tanto, ésta debe ocurrir más fácilmente. Esta misma observación se puede hacer, notando que

$$R^* = - \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_v} \text{ Sen } \delta = r_{\alpha\beta}^* \text{ Sen } \delta \text{ --- (28)}$$

Si el valor de δ decrece el valor de R^* también decrece, lo cual indica que el volumen del núcleo heterogéneo tendrá que ser más pequeño y, por lo tanto requerirá solamente de algunos átomos para su formación. Cuando $\delta=0$ el volumen se hace cero, por lo que uno puede esperar nucleación sin que se requiera subenfriamiento.

Si un metal solidifica con sustancias extrañas, ya sean éstas impurezas insolubles o procedentes del recipiente, es esencial que la superficie del substrato (capa inferior) sea bañada por el metal líquido. Satisfecha esta condición, el siguiente paso en la nucleación heterogénea es procurar que el líquido solidifique fácilmente en el substrato. Por esta razón, el ángulo de contacto δ entre el substrato y el metal sólido que está siendo depositado (fig.1.3.1), completa el ciclo de un importante concepto teórico de la nucleación, a pesar de que dicha teoría no sea usada ampliamente en la práctica.

Cuando el ángulo de contacto δ es más pequeño, la masa entre el sólido y el substrato tiene una energía superficial baja. Bajo estas condiciones los átomos en el metal líquido, forman fácilmente sobre la superficie del substrato con el metal sólido el embrión. Si δ está a 180° , el metal líquido no solidificará fácilmente sobre el substrato, puesto que la energía interfacial del metal sólido del substrato es alta. La efectividad de cualquier partícula como la nucleación catalítica, es función del ángulo de contacto determinado por factores tales como el espacio en un enrejado de dos estructuras –substrato y metal sólido- y de la naturaleza química de la superficie del mismo. Cuando el ángulo de contacto es chico, la nucleación ocurrirá a una baja cantidad de subenfriamiento; si el ángulo de contacto es grande, una cantidad de igual proporción de subenfriamiento será necesaria.

La consideración de la nucleación y el nivel de subenfriamiento del líquido introduce un tipo de "desviación" de el equilibrio total, que es conocido como equilibrio metaestable. Cuando se alcanza el equilibrio total, la termodinámica predice que no es posible la solidificación. Sólo cuando existe una desviación del equilibrio total líquido-sólido será posible la solidificación. Para que ocurra la solidificación, esta desviación debe inducir al líquido a un estado de subenfriamiento en el cual éste es metaestable debido a la ausencia de una o más fases sólidas estables. El cambio de un estado estable a uno metaestable ocurre en una manera continua sin un cambio abrupto en las propiedades físicas, tales como volumen molar o capacidad calorífica.

Lo anterior induce a concluir que: la nucleación es termodinámicamente posible sólo a temperaturas por debajo de alguna temperatura de equilibrio T_E ; y, que la nucleación se produce frecuentemente sobre una sustancia extraña como es el caso de la colada en moldes en donde la nucleación ocurre en las paredes del mismo, más que directamente dentro de la fase inicial. Dicho de otra forma, la nucleación es, con frecuencia, heterogénea en vez de homogénea. La importancia práctica de este último factor puede juzgarse teniendo en cuenta el hecho de que los metales puros solidifican solamente unos pocos grados por debajo de sus puntos de fusión, mientras que la nucleación homogénea requeriría, aproximadamente, un centenar de grados de subenfriamiento.

Es importante considerar el nivel de subenfriamiento del metal líquido que se da en el comienzo de la solidificación, en el desarrollo de un entendimiento de la variedad de

modificaciones estructurales y prácticas de refinamiento de grano, las cuales son comunes en las aleaciones de colada y es la base de las técnicas de solidificación más recientes, tales como los métodos de solidificación rápida.

1.4 Crecimiento

Después de la nucleación, principia el crecimiento del cristal quedando su desarrollo condicionado particularmente al subenfriamiento.

Para conservar en forma estable la interfase sólido/líquido, es necesario que la parte sólida se enfríe tanto como la parte líquida, asumiendo que el flujo de calor sea del líquido al sólido, para que de este modo, el calor que se agrega al líquido, sea en igual cantidad al obtenido del sólido, es decir, que el calor que fluye por el líquido es igual al que circula por el sólido. La figura 1.4.1 muestra esquemáticamente lo anterior.

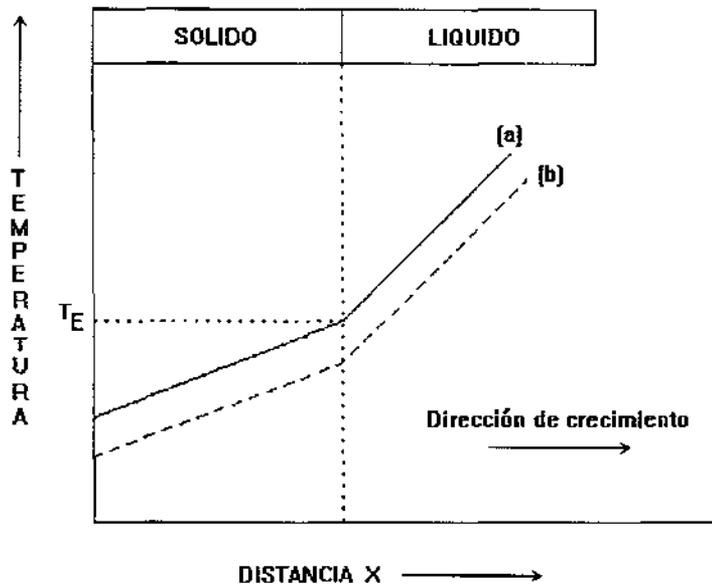


FIGURA 1.4.1 Distribución de la temperatura en el crecimiento de un cristal. a) interface estacionaria; b) avance de la interface.^(4.)

La curva (a) es la interfase S/L (Sólido/Líquido), la cual permanece estacionaria, es decir, sin avanzar, mientras que la temperatura de solidificación T_E mantiene el equilibrio entre el líquido y el sólido. En la interfase estacionaria, ocurre que los átomos se desprenden y se juntan al sólido de manera continua a razones numéricas diferentes, hasta que se alcanza la temperatura de solidificación en la que ambas corrientes se igualan.

A medida que crece el cristal, más átomos se incorporan al mismo siendo estos en mayor cantidad que los que se separan de él. Cuando esto ocurre, la temperatura en la interfase es ligeramente menor que la temperatura de solidificación T_E , prueba indudable del subenfriamiento con lo cual la interfase avanza.

El crecimiento del cristal puede llevarse a cabo con un gradiente de temperatura positivo y/o con un gradiente de temperatura negativo.

1. Crecimiento con gradiente de temperatura positivo en el líquido.

Si se mantiene la temperatura en el metal, la interfase S/L permanecerá estacionaria; por otra parte, si existe algo de subenfriamiento, la interfase puede avanzar (ver figura 1.3.1(b)). Si el movimiento de la interfase se mantiene constante, ésto es indicador de que el calor tomado del metal sólido es igual al calor que se está suministrando al líquido, además del calor latente de fusión. Esto conduce a deducir que la razón de pérdida de calor a través del sólido, controla la velocidad de avance de la interfase.

Experimentalmente, se ha demostrado que la estructura de la interfase S/L, depende de las condiciones de solidificación. La estructura resultante al solidificar un metal puro con gradiente de temperatura positivo en el líquido, no muestra ninguna forma específica de crecimiento, pero es plana. En algunos casos, se llega a apreciar una estructura de macromosaico llamada estriada, en cristales simples. Esta estructura es una formación de barritas de corte seccional hexagonal o cuadrada de aprox. 1 mm^2 (fig. 1.4.2)

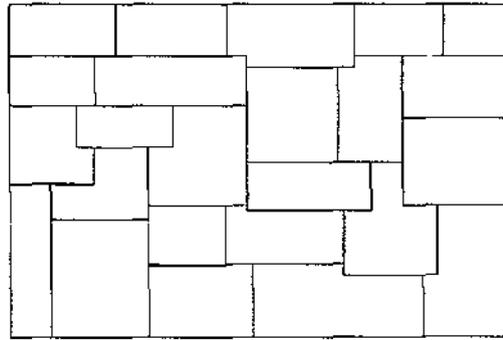


FIGURA 1.4.2 Corte transversal esquemático de un ejemplar estriado.⁽⁴⁾

2. Crecimiento con gradiente de temperatura negativo en el líquido.

Si la temperatura del líquido comienza a disminuir, esto es, que el gradiente de temperatura es negativo, el líquido delante de la interfase, térmicamente hablando, está subenfriado, es decir, su temperatura es menor que la temperatura de solidificación (figura 1.4.3).

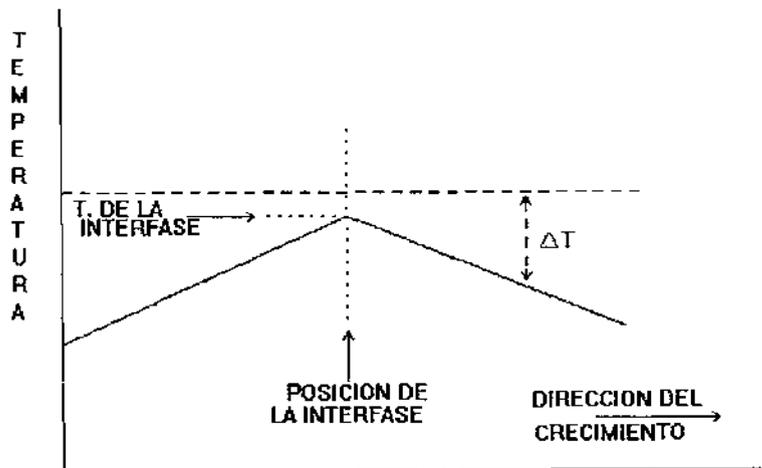


FIGURA 1.4.3 Crecimiento con gradiente de temperatura negativo en el líquido.⁽⁴⁾

Cuando por alguna causa se forma una saliente o protuberancia delante de la interfase, la punta de dicha saliente queda en una zona cuya temperatura es aún menor que la temperatura del resto de la interfase y tendrá una tendencia a crecer dentro del metal líquido.

Al ocurrir esto, tiene lugar una pequeña solidificación con lo cuál se desarrolla un calor latente, mismo que es destinado a disminuir el subenfriamiento térmico en la interfase principal inmediata a la proyección. La saliente se convertirá en espiga, mientras que la velocidad de crecimiento de la interfase principal, se retrasará un poco. En casos análogos se formarán ramales de la espiga, los cuales servirán de pie o sostén para posteriores ramales. Estas espigas y los ramales subsecuentes crecen en direcciones cristalográficas definidas.

La estructura de los ramales se llama dendrita y se muestra en la figura 1.4.4. Aún cuando el flujo de calor es igual en los cristales, la dirección de las dendritas es diferente. En cada caso, una dendrita sigue la dirección [100] que es la dirección de los fillos del cubo.

En los metales con estructura cúbica de caras centradas, se sabe que el eje de las dendritas tiene la dirección de las orillas del cubo. El eje observado en la dendrita, puede ser el resultado de la preferencia para un crecimiento en estos cuatro planos.

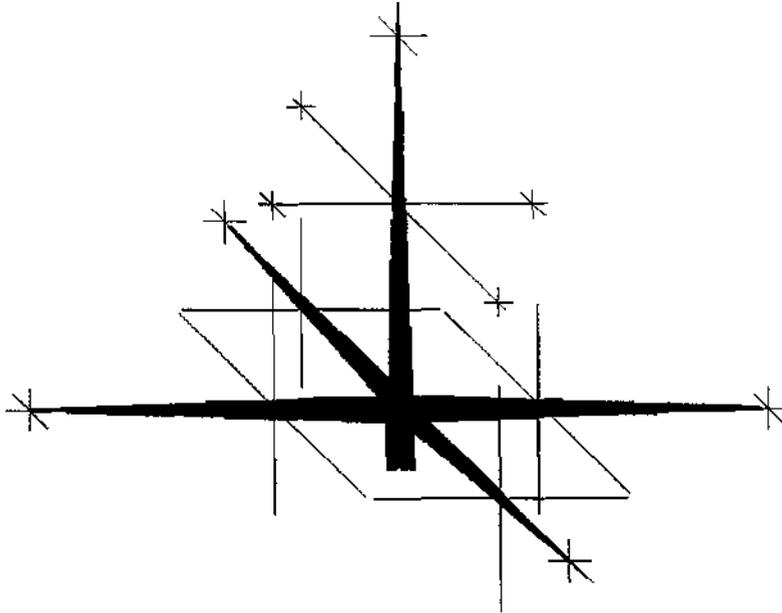


FIGURA 1.5.4 Esquema representativo de una dendrita. (4)

La naturaleza del crecimiento dendrítico es anisotrópica y es esta la responsable de las complicadas morfologías que pueden ocurrir durante la solidificación. Anteriormente se consideraba al crecimiento dendrítico como la única morfología de solidificación. Posteriormente, se comprobó que los brazos de las dendritas estaban asociados a ciertas orientaciones cristalográficas. La dirección preferencial de crecimiento de los brazos dendríticos se da en los siguientes sistemas cristalográficos:

BCC – Cúbico centrado en el cuerpo, $\langle 100 \rangle$

FCC – Cúbico centrado en las caras, $\langle 100 \rangle$

HCP – Hexagonal empaquetado, $\langle 1010 \rangle$

BCT – Tetragonal centrado en el cuerpo, $\langle 110 \rangle$

La causa principal del crecimiento dendrítico radica en el subenfriamiento del sistema. Este a su vez depende de otras variables; por ejemplo, en sistemas monofásicos el subenfriamiento es función únicamente de la temperatura. Por otro lado, en sistemas bifásicos o de dos componentes o más, el subenfriamiento es función de la temperatura y de la composición del sistema de aleación.

Analizando lo anteriormente escrito, se llega a la conclusión de que el perfil o la figura de la interfase sólido-líquido, depende de la distribución de la temperatura durante la solidificación. Cuando el gradiente de temperatura en el líquido es positivo y el flujo de calor se da en una sola dirección, la interfase es plana. Dicho de otra manera, en un metal puro solidificando hacia el interior de la pared del molde, los granos columnares poseen una interfase esencialmente plana y crecen en dirección opuesta a la del flujo de calor. En términos de transferencia de calor, un frente plano de solidificación requiere un alto gradiente de temperatura⁽⁴⁷⁾.

Por otra parte, cuando el gradiente de temperatura en el líquido es negativo, el subenfriamiento puede ser lo suficientemente grande para producir dendritas, las cuales a su vez dan origen a orientaciones preferenciales en ejemplares cristalinos. En esta zona de cristales dendríticos, éstos crecen radialmente en la misma dirección que el flujo de calor.

Cuando se hallan presentes elementos aleantes o impurezas, la morfología de los cristales columnares es generalmente dendrítica. La morfología equiaxiada en las aleaciones es idéntica a la de los metales puros aunque pudiera existir una pequeña diferencia en la escala relativa de las dendritas. Esto es debido a que el crecimiento en los metales puros es controlado por el flujo de calor, mientras que el crecimiento en las aleaciones es controlado principalmente por la difusión del soluto. Es importante hacer notar que de lo anterior se desprende que en el modo de crecimiento columnar la parte más caliente del sistema es el líquido, mientras que en la solidificación equiaxiada los cristales son la parte más caliente.

1.5 Aspectos Generales de la Solidificación

El caso más simple es la solidificación de un metal puro. Cuando un metal líquido se introduce en un molde metálico frío, el líquido que se encuentra cerca de la superficie del molde, se enfría rápidamente por debajo de la temperatura de fusión de equilibrio T_E y se forman los núcleos estables tanto en la pared del molde como en el líquido cercano a la misma. Estos núcleos crecen rápidamente formando granos de forma aproximadamente esférica, liberando el elevado calor latente de fusión. Este calor, más el sobrecalentamiento del líquido, debe disiparse a través de la pared del molde y de la capa de metal solidificado. Como consecuencia de esto, la velocidad de crecimiento de los cristales se ve pronto limitada más por la velocidad de eliminación del calor que por la de crecimiento siendo esta última extremadamente grande. En la figura 1.5.1 se muestra la distribución de la temperatura durante esta etapa de la solidificación del metal.

El escaso subenfriamiento que se produce delante del frente de crecimiento no basta para la nucleación de nuevos granos, y muchos de los que se encuentran en la zona subenfriada dejarán crecer a los de orientación más favorable. Estos dos factores producen una estructura

del tipo columnar. Los granos columnares tienden a adoptar una dirección cristalina característica como ejes y avanzan uniformemente hacia el interior del líquido. En los metales puros, el tipo de solidificación descrito (columnar), continua hasta alcanzar el centro del molde.

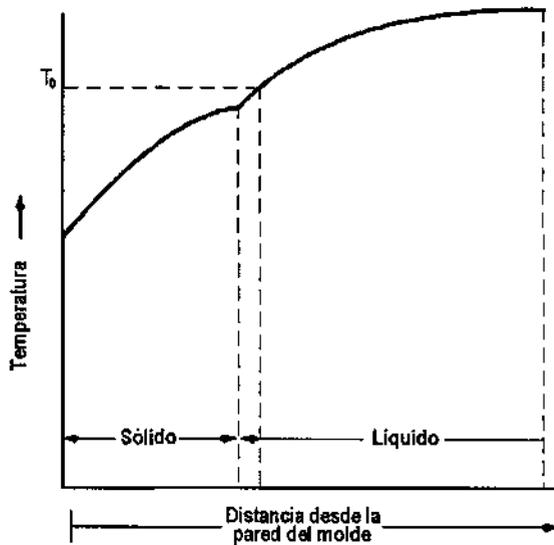


Figura 1.5.1 Distribución de la temperatura de un metal solidificándose dentro de un molde metálico⁽⁴⁸⁾.

Aun cuando la distribución de la temperatura es similar a la de los metales puros, durante la solidificación de muchas aleaciones se produce un tipo de subenfriamiento completamente diferente. La causa adicional de subenfriamiento en este caso es la expulsión de los solutos por el sólido y el consiguiente enriquecimiento en ellos del líquido cercano a la interfaz de crecimiento; y el líquido enriquecido tiene entonces una temperatura de solidificación más baja. Por consiguiente, si el crecimiento del sólido ha de continuar, la temperatura del líquido que está en contacto con él debe ser lo suficientemente baja para mantener la cantidad necesaria de subenfriamiento (fig 1.5.2). Teniendo en cuenta que la temperatura de solidificación del líquido se eleva al aumentar la distancia que le separa de la superficie del sólido, es posible que la magnitud del subenfriamiento aumente con la distancia, antes de que disminuya hasta anularse. Este comportamiento se llama subenfriamiento constitucional, puesto que supone una variación de la constitución o composición del líquido.

- La etapa inicial de la solidificación de una aleación es similar a la de un metal puro. Sin embargo, durante el periodo de crecimiento columnar, la interface sólido-líquido no es plana, sino que tiende a formar protuberancias. Este comportamiento se produce a causa de que el líquido subenfriado constitucionalmente, permite que algunas partes de cada grano crezcan rápidamente.

Mientras tiene lugar este crecimiento, se produce una nueva distribución de los solutos que se oponen a un similar crecimiento rápido de las porciones vecinas del grano.

Como consecuencia de la simetría del proceso de difusión que controla la nueva distribución de los solutos, las protuberancias se encuentran espaciadas uniformemente.

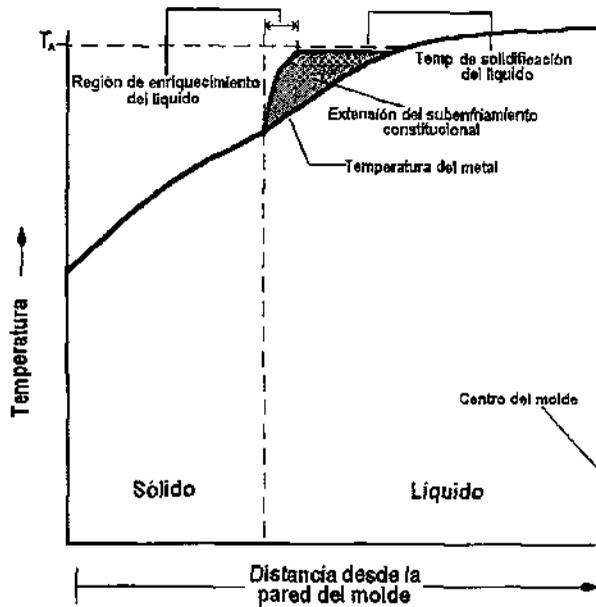


Figura 1.5.2 Subenfriamiento constitucional en una aleación líquida que tiene una temperatura de solidificación $T_A^{(48)}$

Si la cantidad de subenfriamiento es pequeña, dichas protuberancias son solamente desigualdades sobre la superficie de los cristales en crecimiento que se ponen de manifiesto como una estructura "celular" (fig 1.5.4) si se vierte el líquido. Una estructura "celular", viene acompañada de una baja velocidad de crecimiento. Por otro lado, si el espesor del líquido subenfriado es grande, las protuberancias pueden crecer bastante por delante de las partes completamente solidificadas obteniéndose un tipo dendrítico de crecimiento (fig. 1.5.4).

En determinadas condiciones de crecimiento, una dendrita consiste no solamente en el eje principal de crecimiento, sino también en ejes secundarios y de orden más elevado que ramifican el eje existente.

El sobreenfriamiento constitucional explica también la presencia de los granos equiaxiales centrales que se aprecian en lingotes como el de la figura 1.5.3 (c). Este lingote a diferencia de los demás, presenta 3 morfologías de solidificación. En la interfase molde/metal, la velocidad de enfriamiento es la más alta debido a que la temperatura inicial del molde es relativamente baja. Consecuentemente, nuclean muchos granos de tamaño pequeño los cuales tienen orientaciones aleatorias formando de este modo en la pared del molde la zona equiaxiada más "externa". Estos granos, rápidamente se hacen dendríticos y desarrollan brazos o ramales los cuales crecen en direcciones cristalográficas preferenciales. El crecimiento competitivo entre los granos equiaxiados de la zona más externa con orientación aleatoria provoca que aquellos que tienen una dirección de crecimiento preferencial (paralela y opuesta a la dirección de flujo de calor), elimine a los otros granos. Este comportamiento se debe a que su mayor velocidad de crecimiento les permite "dominar" la morfología de la interfase sólido/líquido, conduciendo así a la formación de la zona columnar. La zona equiaxiada que se encuentra al centro del lingote, se forma como resultado del crecimiento de los fragmentos de brazos desprendidos de las dendritas, dentro del líquido remanente, el cual se encuentra ligeramente subenfriado⁽⁵⁰⁾.

Además de la teoría del enfriamiento constitucional, existe otra llamada, "de la separación"⁽⁴⁹⁾, que afirma que los núcleos que se forman inicialmente en la pared del molde, se "separan" de ésta y debido al movimiento del líquido originado por la colada y también por la convección, éstos núcleos viajan hacia el centro y hacia las orillas del molde. Durante este proceso, algunos de los núcleos son atrapados por la fría pared del molde, formando de esta manera una zona "chill", la cual está formada por cristales equiaxiados. Posteriormente y conforme transcurre el tiempo, la separación de los núcleos cesa y su movimiento se reduce debido al debilitamiento de la convección, y a causa de esto tiene lugar la formación de un escudo sólido estable y una zona de cristales columnares comienza a crecer. Por su parte, los núcleos que se encuentran flotando en el líquido remanente que se encuentra en el centro del molde, crecen, precipitan y forman finalmente una zona equiaxiada.

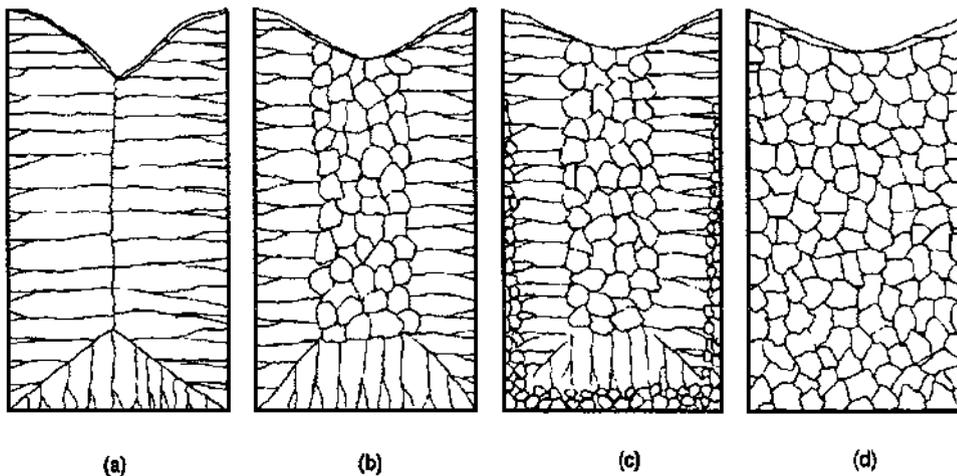


Figura 1.5.3 Estructuras típicas de colada que se encuentran en lingotes metálicos⁽⁴⁹⁾

Por su parte, el razonamiento sobre el que se basa la figura 1.5.2 conduce a la predicción de que, finalmente, todo el líquido que permanece en la parte central del molde se sobreenfriará.

El grado de subenfriamiento es, con frecuencia, lo suficientemente grande para que se produzca la nucleación de nuevos granos dentro del líquido; granos que, más tarde, crecerán hacia el interior del líquido sobreenfriado, por el tipo dendrítico de solidificación.

Para el caso de las aleaciones, experimentalmente se ha comprobado que algunas de estas, tales como las de los elementos Cu y Ni forman soluciones sólidas a cualquier composición cuando se les enfría desde el estado líquido. Cuando el Cu puro en estado líquido se enfría lentamente, bajo condiciones de equilibrio, presenta una curva de enfriamiento como la de la figura 1.5.5 (a).

La solidificación en equilibrio de una aleación con 50 wt%Cu y 50 wt%Ni es ligeramente más complicada que la solidificación de un metal puro. La solidificación completa no se produce a una sola temperatura (fig.1.5.5 (b)), sino, progresivamente, a lo largo de un pequeño intervalo de temperatura con una variación continua de las composiciones químicas del líquido y del metal sólido.

Tomando como referencia la figura 1.5.5 (b), cuando la aleación líquida alcanza los 1316°C comienza la solidificación con la formación de núcleos de la fase sólida, compuesta de 67% de

Ni y 33% de Cu. Al descender la temperatura, la solidificación continua con el crecimiento de la fase sólida, frecuentemente en forma de dendritas. Cuando la solidificación está a medio completar, la fase sólida se compone de 60% de Ni y 40% de Cu y la fase líquida ha cambiado su composición a 43% de Ni y 57% de Cu. Al completarse la solidificación el líquido ha desaparecido y la composición de la fase sólida es 50% Ni y 50%Cu, la misma que la de la fase líquida original.

Como resultado de la nucleación y del crecimiento dendrítico de una fase sólida relativamente más rica en el metal de punto de fusión más elevado, puede parecer extraño que el sólido sea capaz de variar su composición dese 60% hasta 50% del elemento Ni en el curso de la solidificación en equilibrio. Sin embargo, esto se debe a que aun cuando la movilidad de los átomos de los sólidos es limitada pueden moverse en la solución sólida.

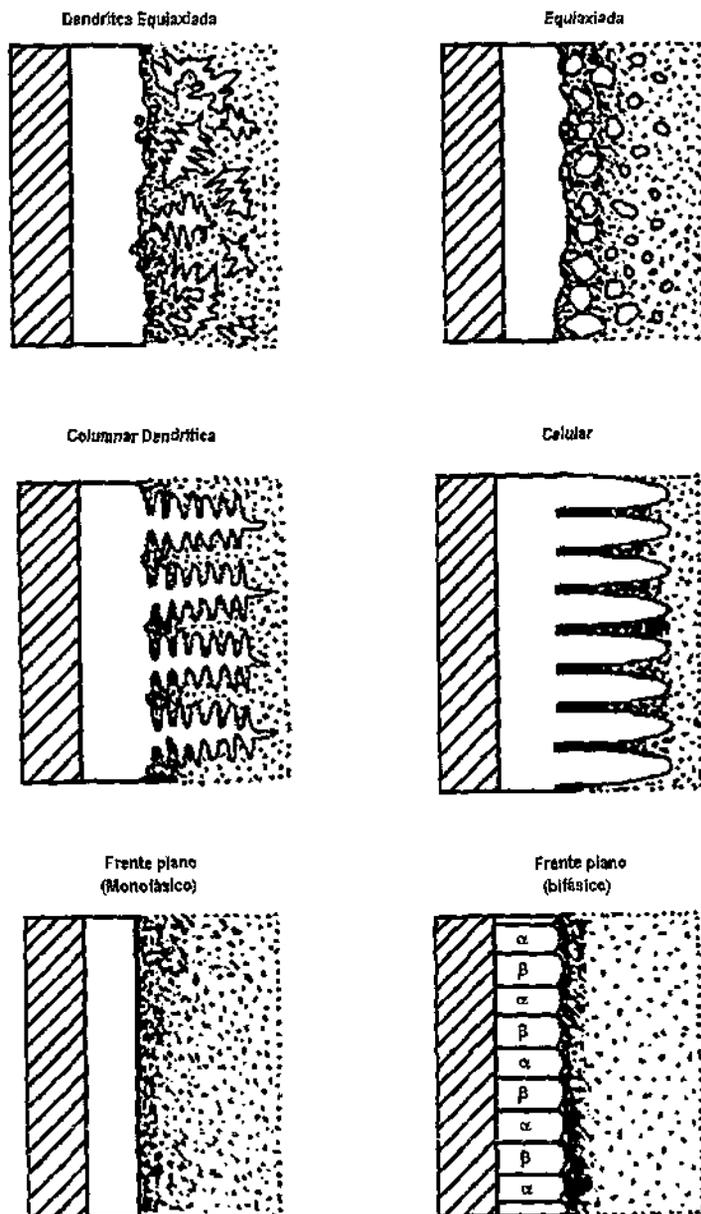


Figura 1.5.4 Tipos de estructuras de solidificación de aleaciones binarias⁽⁴⁶⁾

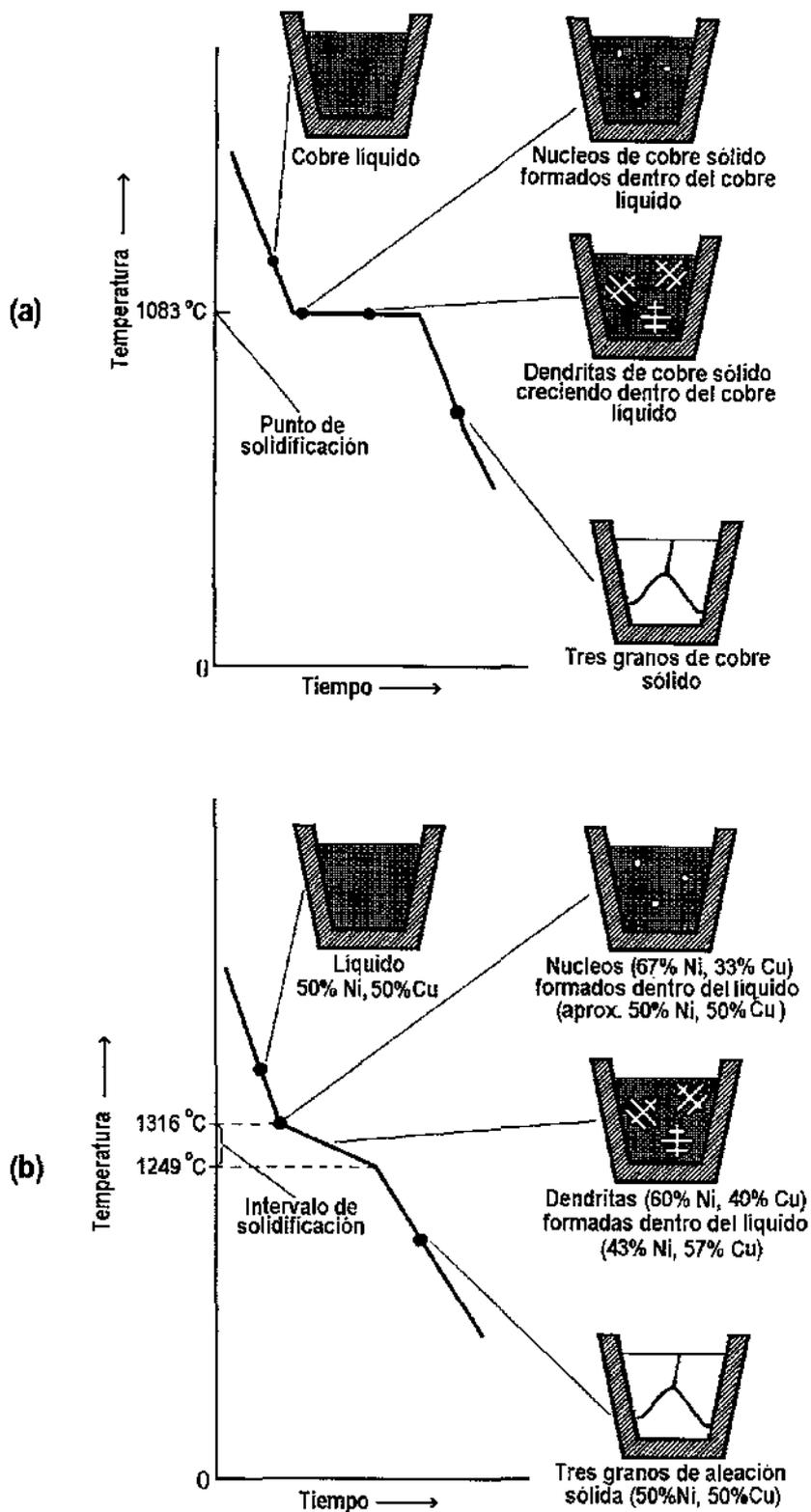


Figura 1.1.5 Curvas de enfriamiento: a) para un metal puro (Cu); b) para una aleación binaria formando una solución sólida (50% Cu, 50% Ni) ⁽⁴⁸⁾

1.6 Solidificación Rápida

Los procesos de solidificación que implican solidificación dendrítica son realizados comercialmente sobre un amplio rango de velocidades de enfriamiento de más de 12 ordenes de magnitud, desde 10^{-4} Ks^{-1} para grandes lingotes, hasta muy cercanamente a los 10^9 Ks^{-1} para tratamiento de superficies. El rango de velocidades de la isoterma varía desde 10^{-5} ms^{-1} hasta más de 10 ms^{-1} . La tabla 1.6.1 lista ejemplos de varios procesos de solidificación y sus respectivos regimenes de velocidades de enfriamiento.

Tabla 1. Rango de velocidades de enfriamiento en el proceso de solidificación⁽⁴⁶⁾.

| Rango de vel. de enf. | | Proceso de producción | Esp. entre brazos dendríticos (μm) |
|-----------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Ks^{-1} | Designación | | |
| $10^{-4} - 10^{-2}$ | Lenta | Grandes coladas y lingotes | 5000 - 200 |
| $10^{-2} - 1$ | Media | Pequeñas coladas en arena y lingotes; pelets y colada continua de barras | 200 - 50 |
| $1 - 10^3$ | Casi Rápida | Estirado; forjado; coladas de calidad alta; atomización; moldeo semisólido | 50 - 5 |
| $10^3 - 10^9$ | Rápida | Melt spinning; atomización de polvos finos; producción de cintas delgadas; fusión superficial con haz de electrones o rayo laser | 5 - 0.5 |

Una región de interes industrial creciente, es la de la solidificación "casi rápida"⁽⁴⁶⁾. El rango de velocidades de enfriamiento entre 1 y 10^3 Ks^{-1} permite obtener espaciamentos entre los brazos dendríticos que van desde 5 hasta 50 micras. En este caso, la estructura de colada está compuesta usualmente por finos granos dendríticos del tipo equiaxiados, y la segregación en los espacios interdendríticos es lo suficientemente fina como para obtener un alto grado de homogeneidad composicional, a través de un procesamiento térmico subsecuente.

Existen muchos y variados métodos para alterar las propiedades de un material encaminadas estas a mejorar su desempeño en las diferentes aplicaciones en las que este sea o deba ser empleado. Independientemente de los detalles, todos esos métodos de mejoramiento de propiedades de materiales en general y en particular de metales, implican la transformación del material a una condición metaestable ya sea por enfriamiento rápido a partir de una temperatura alta (sin que ésta sobrepase la de fusión), o deformación.

La principal limitación en todos esos métodos es la extensión de la metaestabilidad. Esta a su vez está limitada principalmente por bajas velocidades de enfriamiento que se pueden obtener en el estado sólido (10^3Ks^{-1}).

La obtención de elevadas velocidades de enfriamiento durante la solidificación sólo se puede lograr cuando se cumplen 2 importantes requerimientos. La velocidad de solidificación T , durante el enfriamiento ideal está relacionada con el espesor de la sección, z (medido en mm), a través de la relación:

$$\dot{T} = 10^4 z^{-2}$$

logiriendo que la velocidad de solidificación se incrementa en dos ordenes de magnitud por una disminución en el espesor de la sección por un orden de magnitud. Así, primeramente, el metal fundido debe ser entregado en un flujo tal que sea bastante delgado en al menos una dimensión, y tener una relación área superficial-volumen lo suficientemente alta para conseguir una rápida remoción de calor. Segundo, la rápida remoción de calor puede obtenerse maximizando la superficie de contacto entre la fundición y el sustrato o medio de enfriamiento.

En un intento por sobrepasar la limitación de la metaestabilidad, en 1960 Duwez⁽⁴⁶⁾ desarrolló una técnica llamada "gun" (cañón), la cual involucra la rápida remoción de calor por conducción, a partir de una delgada capa líquida, proyectada sobre un sustrato con propiedades de buena conducción de calor tal como lo es el cobre.

El excelente contacto térmico entre el sustrato y el espesor muy delgado de la fundición resultó en la obtención de velocidades de solidificación de aproximadamente 10^6Ks^{-1} lo cual produjo subenfriamientos relativamente grandes, del orden de algunos cientos de grados.

El proceso de la solidificación rápida produce cambios constitucionales y también microestructurales. Los cambios constitucionales incluyen⁽⁴⁶⁾:

- a) Extensión de los límites de solubilidad sólida.
- b) Formación de fases intermedias nuevas tales como cristalinas en desequilibrio o cuasicristalinas.
- c) Producción de cristales metálicos.

Por su parte, los cambios microestructurales incluyen⁽⁴⁶⁾:

- 1) Cambios en la morfología
- 2) Refinamiento en las dimensiones de características estructurales tales como el tamaño, forma y localización de los granos y las fases presentes.

Estos cambios están dirigidos a la obtención de una microestructura más fina y uniforme con una gran reducción en la escala de los efectos de la segregación de soluto. Adicionalmente, todos estos efectos conducen a un incremento en la homogeneidad química del material.

1.7 Solidificación normal vs solidificación rápida

La solidificación después de la fusión, es una etapa ineludible en todo procesamiento de un metal. Una de las desventajas de la solidificación normal o en equilibrio en grandes volúmenes de material, es que al término de la misma, se obtienen macrosegregaciones, esto es, estructuras de composición no uniforme en secciones muy gruesas del material, y debido a esto, la eliminación de estas macrosegregaciones mediante un tratamiento térmico posterior es casi imposible.

Por otro lado, las técnicas de solidificación rápida (solidificación en fracciones de segundo), tienen la ventaja de que debido al tiempo tan pequeño en el que se lleva a cabo la solidificación, es muy difícil la formación de una estructura con macrosegregación, además de que el proceso es bastante simple y los niveles de producción son altos contando también que se eliminan operaciones posteriores de trabajo mecánico.

En comparación con los materiales solidificados normalmente, los materiales con solidificación rápida exhiben bajos niveles de segregación. Así, el tamaño de grano, el espaciado entre los granos dendríticos y el tamaño de las partículas constituyentes, precipitados y dispersoides son refinados, alcanzándose con esto una significativa reducción en los tiempos de difusión para la homogenización. Una ventaja de la solidificación rápida sobre la solidificación normal, es que con la primera se han producido materiales más fuertes, con mejorada resistencia a la corrosión y una combinación de propiedades magnéticas muy deseable. En adición a las propiedades mencionadas anteriormente, la solidificación rápida permite la producción de materiales con composiciones que no se podrían conseguir con otros métodos.

Una de las desventajas de la solidificación rápida es que se requieren pequeños volúmenes de material para obtener secciones y/o partículas de pequeñas dimensiones, las cuales se consolidan posteriormente mediante un procesamiento posterior.

El objetivo principal de la solidificación rápida, es la realización del cambio de fase de líquido a sólido a una velocidad de enfriamiento tan grande, del orden de millones de grados centígrados por segundo, con la finalidad de lograr una solidificación fuera del equilibrio.

La solidificación rápida produce desviaciones sustanciales desde el equilibrio, lo cual puede dar lugar a la formación de nuevas fases en la aleación, del mismo modo que se puede modificar la extensión de la solubilidad sólida.

En teoría, durante el proceso de solidificación rápida de compuestos intermetálicos, los átomos pudieran no tener tiempo suficiente para encontrar el sitio con la mas baja energía en el cristal, resultando de esto la obtención de un sólido con orden químico parcial o totalmente suprimido⁽⁴⁾, de aquí se infiere la posible formación de nuevas fases y/o compuestos.

Por otro lado, las técnicas de solidificación rápida, enfocadas hacia las aleaciones reforzadas producidas por dispersión de polvos, puede incrementar el módulo elástico así como otras propiedades mecánicas⁽⁵⁾.

Específicamente, la solidificación rápida por el método de melt spinning, produce una estructura microcristalina en el listón, la cual es fuertemente afectada por el grado de subenfriamiento⁽⁶⁾.

La estructura de las aleaciones enfriadas rápidamente depende de muchos factores los cuales pueden ser divididos en dos grupos⁽³⁷⁾:

- a) Factores termodinámicos definidos por un valor específico de subenfriamiento el cual conduce a un equilibrio metaestable.
- b) Efectos cinéticos los cuales están íntimamente relacionados con la velocidad de enfriamiento y determinan principalmente la estructura formada.

La microestructura obtenida después de un enfriamiento rápido es dependiente en la historia, composición y condiciones de enfriamiento. El problema de la composición y de las condiciones de enfriamiento es similar para todas técnicas, melt spinning, powder atomization, entre otras.

Después de la solidificación rápida de una aleación se obtiene una microestructura dendrítica, al menos con velocidades de enfriamiento superiores a $10^6 - 10^7$ K/s y a finales de los 40's, se postuló que había una dependencia hiperbólica del espaciado del brazo dendrítico secundario sobre la velocidad de enfriamiento^(38,39).

La razón para la reducción de tamaño del espaciamiento del brazo dendrítico es la incrementante discrepancia entre la razón de transferencia de calor y la razón de transferencia de masa; esta discrepancia trae como consecuencia un refinamiento de la estructura y también la formación de un frente plano de solidificación, además de que también produce una disminución de todos los componentes tales como partículas de segunda fase, colonias eutécticas, poros, etc., presentes a lo largo de los límites de la dendrita⁽³⁷⁾.

El interés así como la actividad enfocados hacia la solidificación rápida, se deben principalmente a los descubrimientos reportados en 1960 por Duwez et. al.⁽⁹⁾, de la continua solubilidad sólida en los sistemas de aleación eutéctica de Cu-Ag y de GaSb-Ge, además de las nuevas fases fuera del equilibrio de composición eutéctica de los sistemas binarios de aleación de Ag-Cu y AuSi. El equilibrio eutéctico en cada uno de estos sistemas ocurre entre las fases terminales, cada una con limitada solubilidad sólida al equilibrio, a pesar de que las reglas de Hume-Rothery son satisfechas en los sistemas Ag-Cu y GaSb-Ge.

Posteriormente a la solidificación rápida de estos sistemas, se descubrió que la pérdida de la extensión de la solubilidad sólida se regenera, es decir, se extiende, pero el descubrimiento más notable, fué la formación de la fase cristalina en el sistema Au-25%Si, reconocido como el primer reporte de la formación de un vidrio metálico por templado desde la fusión.

1.8 Técnicas de solidificación rápida

Para alcanzar una solidificación rápida, se debe efectuar una rápida remoción de calor lo cual se puede conseguir maximizando el área de contacto entre la fundición y el medio de enfriamiento mediante el rápido incremento del área superficial del líquido. Esto se realiza alterando la forma de la fundición durante el procesamiento ya sea esparciendo a esta como una delgada capa sobre un sustrato, o desintegrando físicamente la fundición en pequeñas gotas mediante su atomización. En otras palabras, el principio básico para alcanzar una solidificación rápida, consiste en la producción de pequeñas cantidades de material fundido, esto es, en forma de pequeñas gotas, para posteriormente ser impactadas o proyectadas contra un efectivo disipador de calor denominado "sustrato".

La atomización con el empleo de un fluido gaseoso, implica la fragmentación de un flujo continuo de metal líquido mediante la acción de uno o más "jets" de aire o cualquier otro gas a alta velocidad. La atomización ocurre por la transferencia de energía cinética del medio de atomización hacia el metal y las pequeñas partículas sólidas solidifican en el vuelo por convección o radiación. La forma más común para atomizar ó fragmentar el metal fundido, es el método V o "cono jet" de fragmentación, el cual consiste en hacer incidir un chorro de metal fundido, en la intersección de dos jets o chorros de fluido gaseoso para la posterior fragmentación del líquido en pequeñas gotas (fig. 1.8.1). Posteriormente a la fragmentación de la fundición, la consolidación de la solidificación puede ocurrir en cualquiera de las formas siguientes:

1. Solidificación durante la trayectoria de caída libre.
2. Solidificación mediante el contacto con un fluido líquido frío.
3. Solidificación por impacto con un sólido frío. ésta última forma de solidificación es la más

usual y se encuentra ilustrada en la fig. 1.8.2.

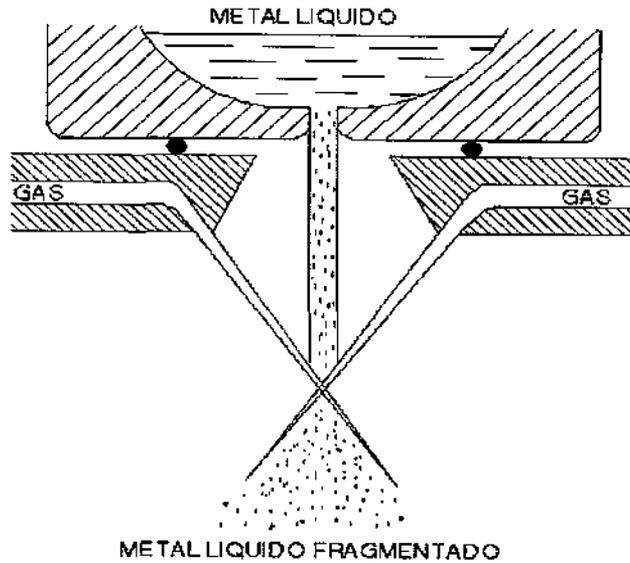


FIGURA 1.8.1 Método V ó "cono jet" de fragmentación⁽⁴⁶⁾.

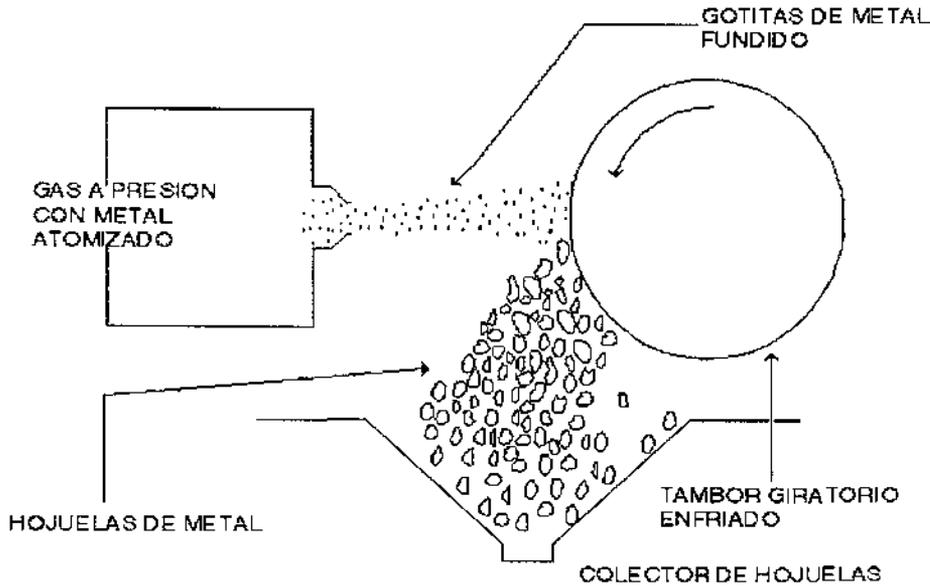


FIGURA 1.8.2 Producción de hojuelas por impacto de las gotas en un tambor giratorio⁽⁴⁶⁾.

Un método bastante apropiado para metales muy reactivos, es el método o proceso del electrodo rotante. En éste método, la fusión de las partículas tiene lugar cuando estas entran en contacto con la punta del electrodo para después ser expulsadas hacia la periferia debido a la acción giratoria del mismo.(fig.1.8.3) Los métodos anteriores, requieren de la fragmentación del material previamente al proceso de solidificación. Esta no es una condición rigurosa puesto que no solamente se pueden obtener hojuelas de material solidificadas rápidamente, sino también otras formas tales como pequeñas hojas metálicas de sección muy delgada o también listones o cintas. Los dos métodos que se explicarán a continuación, evaden la etapa de fragmentación ya que la solidificación se realiza inmediatamente después de la fusión.

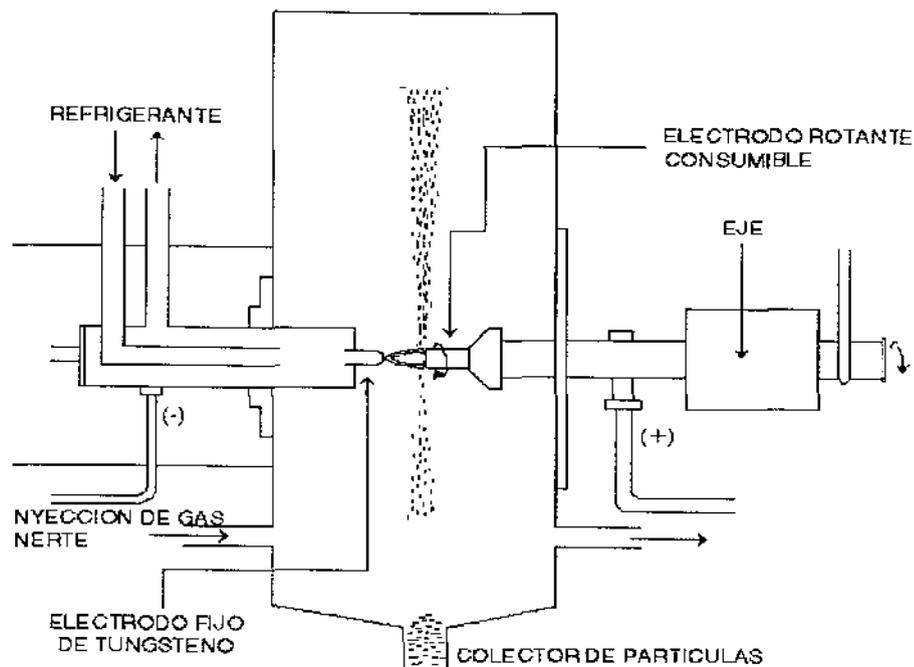


FIGURA 1.8.3 Método del electrodo rotante⁽⁴⁶⁾.

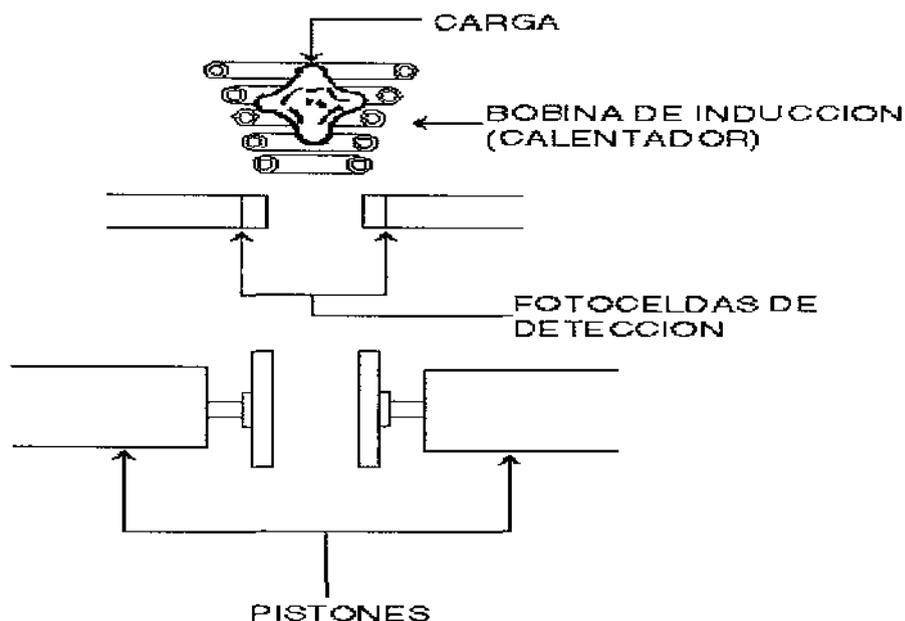


FIGURA 1.8.4 Método de los dos pistones⁽⁴⁶⁾.

En el método de los dos pistones (fig.1.8.4), al fundirse la carga en el crisol, ésta es atraída hacia abajo debido a la fuerza de gravedad. Al pasar el volúmen de masa en medio de las fotoceldas, éstas activan los dos cilindros colocados uno enfrente del otro, mismos que desplazan el vástago hacia afuera y comprimen el metal fundido formando una hoja, mientras que ésta misma, debido al rápido flujo de calor por conducción del líquido al sólido, solidifica rápidamente obteniendo al final una hoja metálica de sección muy delgada.

El método de bloque frío ó melt spinning, se utiliza principalmente para la producción de listones o cintas de aleación (fig. 1.8.5).

Esta técnica de solidificación rápida consiste en proyectar un chorro de metal en su fase líquida contra un disco girante de Cu, cuya superficie deberá estar fría, de tal modo que en esa superficie el metal sea enfriado y solidificado a la vez que es proyectado en forma de listones hacia la periferia tangencialmente a la dirección de giro del disco obteniendo con esto listones de aleación solidificados rápidamente. Este proceso se lleva a cabo en el interior de una cámara con una atmósfera inerte, creada mediante el suministro de un gas no reactivo, preferentemente argón. La creación de esta atmósfera se hace necesaria ya que algunos metales al llegar a la temperatura de fusión o la fase líquida y aún durante el calentamiento, reaccionan con el oxígeno presente en el medio ambiente.

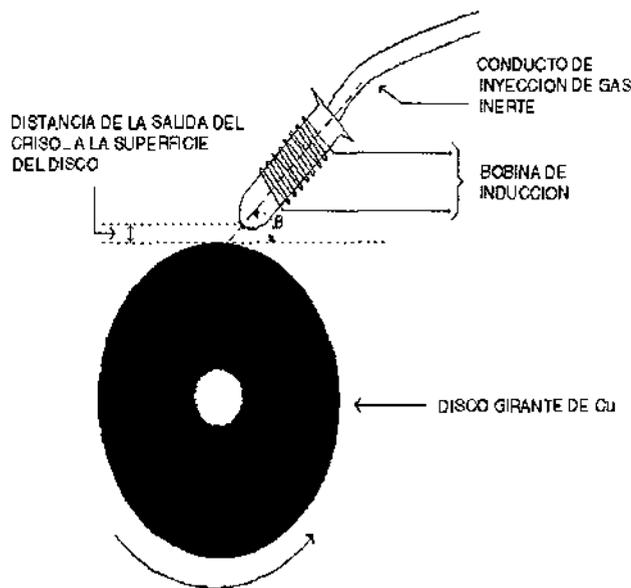


FIGURA 1.8.5 Diagrama esquemático de la técnica de melt spinning⁽⁴⁶⁾

Experimentalmente se ha encontrado que las dimensiones más apropiadas para el disco girante son 30 cm de diámetro por 5 cm de ancho o de espesor⁽¹¹⁾

El material del que está hecho el disco, depende de la temperatura de fusión del metal o aleación que será sometido a solidificación rápida.

Otra importante condición a tomar en cuenta es la velocidad angular del disco, ya que éste debe ser lo suficientemente rápido para absorber la energía calorífica del metal fundido y a la vez disipar esa energía hacia la periferia para disminuir su temperatura y repetir nuevamente el proceso.

1.9 Compuestos intermetálicos

En el campo de la química de estado sólido, un grupo importante de sustancias está representado por los compuestos intermetálicos así como las fases.

Conceptualmente, los compuestos intermetálicos son aleaciones que están constituidas por 2 o más elementos que dan origen a una nueva fase con su propia composición, estructura cristalina y propiedades^(12,20). Una observación un tanto general acerca de los compuestos intermetálicos se presenta en la figura 1.9.1. En sistemas metálicos binarios y multicomponentes, varias fases cristalinas terminales e intermedias, estables y metaestables pueden ocurrir.

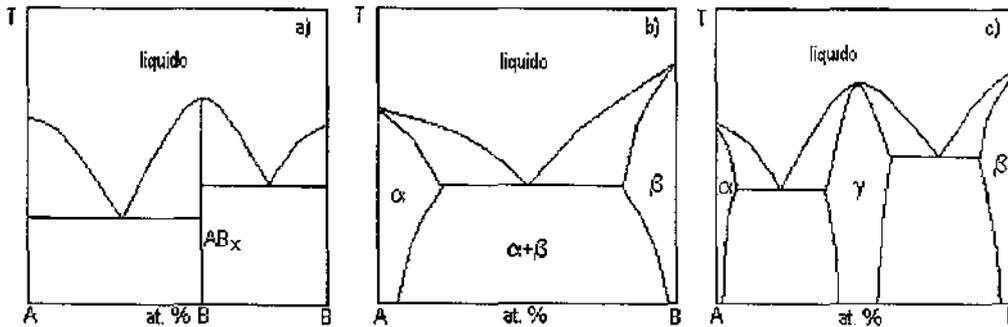


Fig. 1.9.1. Ejemplos de diagramas de fase binarios simples. a) Fusión congruente, estequiométrica. El compuesto se forma a la composición correspondiente a la fórmula AB_x. b) No hay formación de fase intermedia. Los componentes muestran cierta solubilidad sólida mutua. c) Los dos componentes muestran solubilidad sólida limitada (formación de las fases α y β). Existe la formación de una fase intermedia la cual es homogénea en un cierto rango de composición⁽²⁰⁾.

En los diagramas de fase esquemáticos de aleaciones binarias mostrados en la figura 1.9.1, se puede apreciar la formación de fases sólidas. Algunos compuestos intermetálicos tienen una composición fija y por este motivo se les denomina estequiométricos. Algunos como la fase AB_x en la figura 1.9.1(a), son normalmente fáciles de detectar en los diagramas de fase binarios, debido a que están representados por una línea vertical.

En la misma figura, se aprecia la formación de la fase AB_x, la cual generalmente cristaliza con una estructura diferente de la de los elementos que la constituyen y tiene un rango de homogeneidad poco significativo⁽²⁰⁾.

Termodinámicamente, la composición de cualquier fase como ésta es variable, sin embargo, en un número de casos, la posible variación en composición es muy pequeña. En estos casos nos referimos a fases de composición invariable, fases estequiométricas o compuestos propiamente dichos.

Por otro lado, en las figuras 1.9.1(b) y (c), observamos que se forman fases sólidas con una composición variable. A este tipo de fases, se les denomina no estequiométricas.

Los compuestos intermetálicos no estequiométricos tienen un margen de composición variable; por ejemplo, la fase γ en la figura 1.9.1 (c), puede contener de 48% de B aprox., a 55% de B a temperatura ambiente^(12, 20)

En la mayoría de los diagramas de fase que han sido reportados se pueden ver ejemplos de los tres casos. Estas fases se caracterizan por rangos de homogeneidad (rangos de solubilidad sólida) los cuales, en el caso de fases terminales, incluyen los componentes puros y estos generalmente tienen una extensión variable la cual es dependiente de la temperatura.

Los materiales intermetálicos son considerados como aleaciones homogéneas, debido a que forman una sola fase. La fase intermetálica se forma generalmente por la combinación (siguiendo las reglas de valencia química), de dos o más metales que no son similares químicamente. También suelen tener un fuerte enlace que no está totalmente definido, es decir, no hay compartición de electrones como en el enlace covalente, tampoco existe cedencia de electrones como en el enlace iónico, es más bien, un fuerte enlace predominantemente metálico entre átomos aparentemente de un no metal^(14, 23)

La estructura cristalina de los compuestos intermetálicos es ordenada y se caracteriza por ser una estructura con ordenamiento de alto rango, ya que cada uno de los elementos que la integran, posee un lugar perfectamente definido dentro de la red cristalina. Esta misma característica de alto orden hace que las dislocaciones en estos compuestos sean mucho más restringidas que en las aleaciones desordenadas lo cual resulta en la retención y en algunos casos un incremento de la tenacidad a elevadas temperaturas lo cual es una característica muy deseable⁽²⁴⁾

La estructura cristalina ordenada, depende de la composición química y de la temperatura, y debido a esta estructura ordenada, el intermetálico presenta excelentes propiedades como son su resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y oxidación a temperatura ambiente, elevada dureza entre otras. Sin embargo, la alta tenacidad es usualmente relacionada con pobre o poca deformabilidad y fragilidad a bajas temperaturas.

Las teorías que tratan de explicar este fenómeno son⁽²⁴⁾:

- a) Disponibilidad de un número insuficiente de sistemas de deslizamiento provocado por la baja simetría de la estructura.
- b) Límites de grano débiles.

Entre los intentos que se han hecho por mejorar la ductilidad de los intermetálicos se encuentran la solidificación rápida y en el caso del compuesto intermetálico Ni_3Al , la adición de boro⁽²⁴⁾

La tenacidad y deformabilidad se pueden controlar mediante varios mecanismos diferentes, dependiendo del esfuerzo y la temperatura de trabajo o de operación del material⁽²³⁾

El orden de alto rango que poseen los intermetálicos también tiene efectos significativos en los fenómenos de difusión controlada tales como la recuperación, recristalización y crecimiento de grano. La energía de activación para estos procesos se incrementa y consecuentemente el proceso se hace más lento. Así, los compuestos intermetálicos ordenados tienden a exhibir alta resistencia al creep.

Es importante mencionar que para la identificación y caracterización de una fase intermetálica se requiere la definición y análisis de los siguientes puntos⁽²⁰⁾:

- a) Composición química y la homogeneidad del rango de composición y su dependencia sobre la temperatura y la presión.
- b) Tipo de estructura o sistema cristalino, espacio grupal, número de átomos por celda y lista de posiciones atómicas ocupadas.
- c) Valores de un número de parámetros característicos de la fase específica dentro del grupo de fases isoestructurales (número de vértices por celda unitaria, características de ocupación y si no está fijo, triples coordinados de cada conjunto de puntos ocupado).
- d) Características volumétricas tales como volúmen molar de la fase, volúmen de contracción o de expansión, características del llenado de espacios, etc.
- e) Características de conexión interatómica (coordinación atómica local, orden de distancia larga, distancias interatómicas, sus relaciones a los diámetros atómicos, etc.)

Claramente, no todos los datos relevantes a los puntos mencionados son independientes unos de otros. Las características estrictamente interrelacionadas listadas bajo (d) y (e), por ejemplo, pueden calcularse a partir de los datos indicados en b y c de los cuales la composición química actual de la fase puede también ser obtenida.

1.10 Aspectos generales y aplicación de algunos compuestos intermetálicos

Por muchos años, los efectos benéficos de un alto grado de orden sobre la fuerza de los metales, especialmente a elevadas temperaturas, ha creado interés en la posible aplicación de los compuestos intermetálicos en las turbinas.

Existen muchos intermetálicos con un punto de fusión mayor al de las superaleaciones convencionales, sin embargo, existe muy poca o ninguna información, respecto de las propiedades mecánicas o físicas de éstos. Los aluminuros por ejemplo, representan una alternativa particularmente atractiva debido a su elevada resistencia a la oxidación la cual resulta de la naturaleza protectora de las capas de óxido de aluminio Al_2O_3 .

Un compuesto intermetálico, debe sus propiedades a la red cristalina, misma que reduce el movimiento de las dislocaciones así como el proceso de la difusión a temperaturas elevadas. Especialmente, los aluminuros, representan una atractiva alternativa, debido a su alta resistencia a la oxidación, resultado de la naturaleza protectora de las películas de Al_2O_3 .

De hecho, existen aluminuros tales como CoAl y NiAl que se encuentran ya en servicio como recubrimientos, mientras que otros aluminuros tales como la fase $\gamma'(Ni_3Al)$ son el principal constituyente microestructural (superior a 70% en vol.) de superaleaciones avanzadas base níquel.

Además de las propiedades antes mencionadas, algunos intermetálicos tales como los aluminuros de titanio $TiAl$ y Ti_3Al ^(21,35), poseen baja densidad y poseen alto potencial para ahorrar peso. Debido a esto, han recibido extensa atención por parte de la industria aeronáutica. Sin embargo, severas limitaciones impiden el uso de los aluminuros, tales limitaciones son entre otras:

- ◆ Apreciable falta de ductilidad a temperatura ambiente
- ◆ Falta de una adecuada resistencia al deslizamiento a altas temperaturas.
- ◆ Excesiva fragilidad y dureza.

Debido a estas características, han sido utilizados principalmente como elementos endurecedores en algunos materiales estructurales, además de que el costo de fabricación es relativamente bajo en comparación con otras aleaciones con las mismas características.

Como ya se habrá notado, las principales desventajas de los compuestos intermetálicos, son su elevada fragilidad y dureza así como su susceptibilidad a incrementarlas en muchos ambientes, principalmente con oxígeno a temperaturas elevadas⁽¹⁵⁾.

Aunque los compuestos intermetálicos policristalinos usualmente son frágiles cuando son sometidos a tensión, algunos monocristales y aún policristales exhiben una considerable plasticidad cuando son ensayados en compresión ⁽⁷⁾.

Estudios recientes, han demostrado que es posible superar los problemas de la fragilización de los compuestos intermetálicos mediante la aleación y control de los procesos de fabricación.

Atendiendo al problema de la falta de ductilidad, se ha dado un renovado interés al Ni_3Al monolítico así como a otros aluminuros, esto, debido al inesperado incremento en ductilidad impartido a las composiciones ricas en níquel de Ni_3Al , mediante la adición de pequeñas cantidades de boro⁽²¹⁾.

Los resultados de estas investigaciones, han dado como resultado compuestos intermetálicos con ductilidad y resistencia útiles; algunos ejemplos son los sistemas Ni_3Al , $NiAl$, $TiAl$, etc.

Como se dijo anteriormente, los compuestos intermetálicos son sumamente duros y frágiles, por lo que la formación de estos en una pieza terminada de aleación, es indeseable y si no se detecta a tiempo, esto puede ser fatal. Por ejemplo, en el caso de soldaduras, las capas o recubrimientos de estos compuestos pueden causar fragilidad y por consecuencia agrietamiento y llegar a la ruptura.

La formación de compuestos intermetálicos generalmente resulta de una alta temperatura, o de excesivo tiempo de exposición a alta temperatura durante la operación de soldadura, y en el peor de los casos, por la combinación inadecuada de las aleaciones o materiales escogidos para la unión⁽¹³⁾

En sistemas cuyo servicio debe ofrecer la más alta seguridad y confiabilidad, las conexiones son frecuentemente recubiertas de oro plateado antes de la soldadura para asegurar una buena resistencia a la corrosión y adecuada soldabilidad. Sin embargo, si el oro restante se disuelve parcialmente en la soldadura, puede formarse una estructura recubierta, la cual es muy susceptible de romperse.

Esta estructura, consta de capas de $AuAg$, del compuesto intermetálico $AuSn_4$, y de

soldadura. Esta es la interfase entre el oro suave y el AuSn_4 duro que es el encargado de iniciar la ruptura⁽¹³⁾.

Una de las grandes ventajas de los compuestos intermetálicos es principalmente su alta resistencia a la corrosión y esfuerzos mecánicos a temperaturas elevadas y algunas otras propiedades. Por ejemplo, en algunos implantes dentales tales como dentaduras parciales hechas de aleación NiCr o CoCr, el intermetálico binario Ni_3Al se utiliza como elemento reforzador⁽³⁵⁾.

Además de estas propiedades, el compuesto intermetálico Ni_3Al es resistente a grandes esfuerzos de tensión a elevada temperatura así como baja densidad y resistencia a la oxidación, propiedades que lo hacen deseable para elaborar superaleaciones base Ni_3Al ⁽¹⁴⁾.

Los compuestos intermetálicos además de resistentes a la corrosión, también son empleados como antifriccionantes⁽¹⁹⁾. Investigadores japoneses, han desarrollado aleaciones para servicio a temperatura ambiente mediante solidificación rápida; sin embargo, su interés no está enfocado hacia su resistencia a la corrosión, sino, a su resistencia a la fricción o desgaste. Honda Motor Company Ltd., ha desarrollado aleaciones mediante metalurgia de polvos; estas aleaciones contienen polvos de "aleaciones duras" tales como Aluminio-Silicon o Aluminio-Hierro, junto con otros polvos más dúctiles. La resistencia a la fricción, es proporcionada por los polvos de compuesto intermetálico y la adecuada forjabilidad es proporcionada por los polvos más dúctiles.

El intermetálico Ni_3Al es un aluminuro de interés por su excelente vigor y resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas y por esto mismo, el compuesto Ni_3Al es el constituyente fuerte más importante en las superaleaciones base Níquel. Cristales unitarios de Ni_3Al son dúctiles a temperatura ambiente en donde materiales policristalinos fallan por fractura frágil en los límites de grano con muy poca plasticidad. Este efecto es persistente siempre en materiales con muy alta pureza en los que no hay segregación que pueda ser detectada en los límites de grano; este comportamiento sugiere que la fragilización es una característica intrínseca del material.

La observación de estas características de fragilización por falta de segregaciones en los límites de grano, ha cambiado la atención hacia la investigación de segregaciones que puedan actuar de una manera benéfica.

Estudios acerca de segregaciones han llevado al asombroso descubrimiento de que la adición de pequeñas cantidades de Boro no solamente elimina el comportamiento frágil del Ni_3Al , sino que hacen el material altamente maleable además de que presenta una ductilidad a la tensión tan alta como 50% adicional, a temperatura ambiente^(14,35).

Este fenómeno se debe a que el boro se segrega hacia los límites de grano en donde actúa incrementando la fuerza cohesiva y suprimiendo las fracturas intergranulares^(14,7). Sin embargo, es solamente efectivo, tanto como el contenido de aluminio permanezca precisamente por debajo de 25 at % y tan grande, como el tamaño de grano sea razonablemente pequeño.

En delgadas películas solidificadas rápidamente, 25 at % de material aluminio revela alguna ductilidad. Sin embargo, la falta de resistencia al deslizamiento a elevada temperatura debe tomarse en cuenta, y el boro por sí solo, no confiere una adecuada ductilidad en ambientes

oxidantes y a elevadas temperaturas. Por otro lado, los compuestos intermetálicos que contienen aluminio y níquel tales como AlNi, Ni₃Al, ofrecen nuevas oportunidades para el desarrollo de aleaciones de baja densidad y de alta fuerza estructural, las cuales, se pueden utilizar a temperaturas más altas que las temperaturas normales con las aleaciones convencionales tales como las superaleaciones base níquel. Los aluminuros tienen características atractivas de alta fuerza específica, buena resistencia a la corrosión y a la oxidación⁽¹⁰⁾, unidos con elementos constituyentes no estratégicos y lo mejor de todo: bajo costo.

Las propiedades mecánicas anómalas como son el incremento en la tenacidad con el aumento de la temperatura de los aluminuros⁽³⁵⁾, los hace aún mas atractivos. Además, la introducción de reforzantes de origen cerámico de alta temperatura, tales como Al₂O₃, SiC o también fibras de grafito, alambres o partículas, podrían impulsar a los diseñadores de materiales así como a los fabricantes a fabricar materiales altamente mejorados, del tipo de materiales esenciales para la siguiente generación supersónica con las aeronaves comerciales como el superestatorreactor hipersónico o scramjet NASP X-30 cuya velocidad de crucero tentativamente será de Mach 5 ⁽²²⁾, esto, debido al aumento en la demanda de tiempos de viaje cortos.

La mayor desventaja de los intermetálicos es sin embargo, su baja ductilidad a temperatura ambiente y menores, pero aún con esto, los intermetálicos son mas dúctiles que los cerámicos. Esa ductilidad superior de los intermetálicos, es atribuída a la presencia de enlaces metálicos en contraste con los enlaces iónicos o covalentes en los cerámicos⁽¹⁰⁾

Los compuestos intermetálicos se caracterizan por tener una estructura cristalina de alto orden. Las estructuras ordenadas llamadas comunmente superredes, resultan de la habilidad de los átomos dentro de muchas fases de aleación para acomodarse a sí mismos en configuraciones específicas. Muchas de las estructuras ordenadas se desordenan, o más propiamente dicho, sufren una transición orden-desorden a elevadas temperaturas aunque algunas regiones de orden local, esto es, regiones muy pequeñas cuyas dimensiones son de solo algunas distancias interatómicas, pueden persistir⁽³³⁾.

El ordenamiento durante el enfriamiento generalmente tiene lugar independientemente en varias porciones de un cristal. Cuando esas regiones ordenadas o dominios, crecen, éstos inciden unos sobre otros para formar unos límites bien definidos llamados límites de antifase (AntiPhase Boundaries APB's) ^(35,36), debido a que los patrones repetitivos de átomos en dominios adyacentes ordenados están desfasados unos con otros. Los límites de antifase se forman cuando una fase es enfriada desde un estado desordenado, pero también se pueden generar por el movimiento de dislocaciones. En este caso, si un par de dislocaciones de borde se pueden desplazar juntas, la extensión del límite de antifase se puede minimizar.

En el caso de las aleaciones de aluminio solidificadas rápidamente y específicamente el Ni₃Al, tiene como principal característica microestructural, una distribución bimodal de límites de antifase⁽⁴¹⁾

Los compuestos intermetálicos deben sus propiedades al alto orden de su estructura; sin embargo, éstas presentan también cierto tipo de imperfecciones y una de las más típicas son

los mencionados límites de antifase⁽³⁶⁾. La figura 1.10.1 representa esquemáticamente un límite de antifase.

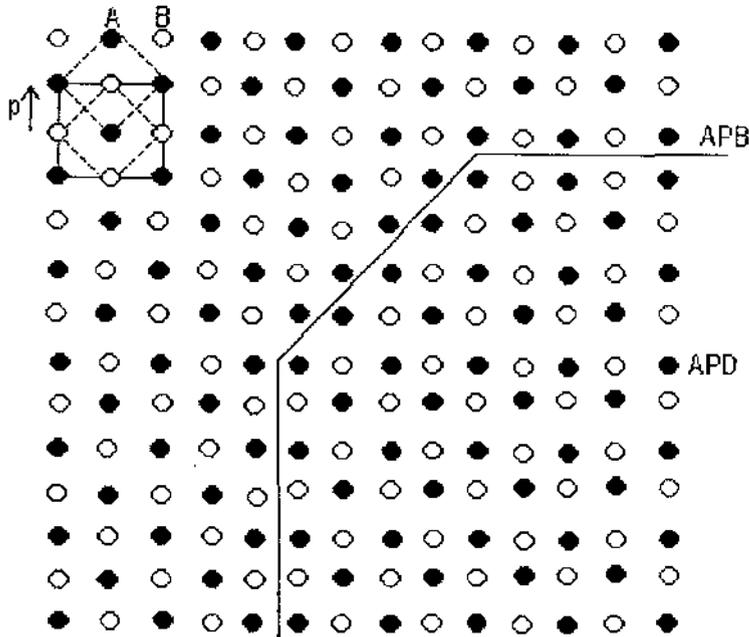


Figura 1.10.1. Esquema bidimensional de un límite (APB) y Dominio (APD) de antifase en una aleación AB con una superred de celdas unitarias cuadradas. Las dos subredes están marcadas por líneas punteadas y p es el vector de APB. El límite marcado como APB es un límite de antifase no conservativo en donde no hay átomos de B ⁽³⁶⁾.

Teóricamente los límites de antifase y los dominios de antifase son características microestructurales que son únicas de las aleaciones ordenadas y que no están presentes en las aleaciones desordenadas^(36,40). Muchas de las interesantes propiedades mecánicas y electromagnéticas de las aleaciones ordenadas han sido interpretadas en base a la presencia de los límites y los dominios de antifase así como su cristalografía energía y química. En las aleaciones ordenadas, la movilidad de las dislocaciones está frecuentemente gobernada por su estructura interna, las cuales en muchos casos involucran límites de antifase. Los límites de antifase, son también barreras efectivas de la propagación de las dislocaciones, y como resultado, las propiedades mecánicas son influenciadas por la morfología de los dominios de antifase, las cuales en muchos casos pueden ser controlados a través de tratamientos térmicos y aleación. Los límites de antifase también juegan un papel importante en las transformaciones de fase que involucran la generación o eliminación de los mismos límites de antifase, tan bien como en la transición orden desorden ⁽³⁶⁾.

El papel de los elementos aleantes en los intermetálicos es algunas veces reflejado en sus efectos sobre las energías y la química de los límites de antifase a través de, por ejemplo, su segregación hacia estos mismos.

El arreglo ordenado de átomos en un compuesto intermetálico es usualmente representado en términos de una superred y el constituyente, formando subredes idénticas. Una analogía

bidimensional se muestra en la figura 1.10.1, en la cual la superred (la celda unitaria marcada por líneas continuas) está hecha de 2 subredes (celdas unitarias marcadas por líneas punteadas).

Las subredes son usualmente nombradas después que los tipos de átomos que las ocupan⁽³⁶⁾, por ejemplo, las subredes A y B en la figura 1.10.1. La superred L_{12} (cP4) (composición A_3B) ordenada a partir de una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), consiste de cuatro subredes cúbicas simples interpenetrando, una de las cuales es ocupada por átomos B (subred B) y los 3 remanentes por átomos A (subredes A). Similarmente, en la superred L_{21} (cF16 con composición A_2BC), derivada a partir de la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y teniendo también cuatro subredes cúbicas simples, hay 2 subredes A, una subred B y una subred C.

Por definición, un límite de antifase es una interface separando 2 cristales idénticamente orientados que han sido desplazados uno con respecto al otro una distancia \mathbf{p} ; no hay restricción cristalográfica sobre el plano normal \mathbf{n} de la interfase. Un dominio de antifase dentro de un cristal ordenado es una región que ha sido envuelta por una pieza continua de límite de antifase. La figura 1.10.1 muestra un dominio de antifase y el límite de antifase que lo rodea en una superred bidimensional.

Existen 2 procesos distintos de formación de los límites y los dominios de antifase en las aleaciones ordenadas. Tales procesos son nombrados transformaciones orden-desorden y la disociación de las dislocaciones. Las transformaciones orden-desorden, ocurren durante el enfriamiento a través de cierta temperatura de transición; la circunstancia ampliamente considerada ha sido que el ordenamiento tiene lugar en un grano cristalino desordenado o en cristales de rango de orden corto, precediendo primero por la nucleación de pequeñas regiones ordenadas o núcleos, y seguida por el crecimiento de las regiones ordenadas, las cuales se transforman en dominios de antifase cuando eventualmente entran en contacto. En el mecanismo de las dislocaciones, un límite de antifase aparece en la forma de una cinta usualmente cerca acoplado dos o más dislocaciones parciales, y en general, el vector \mathbf{p} del límite de antifase es igual al vector de Burgers de la dislocación que produce el límite de antifase.

Un límite de antifase ideal es un plano agudo que separa dos dominios cristalinos idénticamente orientados que han sido desplazados rígidamente y relativamente uno con otro, por un vector \mathbf{p} . Los átomos se colocan en posiciones ideales de la red hacia arriba del límite, y la composición y el grado de orden son uniformes a través de los dominios.

Algunas estructuras con superred se relacionan una con otra mediante la introducción de límites de antifase periódicamente sobre planos cristalográficos definidos. La estructura DO_{22} es obtenible a partir de L_{12} mediante la creación o formación de un límite de antifase sobre cada capa atómica secundaria $\{001\}$; la estructura DO_{23} se deriva a partir de la estructura L_{12} mediante la formación de un límite de antifase sobre cada cuatro planos atómicos $\{001\}$ (ver figura 1.10.2).

En ambos casos la composición del compuesto permanece A_3B pero la estructura del cristal se transforma en tetragonal. Con esta base, frecuentemente se argumenta que las estabildades relativas de DO_{22} y DO_{23} vs. L_{12} son reflejadas en la energía del límite de antifase $\{001\}$ en L_{12} ,

las llamadas, aleaciones con límites de antifase $\{001\}$ de baja energía son menos estables con respecto a DO_{22} o DO_{23} que aquellas con límites de antifase $\{001\}$ de alta energía⁽³⁰⁾. En el marco de trabajo de cálculo de par potencial, si la estructura DO_{22} es estable, la energía del límite de antifase $\{001\}$ en $L1_2$, pudiera ser negativa⁽³¹⁾. Si las interacciones interatómicas son incluidas arriba del cuarto vecino, la energía del límite de antifase $\{001\}$ se ha demostrado que es igual a la diferencia en las energías internas entre $L1_2$ y DO_{22} ⁽³²⁾

La microscopía electrónica de transmisión de electrones (TEM), ha sido usada ampliamente para la observación de los dominios y límites de antifase. Los límites de antifase son vistos usualmente utilizando el método de campo oscuro. En este método, solamente un haz difractado pasa a través de las lentes de imagen.

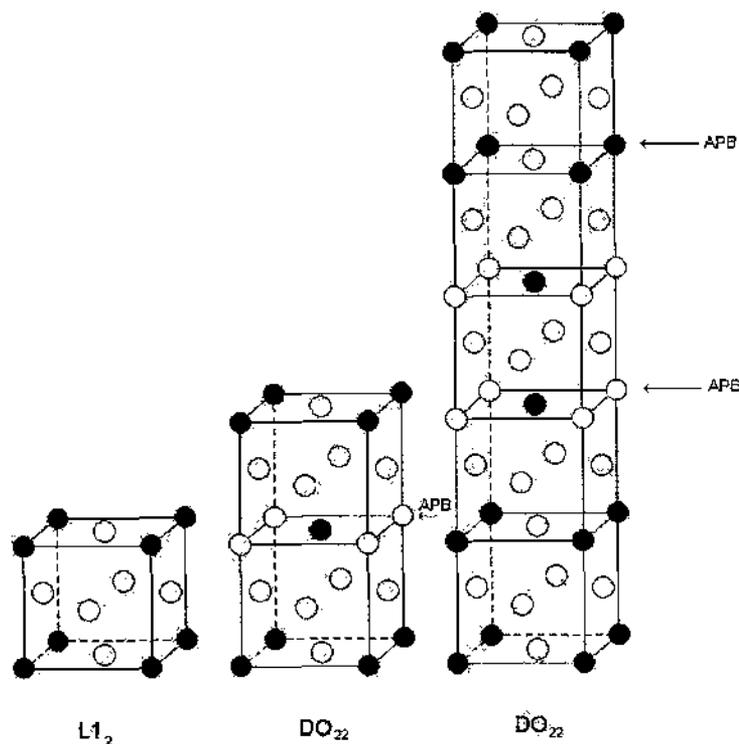


Figura 1.9.2. La estructura DO_{22} se deriva a partir de la estructura $L1_2$ mediante la formación de un APB $\{001\}$ sobre cada 2 capas o planos atómicos $\{001\}$. La estructura DO_{23} se relaciona con $L1_2$ mediante el APB $\{001\}$ sobre cada 4 capas atómicas⁽³⁶⁾.

Capítulo 2. Procedimiento Experimental

2.1 Fabricación de la aleación intermetálica.

Para la fabricación del compuesto intermetálico, se utilizó un horno de inducción marca Linn High Therm, modelo hfg-3 , el cual está constituido por una fuente de poder, una bobina de inducción de 4 espiras de Cu y un crisol. El diámetro de las espiras está en función del diámetro del crisol, el cual va colocado en el interior de la bobina y que funciona como núcleo. El procedimiento se desarrolló de la siguiente forma:

- a) En una balanza electrónica digital marca Mitsu , se pesaron 204 gr de Cu, 20.56 gr de Al y 156 gr de Ni cuyas purezas eran respectivamente 99.9 %, 99.9 % y 99.9 %. Es importante aclarar que estos pesos fueron calculados para obtener la composición deseada de la aleación.
- b) Previamente a la fundición de los metales, éstos se depuraron y lavaron con agua y jabón; posteriormente se secaron y desengrasaron con amilacetato.
- c) Las cantidades anteriores, se colocaron en el crisol de alúmina que va colocado dentro de la bobina de Cu que va acoplada al horno de inducción. Cabe mencionar que el conjunto bobina y crisol están dentro de un cubo de acrílico dentro del cual se inyectó gas argón para de esta manera formar una atmósfera inerte y libre de oxígeno
- d) Se procedió a fundir la carga para formar la aleación ternaria de CuNiAl, misma que se conoce como aleación "madre".
- e) Se coló el contenido del crisol dentro de un molde de Cu para formar el lingote.
- f) Cuando el lingote alcanzó la temperatura ambiente, se procedió a cortarlo y a obtener muestras de él para efectuar la metalografía y los estudios correspondientes.

2.2 Fabricación de los listones

Posteriormente a la obtención de muestras del lingote, se fabricaron de los listones de aleación de CuNiAl intermetálico, mediante una técnica de solidificación rápida.

La técnica empleada para el proceso fue melt spinning o técnica del bloque frío. El aparato utilizado para este fin está ilustrado en la figura 1.8.5.

Esta técnica de solidificación rápida consiste en hacer impactar un chorro de metal líquido contra la superficie fría de un tambor giratorio de Cu. Esto produce que en esa superficie, el metal sea enfriado y solidificado a la vez que es proyectado en forma de listones hacia la periferia. El proceso se lleva a cabo en el interior de una cámara con una atmósfera inerte, creada preferentemente con gas argón para evitar la oxidación del metal debido a la temperatura.

Se realizaron varias "corridas" (procesos de solidificación rápida), variando los diversos parámetros involucrados en el proceso, tales como la presión de inyección de la carga fundida, la velocidad angular de la rueda, y el ángulo formado por el eje longitudinal del crisol y la superficie tangente del tambor (ángulo de ataque). Cada una por separado. Estos ensayos se realizaron con la finalidad de obtener los listones con la mejor morfología.

Los primeros listones que se obtuvieron, fueron de diversas longitudes, siendo la mayor de 25 cm, y la menor de 3 cm aproximadamente. Presentaron porosidad excesiva en la superficie y algunas salientes en forma de "espinas" en la cara lateral del listón, las cuales favorecían la ruptura del mismo.

Se ensayaron diversos valores de las variables antes mencionadas, siendo las más adecuados los siguientes: presión de inyección=80 Psi; velocidad angular del disco: aproximadamente 2600 rpm; ángulo de ataque: aproximadamente 70°.

2.3 Tratamiento térmico

Se procedió a realizar tratamientos térmicos isocronos (tiempo constante y temperatura variable) a los listones. Estos tratamientos isocronos consistieron en tratar térmicamente los listones a diferentes temperaturas, desde, 100 °C, hasta 1000 °C en intervalos de 100 durante 10 minutos. Se seleccionaron 10 muestras de listones y previamente al tratamiento isocrono, cada una se encapsuló al vacío en un tubo cerrado, para conservar una atmósfera inerte y evitar cualquier posible reacción principalmente la oxidación.

Los listones que serían sometidos a las temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500°C, se encapsularon en tubo de vidrio pyrex. Los listones para las temperaturas restantes se encapsularon en tubo de cuarzo ya que éste es resistente a las altas temperaturas de tratamiento.

2.4 Caracterización de muestras

La caracterización de una muestra, consiste en determinar las principales características que rigen sus propiedades⁽¹⁶⁾. Algunos ensayos que se efectuaron para determinar estas características fueron:

- Análisis Químico
- Metalografía
- Medición del Tamaño de Grano
- Dureza Rockwell
- Microdureza Vickers
- Microanálisis
- Microscopía Electrónica de Transmisión
- Análisis Térmico Diferencial

Análisis químico

El análisis químico se realiza para corroborar que los elementos químicos que constituyen la muestra son los de interés, además de comprobar también que la composición química de la muestra es la especificada.

El análisis químico se realizó con un equipo de absorción atómica, para lo cual, se obtuvieron virutas y limaduras (aprox. 10 - 15 gr) de la aleación madre. Tales virutas se disuelven en ácido clorhídrico (HCl) para posteriormente hacer las distintas disoluciones. Esto se hace con el objeto de hacer el análisis químico correspondiente.

A continuación en la tabla 2.4.1, se muestra el resultado de los análisis químicos efectuados tanto a la aleación de llegada (aleación "madre") y a los listones (aleación con solidificación rápida).

TABLA 2.4.1. Composición (wt.%) de la aleación "madre" y con solidificación rápida.

| Muestra | Cu | Ni | Al |
|------------------|-------|-------|-------|
| Aleación "madre" | 47.61 | 36.51 | 15.87 |
| Listones SR | 43.93 | 40.14 | 15.93 |

Preparación Metalográfica

Al proceso de corte, desbaste, pulido y micro o macroataque de una muestra, se le denomina preparación metalográfica^(17,25). Cada uno de estos pasos se debe realizar con extrema precaución ya que la falta de cuidado durante la realización de cualquiera de éstos, afecta a los posteriores y en casos extremos, una preparación impropia de la muestra puede resultar en la exhibición de una estructura falsa lo cual conduciría a una interpretación errónea.

Un espécimen metalográfico preparado satisfactoriamente tanto para investigación macro y/o microscópica deberá incluir un área plana lo suficientemente grande para poderla estudiar y que sea además representativa de la muestra⁽²⁵⁾.

Para distinguir claramente los detalles estructurales que la muestra exhibe, esta superficie deberá estar libre de cualquier cambio causado por deformación de la superficie, flujo o erosión del material provocado por un exceso de presión durante el pulido y aún durante el desbaste, y también de las llamadas "colas de cometa" que son defectos superficiales causados por una deficiente operación de pulido.

En el presente trabajo, la preparación metalográfica se desarrolló como sigue:

1. Corte del lingote y obtención de la muestra.

La muestra se obtuvo cortando del lingote de la aleación "madre", un pedazo de forma cuadrangular con dimensiones 1.5cm x 1.5 cm aproximadamente.

La operación de corte, se llevó a cabo con una máquina de corte marca LECO, modelo ALX10, la cual efectúa el corte del lingote mediante un disco delgado de carburo de silicio.

En lo que concierne a los listones, debido su tamaño y difícil manipulación, se optó por montarlos en bases de baquelita para facilitar su manejo. Para este efecto, se utilizaron unos sujetadores metálicos que presionan el listón y lo mantienen en la posición deseada, lo cual facilita su montaje en la base de baquelita.

2. Montaje.

El montaje se hizo en una máquina encapsuladora marca LECO, Mod PR-10, colocando el listón de aproximadamente 1.5 cm de longitud, en posición perpendicular (de perfil) a la cara plana de la base móvil del tubo que se encuentra ubicado en la parte superior de la encapsuladora. Se cubrió con polvo de cobre y baquelita la cual tiene la propiedad de ablandarse térmicamente, compactarse y endurecerse.

Se colocó en el extremo abierto del tubo una tapa metálica desmontable. El polvo junto con la muestra, se compactó aplicando una presión de aproximadamente 4000 psi sobre la base móvil del interior del tubo; posteriormente se colocó alrededor del tubo con la muestra un anillo de calentamiento, el cual elevó la temperatura de la baquelita hasta que adquirió una consistencia pastosa, manteniendo la temperatura durante 10 minutos. Se deja enfriar, se retira el sello metálico y se saca la muestra con el listón.

3. Desbaste.

El desbaste es una operación que consiste en hacer friccionar la superficie plana de la muestra, contra unas lijas de diferentes tamaños de grano. Esto se hace para remover las impurezas tales como el óxido ó cualquier otro material indeseable. El desbaste inicial se realizó con lija 240 considerada como de grano grueso, utilizando agua como refrigerante y lubricante.

Posteriormente, se realiza la misma operación pero con lijas de tamaño de grano menor o mas fino, tales como 320, 400 y 600. Es importante mencionar que cuando se realiza el cambio de lija (a una de menor calibre), la muestra se debe rotar 90 grados para eliminar las rayas producidas por la lija anterior^(17,25). Esta labor, se debe realizar sobre una superficie totalmente plana, de tal manera que el desbaste de la pieza sea uniforme.

La bibliografía consultada^(17,25) recomienda tiempos de desbaste cortos y tiempos prolongados de pulido. En el presente trabajo, el cambio de lija se efectuó cuando mediante una inspección visual de la superficie de la muestra, se determinó que las rayas producidas por la lija anterior a la actual habían sido eliminadas.

4. Pulido.

Posteriormente al desbaste, se procede a pulir la muestra. Esto se hace utilizando una máquina para pulir marca LECO, Mod AX-3, la cual cuenta con un disco rotatorio cuya superficie se encuentra cubierta por un paño denominado "microcloth". La superficie de este paño, está formada por fibras muy delgadas y finas.

El paño, se debe humedecer primero con agua para después cubrirlo con una suspensión de agua con polvo de alúmina que es el abrasivo para eliminar las rayas que se encuentran en la superficie de la muestra y que son producto del desbaste. El pulido tiene la finalidad de darle a la muestra el acabado final y se realiza friccionandola sobre el paño, y moviendo a la misma en sentido contrario a la dirección de giro del disco. Este movimiento se debe hacer para evitar la formación de las llamadas "colas de cometa" que son rayas que se forman sobre la superficie de la muestra^(17,25) debido al movimiento giratorio del disco. Se recomienda⁽²⁵⁾ que la velocidad de pulido para los materiales intermetálicos sea alta.

Al igual que las lijas, el polvo de alúmina, tiene diferentes graduaciones, mismas que determinan el tamaño de las partículas. Estas graduaciones son: $1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ y $0.03\mu\text{m}$. El pulido se hace primeramente con alúmina de $1\mu\text{m}$ y se termina con la alúmina de $0.03\mu\text{m}$.

5. Microataque y observación de muestras.

El microataque consiste en inducir una ligera actividad de oxidación en la superficie de la muestra, mediante la aplicación de un agente químico llamado reactivo de ataque. Esto se hace con el objetivo de revelar la microestructura y poderla observar en el microscopio, ya sea óptico ó en el microscopio electrónico de barrido.

Típicamente, en la literatura⁽²⁵⁾ se sugiere que para las aleaciones de Cu y Ni, el reactivo adecuado de microataque es una solución compuesta por 5g de Fe_3Cl , 20-50 ml de HCl y 100 ml de etanol. También se sugiere el uso de una solución de 80 ml de agua destilada, 5 ml de ácido sulfúrico y 10 g de dicromato de potasio agregando justo antes de atacar la muestra, 2 gotas de ácido clorhídrico, y por último, sólo para Cu y sus aleaciones se recomienda el ácido nítrico en diferentes concentraciones.

Para la muestra de llegada (obtenida de la aleación "madre"), esta operación se realizó sumergiendo la cara pulida de la misma durante 5 segundos aproximadamente, en la solución preparada con 5g de cloruro férrico (Fe_3Cl)/etanol 95 ml ácido clorhídrico (HCl) 2ml, y lavándose inmediatamente con jabón líquido y agua teniendo especial cuidado de no friccionar demasiado para evitar rayar la superficie pulida de la muestra. Después de lavarla con agua, se debe sumergir en etanol ó en acetona y posteriormente secarla aplicando aire caliente principalmente sobre la superficie pulida de la muestra⁽²⁵⁾.

Puesto que la literatura recomienda el uso de ácido nítrico (HNO_3) en concentraciones variables, con los listones montados en baquelita, se ensayaron varios reactivos de ataque a

base de este ácido. Tales reactivos fueron Nital I, II, III y IV. El nital es una solución de alcohol etílico y ácido nítrico. Los números I, II, III y IV, indican el porcentaje de ácido nítrico disuelto en 100 ml de alcohol.

También se ensayaron en estas mismas muestras, el dicromato de potasio, cloruro férrico y la solución compuesta por 5g de cloruro férrico (Fe_3Cl), 95 ml de etanol y 2 ml de ácido clorhídrico (HCl), siendo esta última la más adecuada.

Los ensayos con la solución de cloruro férrico, ácido clorhídrico y etanol, fueron aceptables, revelando excelentemente la microestructura de las muestras tanto de llegada (aleación madre) como la de los listones. El tiempo de ataque para cada muestra varió, requiriendo mas tiempo las muestras sometidas a mayor temperatura.

La variación en el tiempo fué relativamente grande siendo la diferencia entre el mayor y el menor tiempo de ataque de ± 30 segundos. El tiempo de ataque estandar para las tres primeras muestras de listones fue de un minuto.

Los ensayos con la serie de Nital fueron poco satisfactorios ya que se obtuvo una ligera revelación de la microestructura con un tiempo máximo de 5 minutos observándose después una acción de ataque nula con los nitaes I a III, y un ataque excesivo (picaduras y oxidación) con el nital IV.

El ataque con el dicromato de potasio fué muy desalentador, y es poco recomendable para este tipo de aleación debido a que su acción corrosiva es sumamente alta y rápida, revelando la microestructura un poco más que el nital pero picando demasiado la superficie de la muestra.

Dados estos datos, se optó por hacer una combinación de ambos reactivos de ataque utilizando primero el nital III durante ± 4 minutos para dar a la muestra un ataque primario y posteriormente un ataque secundario con dicromato de potasio utilizando para esto una variante. Con un paño humedecido con la solución de dicromato, se frotó la superficie de la muestra teniendo especial cuidado de no recargarse demasiado para no rayarla.

La revelación de la microestructura fue satisfactoria vista en el microscopio óptico, no así en el microscopio electrónico de barrido (SEM) el cual indicaba una falta de ataque. Se friccionó nuevamente la muestra para atacarla un poco más. Al observar nuevamente la muestra en el microscopio electrónico de barrido, se observó la presencia de ciertas picaduras, muestras evidentes de sobreataque; sin embargo, se recomienda⁽¹⁷⁾, que al querer observar en el SEM la microestructura, es necesario que la muestra, tenga un sobreataque.

Este método de ataque es bueno para la muestra cuando va a observarse en el microscopio óptico y relativamente bueno para el microscopio electrónico de barrido, la única desventaja es que se necesita saber el tiempo exacto de ataque para obtener una microestructura satisfactoria y libre de picaduras. Para esto es conveniente realizar diversos ensayos de prueba y error para encontrarlo.

Es importante mencionar que a las muestras con tratamiento térmico de 400, 600 y 700 °C, se les logró revelar muy poco su microestructura.

Medición del tamaño de grano (Metalografía Cuantitativa).

La medición del tamaño de grano⁽¹⁶⁾, trata con las relaciones cuantitativas entre medidas hechas en un plano de pulido bidimensional y la magnitud de las características microestructurales en las tres dimensiones del metal o aleación. Este también se lleva a cabo para determinar el tamaño de grano promedio que posee la muestra. En el presente trabajo lo que se midió fue la longitud promedio de la dendrita, el grosor promedio de la misma y en las zonas en donde la muestra lo permitía, el espaciamiento entre los brazos secundarios de la dendrita.

El método de cuantificación del tamaño de la dendrita para la muestra bajo estudio, fue el método de cuerdas⁽¹⁶⁾. Este método consiste en trazar sobre una fotografía de la microestructura bajo estudio, una serie de líneas rectas de longitud conocida en diversas direcciones, esto es, vertical, horizontal o diagonalmente. Posteriormente, se procede a cuantificar el número de intersecciones que tiene cada una de las líneas trazadas con las dendritas y/o con los límites de la dendrita. El número de intersecciones obtenido, se sustituye en la siguiente ecuación⁽¹⁶⁾:

$$L_3 = \frac{L_T}{PM}$$

en donde: L_3 = Tamaño de la dendrita (cm)

L_T = Longitud de la línea de cuantificación

M = Amplificación.

P = Número de intersecciones

Los valores de L_3 obtenidos se promedian y el valor calculado es el tamaño promedio de la dendrita que se encuentra presente en la muestra.

Macro dureza Rockwell

La dureza de un material se define como la resistencia que opone el mismo, a ser penetrado por otro cuerpo.

Para este ensayo, se utilizó un probador digital de dureza Rockwell marca LECO modelo RT-120A, empleando para esto un indentador con punta de diamante ó con un balín de forma esferocónica hecho de acero aleado con tratamiento térmico. La prueba se realizó, aplicando una carga de prueba de 150 kg.f con el primer indentador ó de 100 kg.f para el indentador de acero.

Es importante mencionar que este ensayo sólo se llevó a cabo en la aleación "madre", y no en los listones, ya que el tamaño de éstos no lo permitió.

La dureza promedio obtenida en la muestra de llegada fué 25.27 Rockwell C.

Microdureza Vickers.

Puesto que el tamaño de los listones no permite hacer ensayos de macrodureza, se optó por hacerles un ensayo de microdureza. Para tal efecto, se utilizó un microdurómetro marca Matsuzawa, modelo MHT2.

Con un indentador de diamante y carga de prueba de 25 gr.f, se realizó el ensayo. El valor de la microdureza se determina midiendo en forma diagonal, la distancia existente entre los vértices de la huella cuadrada dejada por el indentador. Se obtienen dos lecturas las cuales se promedian y el resultado obtenido, se compara con una tabla de valores para encontrar el valor de microdureza correspondiente a dicho promedio⁽¹⁶⁾.

Microanálisis

El microanálisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM-6400, que cuenta con un detector especial (microsonda) para efectuar el análisis elemental. Este equipo cuenta con un microprocesador que tiene instalado un programa que puede cuantificar (porcentaje en peso) los elementos químicos detectados.

El microanálisis puede hacerse de varias formas^(16, 26, 27):

- 1) Análisis total (barrido de la muestra). Determina la composición química de la superficie de la muestra en su totalidad
- 2) Análisis puntual. Este se hace en un punto específico de la muestra como puede ser el interior de un grano o en una frontera o límite de grano.
- 3) Line Scan. El Line Scan o microanálisis de barrido de línea, consiste en hacer una serie de análisis puntuales, a lo largo de una dirección o ruta lineal definida en la muestra. Este se realiza con el propósito de determinar gradientes de concentración elemental en una zona específica de la muestra.
- 4) Mapeo. El mapeo consiste en la realización de varios análisis puntuales, de tal manera, que se cubre una región o área específica de la muestra. El mapeo, proporciona información tanto cualitativa como cuantitativa, sobre la distribución espacial de los constituyentes de una muestra.

Los tipos de análisis que se efectuaron a la muestra de llegada y a los listones fueron Análisis Puntual, Line Scan y Mapeo. Los resultados obtenidos, se presentan en el siguiente capítulo de resultados y discusiones.

Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión, es única entre las técnicas de caracterización de materiales, ya que ésta permite esencialmente, el exámen simultáneo de características microestructurales a través de imágenes de alta resolución, así como la adquisición de información tanto química como cristalográfica, a partir de pequeñas regiones (submicrométricas) de la muestra^(16, 28).

En la microscopía electrónica de transmisión, los electrones, que son la fuente de iluminación, son transmitidos a través de la muestra, la cual debe ser muy delgada, transparente a los electrones para generar alguna forma de contraste que permita la observación de la estructura

interna de la muestra. La imagen resultante despliega detalles estructurales con muy alta resolución, cuyo orden es de fracciones de nanómetro, consiguiéndose con esto, la examinación de la estructura a una escala microscópica⁽¹⁶⁾.

El ensayo de TEM (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy), se efectuó en un microscopio electrónico de transmisión marca Jeol, modelo 2010 de 200kV. Este microscopio tiene una capacidad de amplificación de hasta 1.5 millones.

Preparación de muestras para TEM.

La preparación de las muestras para TEM, se debe realizar con sumo cuidado, ya que la adecuada observación de la imagen, esto es, resolución y obtención de buenos patrones de difracción de electrones, dependerá de lo cuidadosa que sea la preparación de estas muestras. El procedimiento se realizó de la siguiente manera:

1. Obtención de la muestra: Se obtiene un volumen pequeño de la muestra, para lo cual, se utilizó una máquina de corte marca LECO, Mod. ALX-10, la cual efectúa el corte de la muestra, con un disco delgado de carburo de silicio.

2. Corte fino. La muestra obtenida en el paso 1, se montó en un dispositivo para cortes finos denominado cortadora de disco de diamante. En ésta, se pueden obtener laminillas de hasta 0.25mm de espesor⁽¹⁶⁾.

3. 1er desbaste. La laminilla obtenida, se somete a un proceso de desbaste, para reducir el espesor de la misma. Para tal efecto, se emplea una lija de calibre y/o tamaño de grano mediano. La laminilla debe tener un espesor final de aproximadamente 200 μm o un espesor similar ó cercano al del papel aluminio. Este último es el más deseable, ya que se facilita el corte de la muestra en discos de 3mm de diámetro.

4. Corte de la muestra en discos de 3mm de diámetro. Posteriormente al 1er desbaste, se procede a cortar la muestra en pequeños discos de 3mm de diámetro. Esta operación se realizó trazando primero un círculo sobre la laminilla, utilizando como modelo una plantilla metálica, la cual incluye orificios circulares de diferentes diámetros así como ranuras delgadas rectilíneas y curvas. El corte de los discos se efectuó posteriormente con unas tijeras comunes.

5. 2o Desbaste. Debido a que las muestras para microscopía electrónica de transmisión deben ser delgadas y transparentes a los electrones⁽²⁸⁾, los discos obtenidos son sometidos a un segundo desbaste, pero en este caso se emplea un aparato llamado "Dimpler". En este aparato la muestra es reducida en espesor hasta aproximadamente 100 μm . Para tal fin, el disco muestra es montado en un sujetador especial, el cual a su vez va montado en una base rotatoria.

El desbaste se hace en la superficie del disco, mediante la suave acción de un tambor giratorio de metal, el cual es bañado en su superficie con una suspensión especial, en donde se

encuentra el abrasivo que puede ser polvo de diamante o alúmina. El tambor gira en dirección perpendicular a la dirección de giro de la base rotatoria, consiguiéndose con esto que la zona desbastada tenga una forma semejante a un valle ó cazuela. Es importante mencionar, que el desbaste se debe realizar en ambos lados del disco muestra.

6.Reducción final de espesor. Existen varias técnicas para realizar la reducción final de espesor tales como el electropulido o electro-adelgazamiento, la técnica de la ventana, el Ion Beam Milling, entre otras ^(16,28).

La técnica que se utiliza con más frecuencia, es la del electropulido, ya que es rápida y sencilla,; sin embargo, debido a la peligrosidad de los reactivos que se utilizan, su empleo queda casi restringido a personal experimentado. A pesar de ésto, el electropulido se empleó para este caso, ya que se dispuso de suficiente material muestra para electropulir y ensayar.

La Técnica del Ion Beam Milling (IBM) no fue empleada, por que el tiempo utilizado con ésta, es demasiado. La técnica del IBM, se utiliza cuando se tiene muy poco material para ensayar, ya que se puede obtener una excelente muestra en un primer intento.

El electropulido, es un método que consiste en hacer incidir 2 jets o chorros del electrolito, sobre ambas caras de la muestra. Esta se sujeta con un holder o sujetador, el cual está hecho típicamente de un polímero de fluorocarbono. Frecuentemente, se utiliza un cátodo de platino el cual junto con las boquillas por donde fluirá el electrolito serán los cátodos; la muestra funciona como ánodo.

La reacción electroquímica que ocurre, ocasiona que el metal sea removido de la superficie de la muestra. La reacción debe realizarse , hasta que la muestra sea perforada muy ligeramente.

La figura 2.4.1 es un esquema representativo del método del electropulido^(16,28). Puesto que algunos reactivos para electropulir son muy agresivos, esto es, queman y/o corroen la muestra muy rápidamente, la bibliografía consultada ^(16,28) recomienda bajar la temperatura del reactivo hasta 1 ó 2 °C por arriba de cero y en algunos casos inclusive menos. Esta practica se hace con la finalidad de atenuar la reactividad del agente y evitar la disolución de la muestra en él.

Para bajar la temperatura del reactivo, es necesario el empleo de un recipiente chico y otro grande, de modo que el recipiente chico pueda ser introducido en el grande. El primer recipiente deberá contener el agente químico y el segundo, alcohol etílico puro o mezclado con agua en proporción de 1:3 (una parte de alcohol por tres de agua). Se emplea alcohol puro cuando la temperatura deberá bajarse por debajo de cero grados centígrados; y se emplea alcohol con agua cuando la temperatura se bajará hasta cero o hasta algunos grados por arriba de cero.

El decremento en temperatura del reactivo se logra agregando nitrógeno líquido al recipiente grande que contiene el alcohol etílico puro o con agua según sea el caso, e introduciendo en este mismo recipiente, el recipiente pequeño que contiene el agente químico. La temperatura del reactivo se deberá medir con un termómetro especial sensible a bajas temperaturas. Cuando se alcanza la temperatura deseada se puede comenzar a electropulir o electroadelgazar la muestra.

El propósito del electropulido, es el de reducir mediante acción química, la superficie de la

muestra, hasta perforarla ligeramente, a la vez que darle el acabado final para posteriormente analizarla u observarla en el TEM.

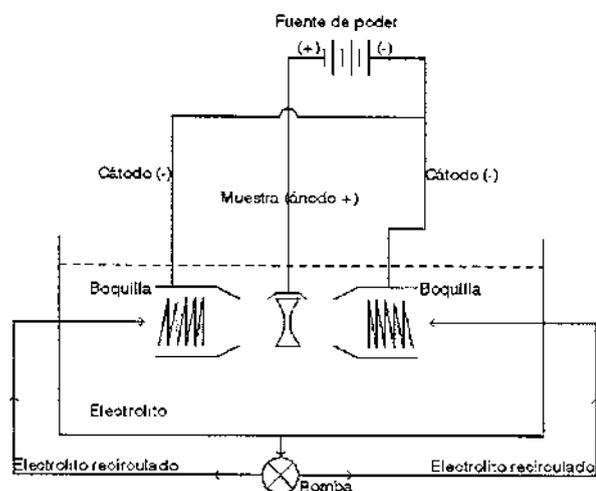


Fig.2.4.1. Esquema representativo del electropulido.

En la revisión de la literatura^(16, 28) se encontraron 3 reactivos o electrolitos para electropulir muestras de Cu, Ni, Al y sus aleaciones. Tales reactivos fueron:

- Una solución compuesta por 30% de ácido nítrico + 70% de agua.
- Una solución compuesta por 10% de ácido perclórico y el 90% restante de alcohol etílico.

Para la muestra bajo estudio se probaron los 2 reactivos mencionados comenzando por la solución de 30% de ácido nítrico + 70% de agua. Aun cuando se bajó hasta cero la temperatura de este agente químico, se tenía el inconveniente de que ennegrecía demasiado las muestras y aunque sí lograba perforarla con un tiempo máximo de 30 +/- 5 minutos, no se alcanzaba a definir la imagen en el microscopio electrónico de transmisión.

Se optó entonces por bajar la temperatura todavía mas, pero se presentó el inconveniente del punto de congelación del agua con lo cual debido al decremento de temperatura, la solución se congeló. Se tomó entonces la resolución de cambiar el agua de la solución, por alcohol ya que el punto de congelación de éste es menor. Con este cambio de constituyente se logró bajar la temperatura hasta aproximadamente -8 o -10 °C. Contrario a lo que se esperaba, la muestra se siguió ennegreciendo y se optó por cambiar el reactivo químico.

El agente químico que se utilizó esta vez fue la solución compuesta por 10 % ácido perclórico y 90 % alcohol etílico. El empleo de esta solución produjo resultados aceptables ya que la muestra obtenida presentó una superficie limpia y brillante además de que la actividad química del agente con la muestra fue tal que la remoción de material por el agente químico produjo zonas delgadas, apropiadas para observación mediante microscopía electrónica de transmisión. Es importante hacer la aclaración de que dentro de las variables que se pueden manipular para mejorar el acabado y características de la muestra, están: el voltaje y la corriente aplicados; sin embargo, para el caso bajo estudio, los valores de voltaje y corriente que se reportan así como el tiempo de exposición fueron los más adecuados.

El tiempo de exposición (electropulido), fue de aproximadamente 3-6 minutos, con voltaje de 10 aproximadamente y una intensidad de corriente de 4 mA.

7. Observación de muestras

Habiendo terminado la preparación de la muestra, ésta se colocó en una bayoneta, la cual a su vez se introdujo en la columna del Microscopio Electrónico de Transmisión TEM. El microscopio tiene acoplados entre otras cosas, un detector de rayos x y una cámara fotográfica.

Se buscaron zonas de interés, se sacaron fotografías de las mismas y se obtuvieron también patrones de difracción correspondientes a dichas imágenes. Los patrones de difracción de electrones que constan de un arreglo de puntos luminosos son típicos de los monocristales. Si el haz electrónico es bastante ancho o la muestra está formada por varios cristales pequeños orientados aleatoriamente, es decir, en una muestra policristalina, el patrón de difracción estará formado por anillos concéntricos cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del cristal.

Un patrón de difracción contiene básicamente 2 tipos de información ^(16,26,29):

- 1) El arreglo espacial definido en función de la simetría que presenta el patrón, de los valores de las distancias que existan entre los puntos de difracción y el punto central, y los ángulos que se forman entre las líneas que van del centro a cada uno de los puntos.
- 2) La cristalografía, a partir de un conjunto de patrones de difracción obtenido en diferentes orientaciones de la muestra y las intensidades de los puntos de éstos. Así, al hacer una comparación entre las intensidades de diferentes puntos difractados, y los diferentes patrones de difracción, es posible obtener el tipo de la celda unitaria que presenta el cristal en estudio.

Posteriormente a la obtención de las imágenes, se procedió a caracterizar la fotografía y a determinar el compuesto correspondiente al patrón de difracción

8. Interpretación del patrón de difracción.

La interpretación de un patrón de difracción también llamada indexación, consiste en determinar la estructura cristalina⁽²⁹⁾, así como confirmar el compuesto ó fase correspondiente a dicho patrón. Esto se hace mediante una serie de cálculos para determinar las distancias interplanares de los planos atómicos que aparecen en el patrón de difracción. Posteriormente se comparan los datos obtenidos (distancias interplanares), con los datos reportados en la literatura y que aparecen en forma de fichas. Cada ficha es específica para un elemento dado, por ejemplo, existe una sola ficha con valores determinados y constantes de distancias interplanares para el Cu, así como para otros elementos y/o compuestos.

Las distancias interplanares se calculan midiendo primero, la distancia que hay entre el punto más brillante llamado eje de zona, y el o los contiguos. Esta operación, se realiza colocando el negativo obtenido sobre una pantalla fluorescente, y midiendo con una lente especial, la distancia existente entre puntos tomando como referencia el punto central del patrón (eje de zona o haz transmitido), que generalmente es el más grande y el más brillante. La medida obtenida se denomina r , y se sustituye en la siguiente ecuación :

$$d = \lambda / r$$

en donde d = distancia interplanar(angstroms)

λ = longitud de onda del haz de electrones para un voltaje dado (.025 angstroms en nuestro caso)

l = longitud de cámara utilizada (120cm para nosotros)

r = Radio medido en el patrón de difracción (cm).

CAPITULO 3 RESULTADOS Y DISCUSION

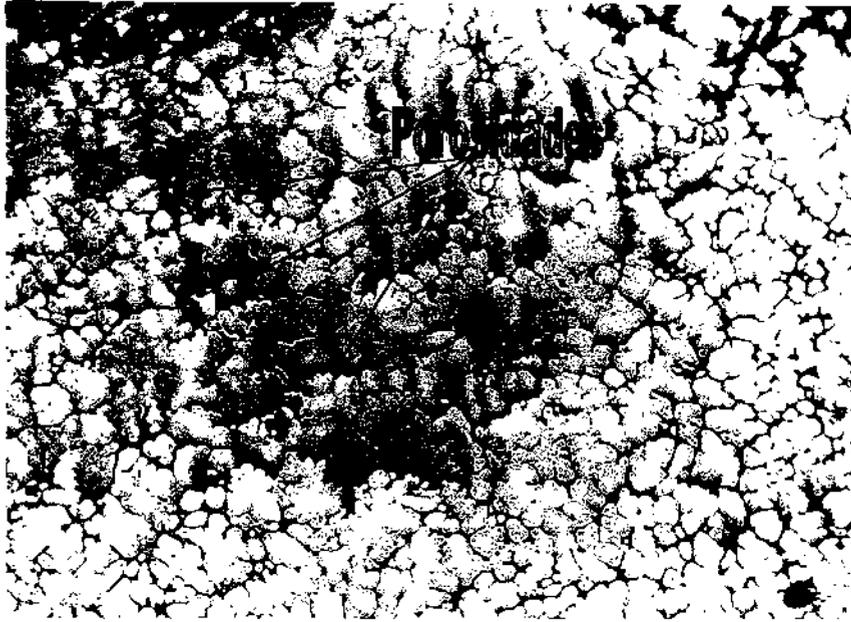
3.1 Aleación “madre”

3.1.1 Microestructura

La microestructura de la aleación madre (figura 3.1.1.1(a) y (b)) presenta un modo de solidificación dendrítica equiaxiada en donde se observa cierta homogeneidad en la distribución de éstas y una forma redondeada de las fronteras con la fase interdendrítica. Este modo de solidificación es característico de las aleaciones que solidifican con gradientes térmicos muy bajos y con cierta agitación o movimiento durante la colada⁴⁶. Sin embargo, en nuestro caso no hubo tal movimiento ni agitación y la estructura dendrítica equiaxiada se originó debido a que, durante la solidificación, el metal líquido que rodeaba al metal sólido en crecimiento estaba subenfriado y por lo tanto se produjo un gradiente térmico negativo desde el líquido hacia la interface sólido – líquido⁴⁷. El modo de solidificación dendrítica equiaxiada también se puede originar por una baja temperatura de colada⁴⁸.

Se observan también algunas porosidades o cavidades (figura 3.1.1.1(a)) en determinadas partes de la muestra las cuales se deben al proceso de fabricación de la aleación. El tamaño promedio (diámetro) de las dendritas equiaxiadas para esta muestra es de aproximadamente 50 μ m (ver fig. 3.1.1.1 (a)).

A mayores aumentos (fig. 3.1.1.1.(b)), se aprecia que la dendrita tiene una distribución elemental diferente, la cual se manifiesta por la presencia (en el interior de la dendrita) de pequeñas regiones oscuras (RO). Estas regiones oscuras son fácilmente distinguibles por su forma de un solo punto negro o serie de puntos agrupados uno tras de otro para formar líneas rectas y en la mayoría de los casos, líneas curvas. Estos puntos y agrupaciones de puntos se encuentran en el interior de una matriz, la cual presenta una composición elemental muy ligeramente diferente de la de éstos (ver tabla 3.1.1.2.). Sin embargo, también presentan valores de microdureza mayores que las de las demás zonas (ver sección 3.2.4, tabla 3.2.4.1), esto es, la fase interdendrítica y la matriz.



(a)



(b)

FIGURA 3.1.1.1 Microestructura con crecimiento dendrítico presente en la muestra de llegada. a)200 X (Microscopio óptico); b)2000 X (SEM).

3.1.2 Microanálisis puntual y microanálisis de barrido en línea.

Con la finalidad de detectar un cambio o posible gradiente de concentración desde la matriz dendrítica hacia los límites de grano y viceversa tanto en la aleación "madre" como en los listones, se realizaron microanálisis puntuales y microanálisis de barrido en línea. Los resultados obtenidos de la aleación "madre" se muestran en la figura 3.1.2.1.

Se puede observar que existe una distribución casi homogénea de los elementos Cu, Ni y Al, en el interior de la dendrita (figura 3.1.2.1), cambiando drásticamente esta homogeneidad en los límites de grano. En esta zona se puede apreciar una concentración mayor de Cu la cual es compensada con una disminución de Al. Esto supone que durante el proceso normal de solidificación y la formación de las dendritas, el Cu que es el soluto, fue rechazado hacia el líquido interdendrítico con lo cual éste se enriqueció con el elemento.

Puesto que la concentración de Al en los límites de grano es muy baja, suponemos que el líquido interdendrítico está compuesto principalmente por solución sólida de Cu y Ni. Esta suposición está apoyada en la revisión hecha al diagrama de fases binario de CuNi, el cual muestra una solubilidad sólida total de Cu y Ni a cualquier composición, además de que el Cu tiene mayor afinidad para formar el compuesto con el Ni que con el Al⁽⁴³⁾. Este análisis nos induce a pensar que el líquido interdendrítico es básicamente una solución sólida del tipo CuNi con alguna cantidad pequeña de Al, ya que esta fase (el líquido interdendrítico) generalmente tiende a segregarse hacia los límites de grano⁽⁴⁴⁾. Por otro lado, la matriz dendrítica está formada por una solución constituida por los tres elementos Cu, Ni y Al, siendo la fase preeminente del tipo AlNi.

En el interior de la dendrita, se logran apreciar unas regiones muy pequeñas, unas oscuras y otras claras. Las regiones oscuras aparentan ser partículas de 2ª fase en forma de bastones, algunos largos y otros cortos. Se realizaron análisis puntuales (microanálisis), en estas partículas, en la dendrita y en el líquido interdendrítico. Los resultados se muestran en la tabla 3.1.2.1:

Tabla 3.1.2.1 Composición en diferentes zonas de la aleación "madre" de CuNiAl.

| Composición wt.-% | | | |
|-------------------------|-------|-------|-------|
| Zona de análisis | Cu | Ni | Al |
| Matriz dendrítica | 26.65 | 54.28 | 19.07 |
| Líquido interdendrítico | 67.29 | 24.26 | 8.45 |
| Agrupaciones largas* | 29.65 | 57.11 | 13.24 |
| Agrupaciones cortas* | 21.18 | 58.13 | 20.70 |

* Las agrupaciones corresponden a los grupos de puntos mencionados anteriormente como bastones.

Se observa que existe una concentración mayor de Cu en el líquido interdendrítico, fenómeno observado ya mediante el microanálisis de barrido en línea.

Las regiones oscuras formadas por agrupaciones de partículas en forma algunas largas y otras cortas, muestran un tipo de composición muy similar al de las regiones claras y mucho muy diferente del líquido interdendrítico (ver tabla 3.1.2.1), además de que también presentan

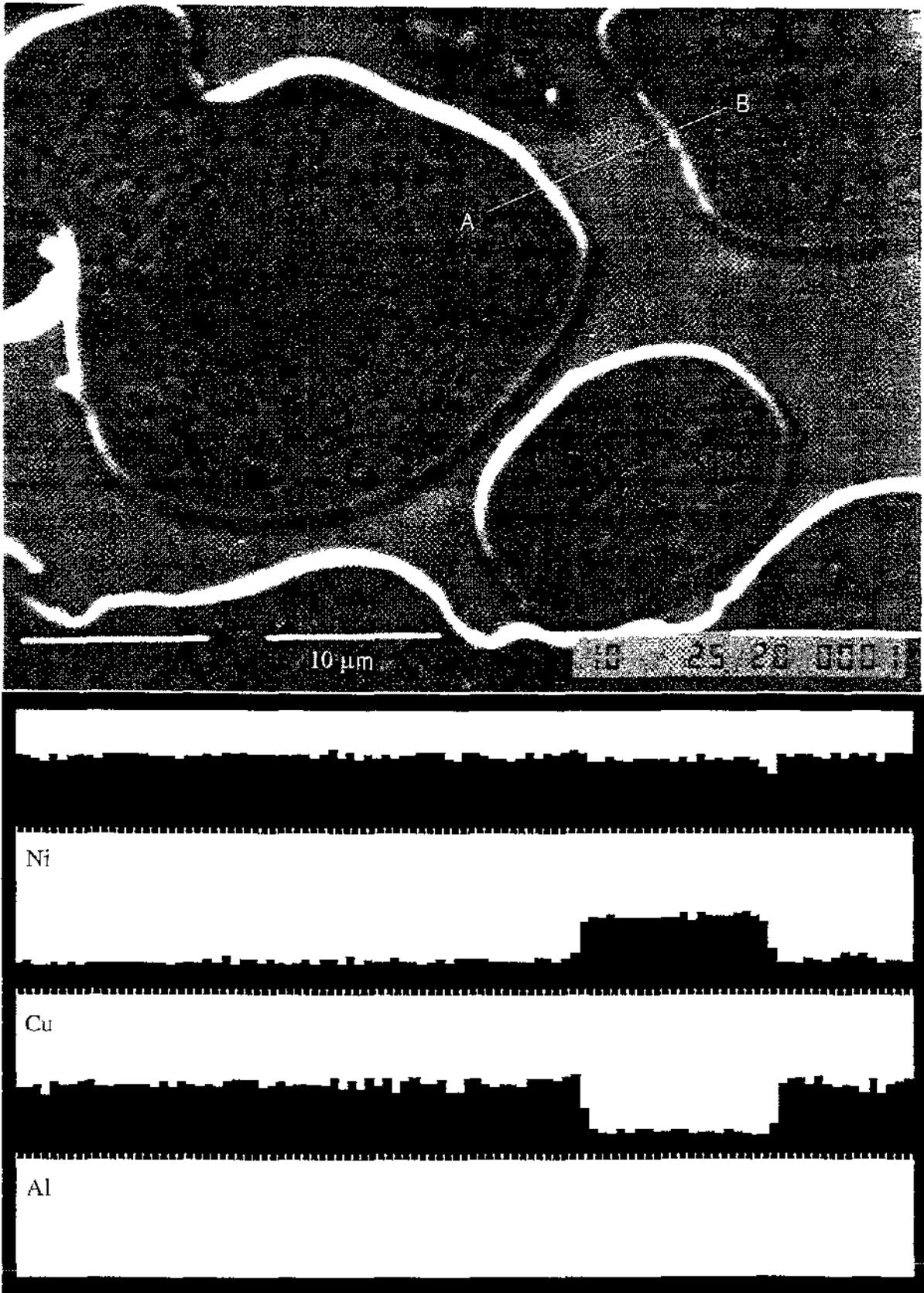


Figura 3.1.2.1. Microanálisis de barrido en línea practicado en la muestra de aleación "madre" o de origen. El análisis se efectuó a lo largo de la línea A-B.

valores de microdureza mayores que los de estas zonas (ver tabla 3.1.3.1). La similitud en composición, y morfología diferente entre los bastones y las regiones claras, sugiere que son dos fases idénticas en composición, pero quizá de estructura cristalina diferente, esto nos hace pensar que las diferencias de microdureza (ver tabla 3.1.3.1) son debidas a este fenómeno.

3.1.3 Dureza Rockwell y microdureza Vickers

En la aleación "madre" o de origen, se realizaron pruebas de dureza Rockwell y microdureza Vickers. La prueba de dureza Rockwell se realizó con un indentador con punta de diamante y aplicando una carga de prueba de 150 kg.f. La dureza promedio obtenida fue de 25.27 Rockwell C.

La prueba de microdureza Vickers se realizó también con un indentador con punta de diamante y aplicando una carga de prueba de 25 gr.f. Cabe hacer la aclaración de que se hicieron pruebas de microdureza en diferentes partes de la muestra y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.1.3.1

Tabla 3.1.3.1. Microdureza Vickers con carga de prueba de 25 gr.f registrada en diferentes partes de la aleación de "madre" o de origen.

| Zona de Prueba | Microdureza Vickers (promedio) |
|-------------------------|--------------------------------|
| Matriz* | 279.531 |
| Líquido Interdendrítico | 197.722 |
| Agrupaciones de puntos | 299.821 |

* Le llamamos matriz a la fase o material en el que se encuentran embebidos los puntos y agrupaciones de puntos.

3.2 Aleación con solidificación rápida

3.2.1 Microestructura

La figura 3.2.1.1, muestra la microestructura presente en la superficie transversal de un listón de la aleación de CuNiAl, obtenido después de la solidificación rápida y sin tratamiento térmico

Se observan en ellos ciertos aspectos predominantes, y estos son:

- La microestructura de los listones sigue siendo dendrítica. La presencia de este tipo de microestructura después de la solidificación rápida indica⁽³⁷⁾ que la velocidad de enfriamiento estuvo en el rango de 10^6 - 10^7 Ks⁻¹. Sin embargo, cuando se calculó la velocidad de enfriamiento de acuerdo a la fórmula empírica:

$$\varepsilon^{1/3} = 50/d$$

en donde

ε = velocidad de enfriamiento

d = espaciamiento dendrítico primario

Se encontró que la velocidad de enfriamiento estuvo en el rango de 10^5 - 10^6 Ks⁻¹

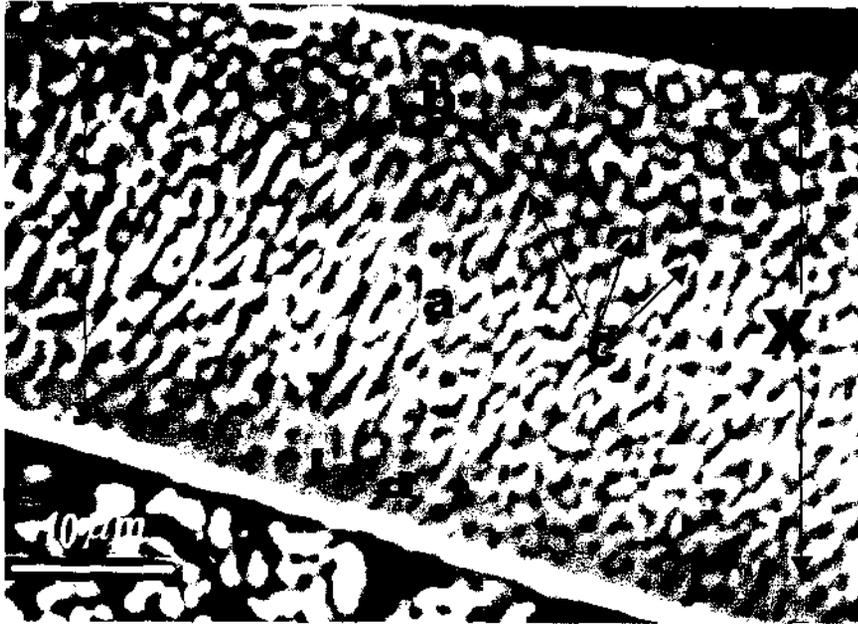


FIGURA 3.2.1.1 Microestructura presente en la superficie transversal de un listón

- El tamaño de la dendrita en el listón es mucho menor (aproximadamente 50 veces), que en la aleación "madre" o de origen. También se observa un gradual aumento en el tamaño de los mismos.
- Existen algunas regiones a lo largo del listón que presentan una combinación de dendritas con un modo de crecimiento equiaxial (zona b) y dendritas alargadas que son columnares (zona a).

Se ha reportado⁽⁵⁾, que el tamaño de los granos, o en nuestro caso, el tamaño de las dendritas así como su dirección de crecimiento, dependen de la velocidad de extracción de calor y de la dirección preferencial de crecimiento dependiendo de su plano cristalino de hábito, respectivamente.

En el caso del tamaño de las dendritas en relación a la velocidad de extracción de calor o de enfriamiento, se establece que, cuando la velocidad de enfriamiento del líquido es muy grande se obtienen también subenfriamientos muy grandes lo cual da lugar a la formación de granos y/o dendritas más finas y pequeñas. Por otro lado, un grano o los brazos primarios de una dendrita crecerán siguiendo la dirección en la que haya una mayor pérdida o extracción de calor⁽⁵⁾.

La microestructura que se encuentra en el listón con solidificación rápida (fig.3.2.1.1) consta de 3 zonas; dos zonas equiaxiadas (b, d) y una columnar (a). Por lo que se desprende entonces que una de las zonas equiaxiales (d) fue la que estuvo en contacto directo con la rueda girante puesto que en esta zona el flujo de calor del metal líquido al substrato se distribuyó en toda la superficie de la rueda; por lo tanto, los brazos de la dendrita crecieron siguiendo estas direcciones. Esto implica que el subenfriamiento en esta zona fue muy grande, es decir, el

líquido se encontraba a una temperatura mucho menor que la de la dendrita solidificada, de ahí el modo de crecimiento equiaxial y pequeño tamaño de los granos y/o brazos dendríticos.

Estos granos y/o brazos dendríticos se encuentran en una zona denominada "chill o fría", son los que solidificaron primero y en los que el subenfriamiento fue mayor. Se denomina zona "chill" o zona "fría" (d), por que fue ésta precisamente, la que estuvo en contacto con la superficie del disco giratorio y por lo tanto, la primera en solidificar.

Por otro lado, los granos alargados son brazos dendríticos que crecieron unidireccionalmente en dirección inversa a la del flujo o extracción de calor. Estos granos y/o brazos dendríticos, crecieron sobre la zona de crecimiento equiaxial o zona "chill" la cual actuaba como un sumidero o disipador de calor.

El modo de crecimiento columnar se originó debido a la formación y solidificación de la zona "chill", la cual se comporta como un disipador térmico, fomentando el flujo y/o transferencia de calor; esto se basa en el análisis efectuado tanto en la revisión bibliográfica como en los resultados observados⁽⁵⁰⁾.

En este punto, se ha reportado que la aleación solidifica totalmente sobre la superficie del sustrato aún cuando el tiempo en que existe contacto directo entre la aleación y el sustrato es muy corto. Este tiempo de contacto directo es suficiente para que la aleación solidifique completamente por lo que cuando el listón es expulsado hacia la periferia debido a la acción giratoria de la rueda, éste se encuentra ya en la fase sólida.

Se aprecian también (fig. 3.2.1.1) algunas regiones que presentan cierta homogeneidad en la morfología, distribución y el tamaño de los granos, y otras que presentan predominancia de granos columnares o de granos equiaxiales en regiones muy delgadas del listón (zona y), aunque existen también regiones muy gruesas del mismo (zona x).

Estas variaciones en el espesor del listón, podrían ser debidas a variaciones en la velocidad de giro de la rueda o bien a variaciones en la presión de inyección del gas argon hacia el interior del crisol. Por su parte, las variaciones morfológicas de la microestructura (zonas predominantemente columnares o predominantemente equiaxiales), podrían ser debidas al movimiento del líquido durante el proceso de solidificación rápida.

En algunas partes del listón (fig. 3.2.1.1), existen en el eje longitudinal del mismo, la presencia de granos y/o dendritas alargadas (zona a) y, en los linderos del mismo, granos y/o dendritas equiaxiales (zona b). Esta morfología microestructural sugiere que la primer zona que solidificó fue la zona "chill", posteriormente tuvo lugar la solidificación y formación de los granos columnares en la forma anteriormente descrita y finalmente la formación de otra zona de crecimiento equiaxial. La explicación para esta última zona es que conforme la interfase sólido-líquido avanza, el volumen de metal líquido disminuye y por consiguiente la pérdida de calor en éste, se efectúa en una forma más rápida y mejor distribuida originandose con esto un modo de crecimiento equiaxial (zona a).

Se observa también que en los límites de grano, parecen estar formadas agrupaciones o cúmulos de partículas de 2ª fase, de forma esférica y/o redondeada (señalados por la letra C).

3.2.2. Tratamiento térmico

Existen varios factores que inducen el crecimiento de grano en una microestructura. Un límite de grano tendrá una fuerza conductora para su movimiento siempre y cuando exista una diferencia de potencial químico de los átomos en los límites de grano. Las dos causas comunes para producir tal diferencia son⁽⁴²⁾:

- a) Diferencia de energía almacenada por trabajado en frío.
- b) Límites de grano curvos.

En adición a lo anterior, la temperatura también tiene un papel importante. Puesto que la movilidad de un átomo saltando a través de un límite de grano está relacionada con el coeficiente de difusión y puesto que éste se incrementa exponencialmente con la temperatura, se encuentra consecuentemente que la movilidad de un átomo y por tanto de un límite de grano es muy dependiente de la temperatura⁽⁴²⁾.

En el presente trabajo, la aleación bajo estudio no fue trabajada en frío, sin embargo, el proceso de solidificación al que fue sometido fue tal que el choque térmico entre el metal fundido y el substrato, de una u otra manera quizá pudo haber generado esfuerzos en la microestructura de la aleación. También, morfológicamente hablando, los límites de grano de la microestructura son curvos y de formas redondeadas. Tales características microestructurales sumadas al tratamiento térmico favorecieron el crecimiento del grano en la forma que se describe a continuación: Como era de esperarse, el incremento en el tamaño de grano es proporcional a la temperatura de tratamiento (fig.3.2.2.1 y 3.2.2.2).

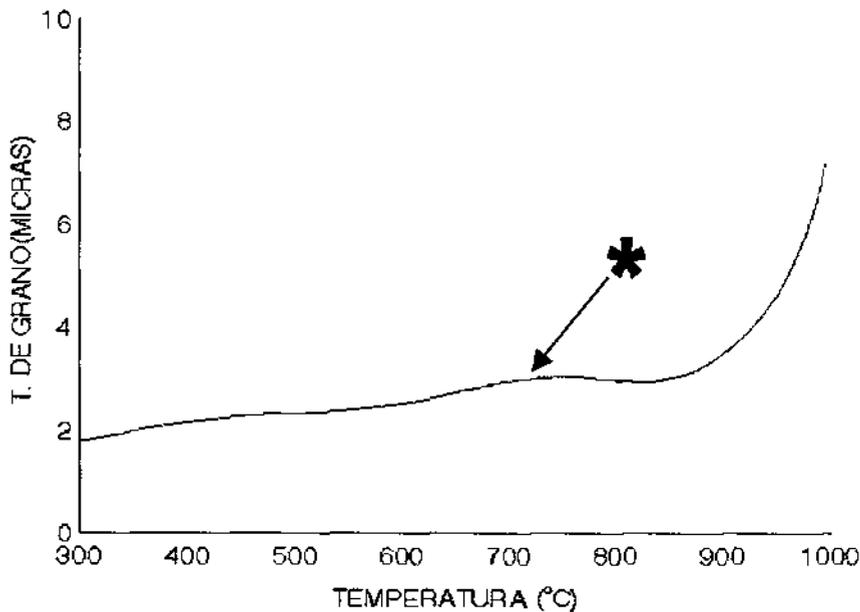
En el rango de temperaturas de 25 (temp. ambiente) a 900 °C, los granos tienden a presentar formas redondeadas, transformándose éstas en formas más abruptas cuando se alcanzó la temperatura de 1000 °C. Este cambio de morfología microestructural, dió lugar a la formación de granos de apariencia poligonal en el listón (fig.3.2.2.2).

Un acontecimiento importante que se observó en este experimento, fue que en el rango de temperaturas de tratamiento de 100-800 °C (ver figuras 3.2.2.1 y 3.2.2.2) se aprecia un cambio poco sustancial en el tamaño de grano, es decir, en el intervalo de temperaturas de 100 hasta 800 °C, el grano conservó una proporcionalidad pequeña y casi constante en su crecimiento rompiéndose ésta e incrementándose cuando la temperatura alcanzó y sobrepasó los 800 °C. La figura 3.2.2.1, muestra la variación en la medida del tamaño del grano con respecto a la temperatura de tratamiento, siendo este cambio más notorio a partir de los 800 °C. Después de 900 °C y hasta 1000 °C, la pendiente de la curva se hace más pronunciada lo cual indica que el crecimiento del grano fue muy acelerado.

Analizando la gráfica de la figura 3.2.2.1 y el desarrollo de la microestructura con el tratamiento térmico (fig.3.2.2.2), se observa que en el rango de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 700°C aproximadamente, la microestructura se conserva dendrítica. Esta microestructura dendrítica se rompe y da lugar al crecimiento de grano cuando se alcanzan los 900°C.

Se observa también que en el rango de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta los 900 °C, los límites de grano contienen una serie de partículas de 2ª fase las cuales crecen

conforme se incrementa la temperatura y disminuyen en número, hasta casi desaparecer cuando se alcanza la temperatura de 1000 °C.



* Es importante mencionar que para la temperatura de 700 °C no fue posible estimar un valor numérico del tamaño de grano; sin embargo, siguiendo la trayectoria de la curva y uniendo los puntos correspondientes a la temperaturas de 600 y 800°C, se especula que el valor del tamaño de grano correspondiente a esa temperatura es el que corta a la curva en el punto señalado por la flecha.

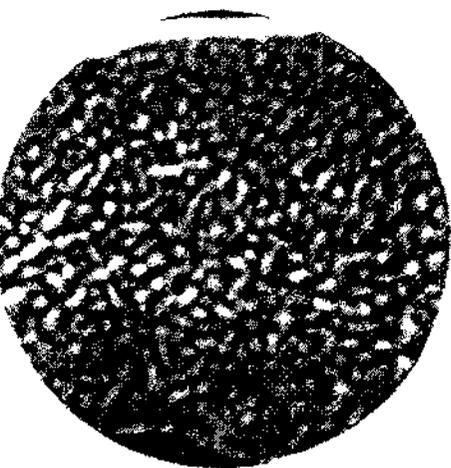
FIGURA 3.2.2.1 Variación del tamaño del grano con respecto a la temperatura de tratamiento

Estos resultados sugieren que en el intervalo de temperaturas de 100 a 700°C la estructura de la aleación es dendrítica y el crecimiento de grano es lento debido a esta estructura además de la temperatura, pero también es debido a la presencia en los límites de grano de las partículas de 2ª fase las cuales dificultan la difusión de átomos hacia el grano, esto es, impiden el crecimiento de los límites.

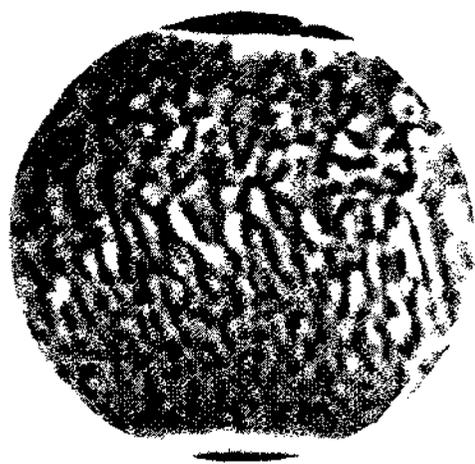
Por otro lado, cuando la muestra entra en el rango de temperaturas de 700 a 1000 °C, el tiempo necesario para alcanzar un tamaño de grano grande es pequeño y disminuye aún más conforme la temperatura se incrementa. Este fenómeno es debido a que cuando la temperatura de la aleación alcanza valores por arriba de 700 °C la estructura dendrítica se rompe totalmente y las partículas de 2ª fase formadas en los límites de grano se disuelven rompiéndose con esto la barrera que impedía la difusión de los átomos hacia el interior del grano.

Se observa también que la interfase entre los granos alargados y los granos equiaxiales permanece en la microestructura de la muestra pero con cierta tendencia a desaparecer en algunas regiones del listón. Se aprecia entonces con esto una homogenización de la microestructura sobre la superficie del listón (ver fig. 3.2.2.3).

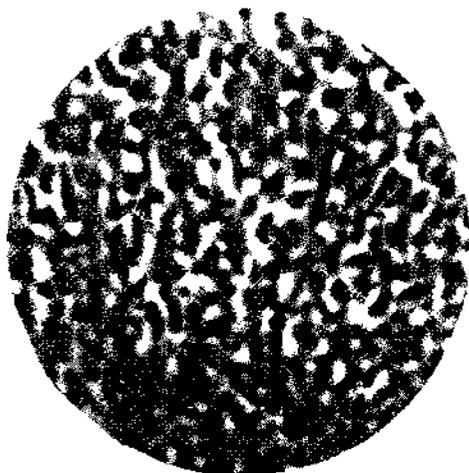
El tratamiento térmico consecuente, indujo cambios notables en lo que se refiere a la composición y dureza de la muestra. Estos resultados, se expondrán en las secciones siguientes.



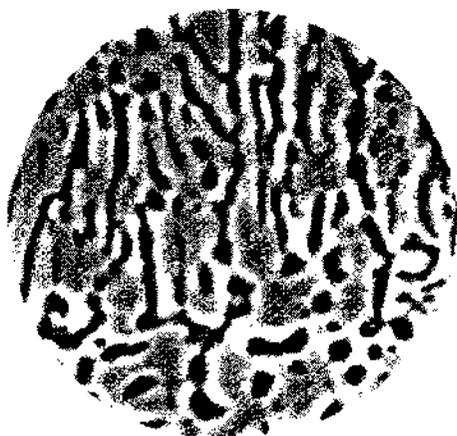
T= Sin trat.
HV= 401.08



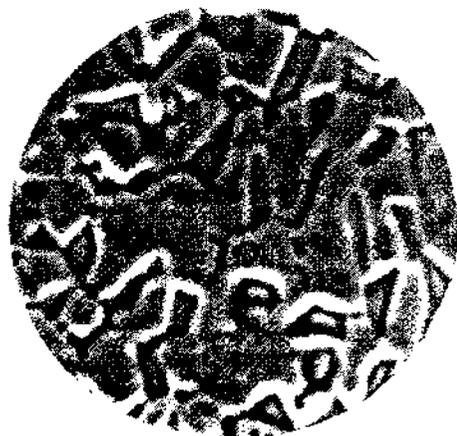
T= 300 °C
HV= 561.18



T= 700 °C
HV=320.17



T= 900 °C
HV= 354.78



T= 1000 °C
HV= 414.335

FIGURA 3.2.2.2 Desarrollo histórico de la microestructura de los listones con el tratamiento térmico isocrono.

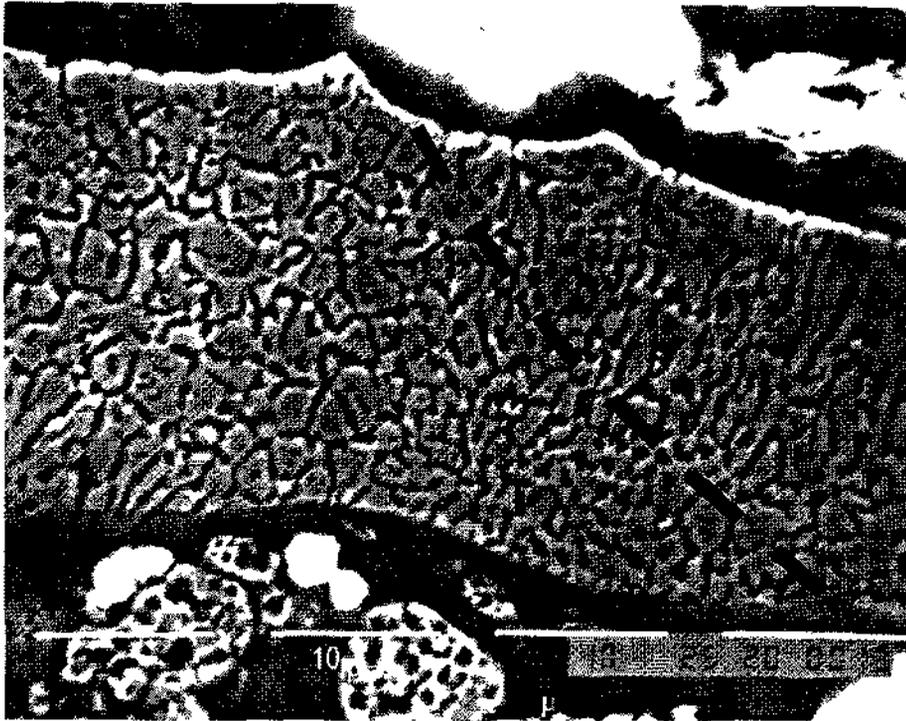


FIGURA 3.2.2.3 Interfase entre granos columnares y equiaxiales. La interfase está representada por la línea segmentada.

3.2.3 Microanálisis puntual y microanálisis de barrido en línea

Los microanálisis puntuales y el microanálisis de barrido en línea, realizados en las zonas de la matriz y los límites de los listones, presentan una distribución elemental similar a la observada en la aleación "madre", sin embargo, la disminución de aluminio y el aumento de Cu en los límites de grano, no fue tan drástica como la observada en la aleación "madre" o de llegada.

Los resultados del microanálisis de barrido en línea practicado en los listones sin tratamiento térmico se presentan en la figura 3.2.3.1 y la tabla 3.2.3.1. En éstos no se aprecia un aumento en la concentración de Cu en los límites de grano del mismo modo que la disminución de Al como en la aleación "madre" o de origen. Sin embargo, es importante hacer notar que a diferencia de la aleación madre, existen zonas (representadas por los picos más altos en el espectro) con concentraciones mayores de Cu y Ni así como de Al.

Esta diferencia puede deberse a que la velocidad de enfriamiento y por lo tanto la de solidificación es tan grande, que no hay tiempo suficiente para terminar y/o continuar el proceso de segregación y/o difusión del Cu hacia la matriz dendrítica y del Al hacia los límites de grano como en el caso de la aleación "madre" o de origen, sino que en esta aleación existe un mayor desorden en cuanto a concentración elemental en la microestructura del listón. Tales variaciones de composición pueden atribuirse a la presencia de fases y/o compuestos diferentes en la microestructura del listón.

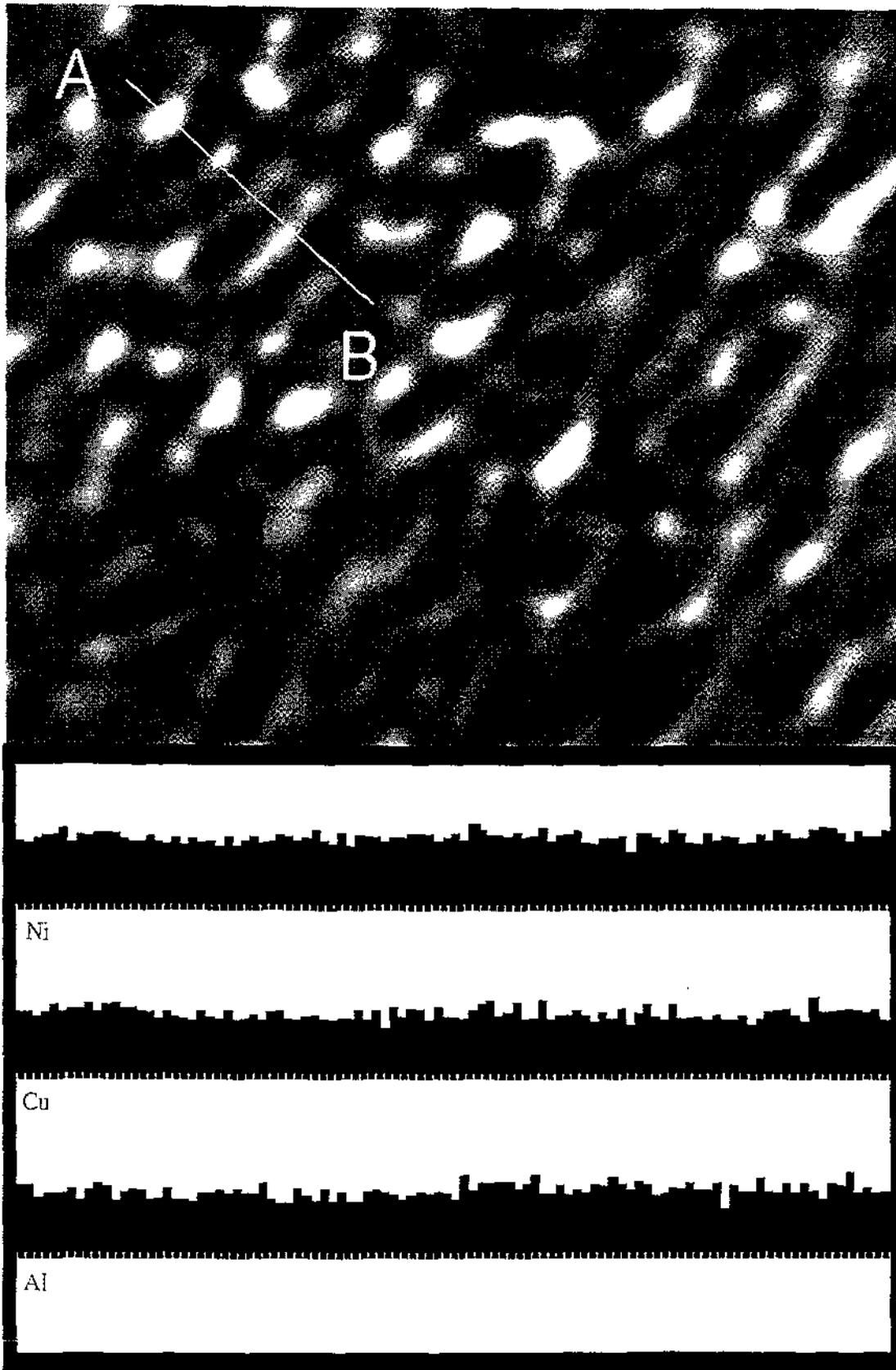


Figura 3.2.3.1 Microanálisis de barrido en línea desde A hasta B, practicado a la muestra de aleación con solidificación rápida.

Tomando como base la temperatura de tratamiento y los datos de microdureza obtenidos (ver sección 3.2.4), se seleccionaron cuatro muestras. Tales muestras fueron las de 300, 600, 700 y 900 °C.

En estas muestras se hicieron microanálisis para determinar la composición química en las diferentes zonas (matriz dendrítica y límite de grano), y averiguar la existencia probable de algún cambio debido al tratamiento térmico. La composición de los listones SR (solidificados rápidamente), en la matriz y los límites de grano, se muestra en la tabla 3.2.3.1.

Tabla 3.2.3.1. Composición en la matriz dendrítica y en el límite de grano de los listones de CuNiAl sin tratamiento y con tratamiento térmico.

| Muestra | Composición promedio (wt. %) | | | | |
|---------|------------------------------|-------------|-------|-------|--------|
| | Matriz | L. de Grano | Cu | Ni | Al |
| Sin Trt | * | | 29.03 | 49.64 | 21.323 |
| Sin Trt | | * | 31.98 | 56.97 | 11.04 |
| M300SR | * | | 34.36 | 39.68 | 14.32 |
| M300SR | | * | 47.53 | 44.14 | 5.29 |
| M600SR | * | | 41.57 | 39.00 | 16.11 |
| M600SR | | * | 47.53 | 31.73 | 12.77 |
| M700SR | * | | 33.56 | 47.26 | 18.49 |
| M700SR | | * | 34.28 | 50.60 | 14.88 |
| M900SR | * | | 49.20 | 30.15 | 11.48 |
| M900SR | | * | 61.77 | 20.42 | 7.97 |

De la tabla 3.2.3.1, se observa que, para las muestras con tratamiento térmico de 300 y 700°C, la cantidad presente de Ni y Cu es mayor en los límites de grano, sucediendo lo contrario con el Al el cuál es más abundante en la matriz. Por otra parte, en las muestras con temperatura de tratamiento de 600 y 900°C, se observa una mayor cantidad de Cu en los límites de grano, y el Ni y el Al son mayores en la matriz.

En las cuatro muestras, el Cu siempre tiene tendencia a segregarse y/o a difundirse hacia los límites de grano, del mismo modo que el Al tiene tendencia de segregarse y/o a difundirse hacia el interior de la matriz. Por otra parte, se observa que la cantidad de Al tanto en la matriz como en los límites de grano decrece drásticamente conforme la temperatura se incrementa desde 100°C hasta 300°C, obteniéndose en este punto la mínima concentración.

Posteriormente a los 300°C, la concentración de Al se incrementa ligeramente en un 10% aproximadamente observándose una concentración máxima de este elemento a 700°C. Sin embargo, a partir de 700 °C, hay una tendencia a decaer, como se puede apreciar en la figura 3.2.3.2 que es una gráfica indicando la variación de la composición con respecto a la temperatura.

Por su parte, la cantidad de Ni aumenta un 5% aproximadamente en el intervalo de temperaturas de 100°C a 300°C, posteriormente, la concentración de este elemento disminuye

en forma drástica (12% aproximadamente) con la temperatura en el límite de grano en el intervalo de 300°C a 600 °C.

Después de los 600°C, la concentración de Ni nuevamente aumenta en forma brusca desde 600°C hasta 700°C registrándose en este punto la concentración máxima. Posteriormente, el Ni disminuye súbitamente conforme la temperatura aumenta desde 700°C hasta 900°C (ver fig. 3.2.3.2).

Con lo que respecta al Cu, este presenta un comportamiento similar al del Ni en el rango de temperaturas desde 100°C hasta 300°C. Después de los 300°C el comportamiento del Cu se hace contrario al del Ni, es decir, cuando el Ni aumenta, el Cu disminuye y viceversa.

Cabe hacer la observación de que las principales variaciones en concentración elemental se observan a las temperaturas de ,300°C, 600°C, 700°C y 900°C

Los posibles compuestos que se pueden formar con los 3 elementos son los que se reportan en la tabla 3.2.3.2. (18, 21).

Mediante un cálculo estequiométrico, se determinó el número de moles de cada elemento presente en el lugar en donde se efectuó el análisis, para encontrar empíricamente el compuesto que forman. Los compuestos y fases encontrados en las muestras son los de la tabla 3.2.3.3. Estos resultados se discutirán con una poco mas de detalle en la sección 3.2.4.

Comp. Elemental vs Temperatura de Tatumiento en el Límite de Grano

Aleación con Solidificación Rápida

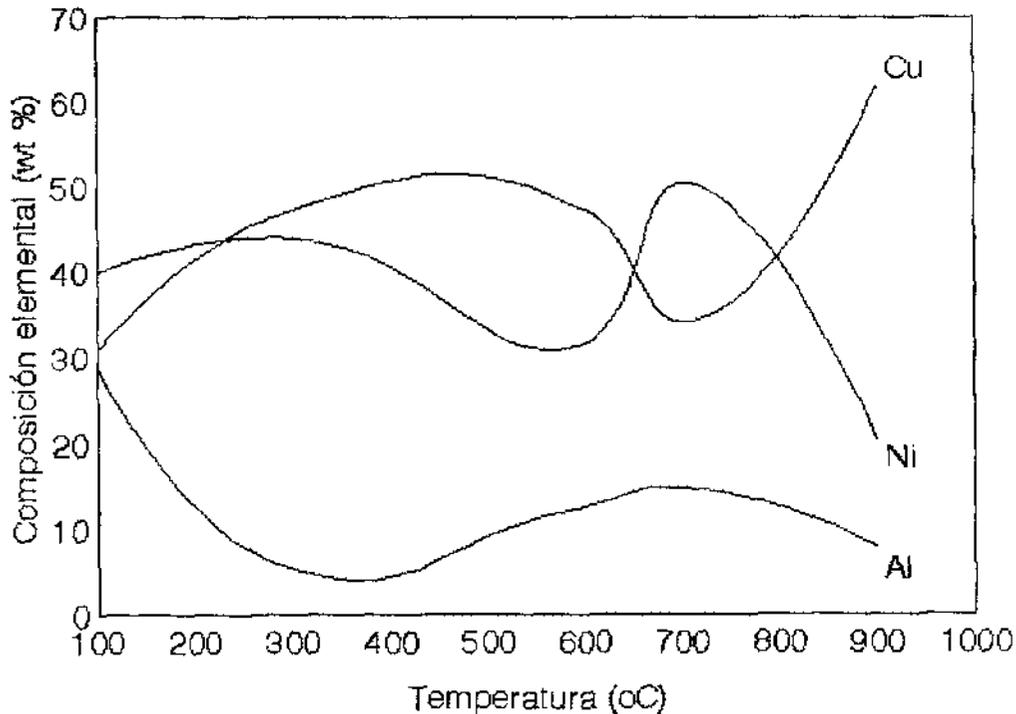


FIGURA 3.2.3.2. Gráfica de composición vs temperatura en el límite de grano.

TABLA 3.2.3.2. FASES Y COMPUESTOS QUE INCLUYEN Cu Ni Al (18, 21)

| FASE | COMPOSICION (Wt% Cu) | FASE | COMENTARIOS |
|---------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|
| (Al) | 0 to 5.65 | Al ₂ Ni ₃ | ----- |
| θ | 52.5 to 53.7 | Al ₃ Ni | ----- |
| η ₁ | 70.0 to 72.2 | Al ₃ Ni ₂ | ----- |
| η ₂ | 70.0 to 72.1 | AlNi | ----- |
| ζ ₁ | 74.4 to 77.8 | AlNi ₃ | ----- |
| ζ ₂ | 74.4 to 75.2 | AlCu | (fase γ' intermetálica) |
| ξ ₁ | 77.5 to 79.4 | Al ₄ Cu ₉ | (intermetálico) |
| ξ ₂ | 72.2 to 78.7 | AlCu ₄ | ----- |
| δ | 77.4 to 78.3 | Al ₂ Cu ₃ | ----- |
| γ ₀ | 77.8 to 84.0 | Al ₃ Cu ₂ | (fase metaestable) |
| γ ₁ | 79.7 to 84.0 | Al ₂ Cu | (fase δ intermetálica) |
| β ₀ | 83.1 to 84.7 | Al ₇ Cu ₄ Ni | ----- |
| α ₂ | 88.5 to 89 | AlCu ₂ Ni | ----- |
| (Cu) | 90.6 to 100 | Al ₁₅ Cu ₂₄ Ni | (intermetálico) |
| θ' | ...(METAESTABLE) | Al ₃₁ Cu ₁₆ Ni ₄ | (intermetálico) |
| β' | ...(METAESTABLE) | | |
| Al ₃ Cu ₂ | 61 to 70 (METAESTABLE) | | |
| β | 85.0 to 91.5 | | |
| FASE | COMPOSICION (Wt% Ni) | | |
| Al ₃ Ni ₂ | 55.9 to 60.7 | | |
| AlNi | 61.0 to 83.0 | | |
| Al ₃ Ni ₅ | 79.0 to 82.0 | | |
| AlNi ₃ | 85.0 to 87.0 | | |
| Al ₃ Ni | 42 | | |

TABLA No 3.2.3.3 FASES Y COMPUESTOS ENCONTRADOS EN LOS LISTONES CON SR A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS DE TRATAMIENTO TERMICO

| MUESTRA | No MOLES PRESENTES | | | COMPUESTO PROBABLE | | FASE |
|-----------------|--------------------|------|------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------|
| | Cu | Ni | Al | Ternario | Binario | |
| ////// | Cu | Ni | Al | Ternario | Binario | / |
| Sin tratamiento | 0.5 | 0.5 | 1.5 | CuNiAl ₂ | Cu ₂ Al ₃ , Al ₃ Ni ₂ | |
| Sin tratamiento | 0.5 | 0.67 | 1 | CuNiAl | Al ₃ Cu ₂ , Al ₃ Ni ₂ | |
| Sin tratamiento | 0.55 | 0.6 | 1.13 | CuNiAl | AlCu, AlNi | θ |
| M300SRMT | 1 | 1.71 | 1.30 | CuNi ₂ Al | CuAl, AlNi ₂ | η ₁ |
| M300SRLGZCH | 3.88 | 3.62 | 1 | Cu ₄ Ni ₄ Al | Cu ₄ Al, AlNi ₄ | β |
| M300SRMTZCH | 1.31 | 1.23 | 1 | CuNiAl | CuAl, AlNi | ζ ₁ |
| M300SR LG | 3.73 | 4.04 | 1 | Cu ₄ Ni ₄ Al | Cu ₄ Al, AlNi ₄ | β |
| M600SRMT | 1.29 | 1.11 | 1 | CuNiAl | CuAl, AlNi | ζ ₁ |
| M600 LG | 2.12 | 1.07 | 1 | Cu ₂ NiAl | Cu ₂ Al, AlNi | γ ₀ |
| M600 MTZCH | 1.07 | 1.14 | 1 | CuNiAl | CuAl, AlNi | η ₁ |
| F700 LG | 0.5 | 0.5 | 1.5 | CuNiAl ₂ | Cu ₂ Al ₃ , Al ₃ Ni ₂ | |
| F700MT | 1 | 1.53 | 1.48 | CuNiAl | CuAl, AlNi | |
| F700MT | 1 | 1.51 | 1.12 | CuNi ₂ Al | CuAl, AlNi ₂ | |
| M900SRMT | 3.01 | 1.22 | 1 | Cu ₃ NiAl | Cu ₃ Al, AlNi | α ₂ |
| M900SR LG | 4.21 | 1 | 1.22 | Cu ₄ NiAl | Cu ₄ Al, AlNi | β |
| M900SR LG | 2.22 | 1.25 | 1 | Cu ₂ NiAl | Cu ₂ Al, AlNi | β ₀ |
| M1000SRLG | 3.08 | 3.61 | 1 | Cu ₃ Ni ₄ Al | Cu ₃ Al, AlNi ₄ | β |
| M1000SRLG | 4.62 | 3.78 | 1 | Cu ₅ Ni ₄ Al | Cu ₅ Al, AlNi ₄ | β |
| M1000SRMT | 1.65 | 1.2 | 1 | Cu ₂ NiAl | Cu ₂ Al, AlNi | γ ₀ |

3.2.4 Dureza Rockwell y microdureza Vickers

Las pruebas de microdureza se realizaron tanto para los listones sin tratamiento como para los tratados térmicamente. Las lecturas obtenidas se presentan en la tabla 3.2.4.1.

Tabla 3.2.4.1. Microdureza Vickers con carga de prueba de 25 gr.f para los listones sin y con tratamiento térmico

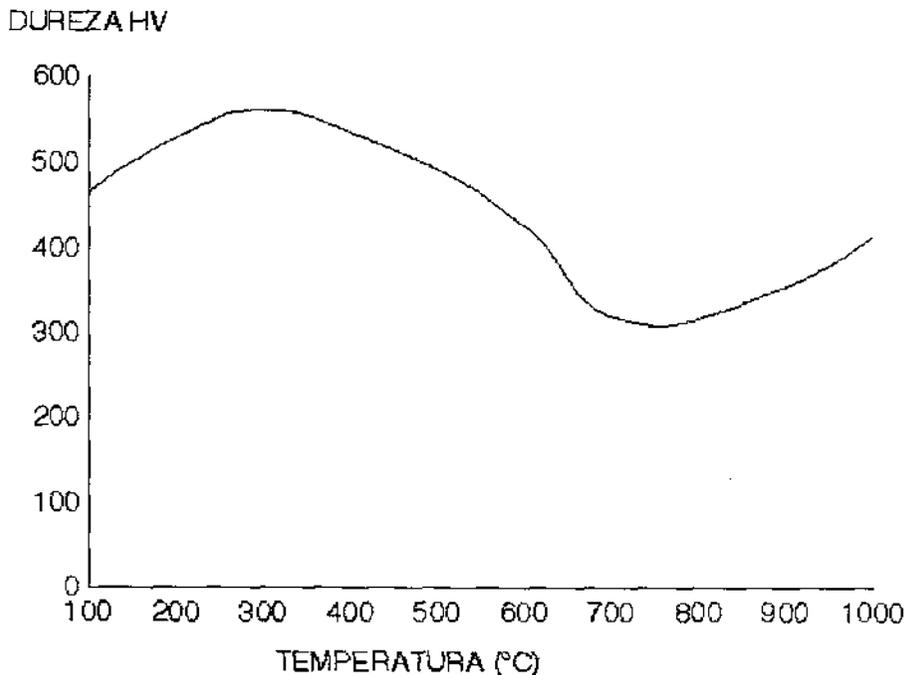
| Muestra | Temperatura de tratamiento °C | Microd. Vickers (T=25g) |
|------------|-------------------------------|-------------------------|
| Sin tratar | ----- | 401.08 |
| M300 | 100 | 463.80 |
| M200 | 200 | 527.73 |
| M300 | 300 | 561.18 |
| M400 | 400 | 534.53 |
| M500 | 500 | 498.53 |
| M600 | 600 | 427.87 |
| M700 | 700 | 320.32 |
| M800 | 800 | 320.88 |
| M900 | 900 | 354.78 |
| M1000 | 1000 | 414.335 |

Relacionando la dureza del material con la temperatura, se aprecia que son directamente proporcionales hasta la temperatura de 300°C. Posteriormente a los 300°C la relación de proporcionalidad se invierte y la microdureza empieza a disminuir hasta la temperatura de 700°C, temperatura a partir de la cual, la microdureza nuevamente se incrementa. Esto se puede apreciar en la figura 3.2.4.1 que muestra una gráfica de dureza contra temperatura. Cabe hacer la aclaración de que los valores máximo y mínimo de microdureza se dan a las temperaturas de 300°C y 700°C respectivamente.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Young Rae Cho y sus colaboradores⁽⁴⁵⁾. Ellos experimentaron con una serie de aleaciones ternarias de CuNiAl cuyas composiciones varían de la siguiente forma: Cu-4% to 7% Ni-3% Al. Estas aleaciones fueron preparadas y solidificadas en equilibrio, es decir, no fueron solidificadas rápidamente. Posteriormente envejecieron la aleación a temperatura constante (tratamientos isotérmicos de envejecimiento).

Observaron que la dureza de las aleaciones Cu-7%Ni-3%Al y Cu-5.5%Ni-3%Al, se incrementaba con el tiempo de envejecimiento, obteniendo valores máximos de microdureza con tiempos de envejecimiento de 10^3 - 10^4 segundos a 500 °C.

En nuestro caso, se observan incrementos y disminución de dureza en una aleación con composición fija: $(Cu,Ni)_2Al_3$, solidificada rápidamente y tratada térmicamente, pero a diferentes temperaturas y con un tiempo constante, es decir, tratamientos térmicos isocronos.



carga de prueba: 25 gr.f

FIGURA 3.2.4.1 Gráfica de dureza contra temperatura para los listones con tratamiento térmico.

Relacionando las fases que probablemente se encuentran en los listones (ver tabla 3.2.3.2) con la dureza respectiva de la aleación a esa temperatura. Se encontró que en los picos más altos de dureza que se dan a las temperaturas de 300 y 1000°C, predomina la fase β compuesta por Cu y Al (detectada mediante microanálisis y calculada estequiométricamente), misma que se localiza en los límites de grano, y que además es rica en Cu. Es importante mencionar que también podría estar presente el compuesto calculado $AlNi_4$ (ver tabla 3.2.3.3). Este compuesto bien pudiera ser $AlNi_3$ y de esta manera el endurecimiento se podría atribuir a la formación de este compuesto como en el caso reportado en la literatura⁽⁴⁵⁾; sin embargo, por errores (predominantemente de decimales y redondeo de cifras durante el proceso de cálculo) se encontró como resultado el compuesto $AlNi_4$.

El incremento en microdureza y tenacidad⁽⁴⁵⁾, pudiera ser debido a la precipitación de la fase coherente Ni_3Al , estableciendo que estas partículas son efectivas en el incremento de la tenacidad y retardan el proceso de la recristalización.

Por el contrario, los mínimos de dureza, correspondientes a las muestras a) sin tratamiento y b) de 700 °C, podrían atribuirse a la presencia del Ni_2 tal como está escrito dentro de la fórmula empírica del compuesto (calculado estequiométricamente) $(M)Ni_2$, en donde $M=Cu, Al$. No está determinado si coexiste con Al o con Cu, ni tampoco que la presencia del Ni_0 sea el principal causante de la disminución de la dureza, pero existe la posibilidad de que así sea.

En la literatura⁽⁴⁵⁾ se encuentra reportado que el decremento de microdureza en una aleación de Cu-4%Ni-3%Al, probablemente sea debida al ablandamiento durante la recuperación y

recristalización, debido a la que la fase incoherente de NiAl, tiene un efecto insuficiente para incrementar la tenacidad.

3.2.5 Caracterización mediante las técnicas de difracción de rayos x y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Con el propósito de detectar los cambios y/o posible formación de nuevas fases y/o compuestos en la aleación, debidos a los diferentes procesos de solidificación (solidificación normal y solidificación rápida), además de dar una posible explicación a los cambios de microdureza en los listones, se realizaron ensayos de difracción de rayos x a las muestras. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.2.5.1 Fases y/o compuestos determinados mediante difracción de rayos x, para las muestras con solidificación normal, solidificación rápida y tratadas térmicamente.

| Muestra | Fases Presentes | Fases que se conservan | Fases que aparecen | Fases que desaparecen |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Aleación madre o de origen | $Al_{0.9}Ni_{1.1}$, AlCu, $Al_{0.42}Ni_{0.58}$, Al_7Cu_4Ni , Al_3Ni_2 , Al_4Cu_9 | AlCu, Al_3Ni_2 | $AlCu_4$, CuAl ₂ | $Al_{0.9}Ni_{1.1}$ $Al_{0.42}Ni_{0.58}$ Al_7Cu_4Ni Al_4Cu_9 |
| Listón SR | Al_3Ni_2 , AlCu $AlCu_4$, CuAl ₂ | | | |
| M300°C | $Al_{0.9}Ni_{1.1}$, $Al_{0.42}Ni_{0.58}$, Al_7Cu_4Ni , Al_4Cu_9 , AlCu, Al_3Ni_2 | $Al_{0.9}Ni_{1.1}$, AlCu, Al_3Ni_2 | CuAl ₂ | $Al_{0.42}Ni_{0.58}$, Al_7Cu_4Ni , Al_4Cu_9 |
| M700°C | $Al_{0.9}Ni_{1.1}$, AlCu, Al_3Ni_2 , CuAl ₂ | | | |

De la tabla anterior, se observa que en la aleación "madre" o de origen se encuentran presentes los compuestos $Al_{0.9}Ni_{1.1}$, AlCu, $Al_{0.42}Ni_{0.58}$, Al_7Cu_4Ni , Al_3Ni_2 , Al_4Cu_9 . El compuesto AlCu se conoce como fase γ' intermetálica y el compuesto Al_4Cu_9 es también un intermetálico^(18,21).

Por su parte, en los listones se encuentran presentes las fases Al_3Ni_2 , AlCu $AlCu_4$, CuAl₂, siendo el Al_3Ni_2 la fase más abundante, seguida del Al_2Cu . Es importante mencionar que el compuesto Al_2Cu se conoce también como fase δ intermetálica^(18,21).

Se observa que el proceso de solidificación rápida no afecta la formación de los compuestos AlCu y del Al_3Ni_2 ; sin embargo, si favorece la aparición de nuevas fases (e.g. $AlCu_4$, CuAl₂). También se aprecia que los compuestos $Al_{0.9}Ni_{1.1}$ $Al_{0.42}Ni_{0.58}$, Al_7Cu_4Ni , Al_4Cu_9 , desaparecen durante el proceso de solidificación rápida.

Por otra parte, en la muestra tratada térmicamente ($T=300^{\circ}\text{C}$) los compuestos que se encuentran presentes son: $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$, $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, Al_4Cu_9 , AlCu , Al_3Ni_2 . En la muestra con tratamiento térmico de 700°C , los compuestos encontrados son $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, AlCu , Al_3Ni_2 , CuAl_2 , siendo más abundantes los primeros dos. Estos resultados comprueban la existencia de los compuestos AlCu , Al_3Ni_2 , calculados mediante análisis estequiométrico en la sección 3.2.3, tabla 3.2.3.3. en las muestras: sin tratamiento y F700LG, F700MT.

El listón sin tratamiento térmico y el listón tratado a 700°C presentan los valores de microdureza más bajos (ver tabla. 3.2.5.2) y también se observa que las fases o compuestos más abundantes en estas muestras son el AlCu y el Al_3Ni_2 . Por otro lado, en la muestra tratada a 300°C y que presenta los valores más altos de microdureza, también se encuentran presentes estas fases o compuestos, sólo que en una cantidad menor. Las fases o compuestos más abundantes son el $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$.

El análisis de estos resultados nos induce a pensar que los valores bajos de microdureza en la muestra tratada a 700°C son debidos a la presencia y/o abundancia de los compuestos AlCu y el Al_3Ni_2 . La presencia del AlCu en aleaciones de CuNiAl no ha sido reportada como responsable de valores bajos de microdureza⁽⁴⁵⁾ y se puede observar en el presente trabajo, que si puede ser responsable de éstos. Sin embargo, el Ni_3Al se reporta como responsable de valores altos de microdureza⁽⁴⁵⁾. En el presente trabajo no se encontró Ni_3Al y si $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$, lo cual sugiere que además del Ni_3Al , la presencia de los compuestos $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$ en la aleación, también pueden causar un endurecimiento.

Por lo tanto, apoyados en estos datos y en los de la sección 3.2.3, se puede especular que durante el proceso de solidificación rápida, una parte del Ni , se segregó y/o se difundió hacia los límites de grano, para formar un el compuesto Al_3Ni_2 y el compuesto AlCu siendo estos dos los más abundantes en la muestra.

Posteriormente, al incrementarse la temperatura de tratamiento de 25°C (temp. ambiente) a 300°C , una parte del Cu se segregó y/o se difundió hacia los límites de grano, para interactuar con el Al y formar la fase β (la cual sólo fue detectada mediante microanálisis). Por su parte, el Ni también se segregó y/o se difundió en la misma dirección que el Cu para formar los compuestos $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$. (ver tabla 3.2.5.1) disminuyendo con esto la cantidad de los compuestos Al_3Ni_2 y AlCu del mismo modo que la dureza de la aleación aumentaba. Esto se puede apreciar en la tabla 3.2.3.1. que indica que a 300°C , la cantidad de Cu y Ni es mayor los límites de grano que la matriz.

En el intervalo de 600 a 700°C , disminuyó la cantidad de Ni en los límites de grano (ver tabla 3.2.3.1.), del mismo modo que la dureza. Tal vez, esto genera la formación de los compuestos Al_3Ni_2 y AlCu nuevamente, y la respectiva desaparición de la fase β y de los compuestos $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$.

En el rango de temperaturas de 700 a 1000°C , la cantidad de los compuestos Al_3Ni_2 y AlCu disminuyó y se formó nuevamente la fase β y los compuestos $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$, incrementándose con esto la microdureza del material. Aún cuando se formaron nuevamente estos compuestos en la aleación, los valores de microdureza no fueron tan altos como los reportados a la temperatura de 300°C .

TABLA 3.2.5.2. Variación de la dureza con la composición química de la muestra.

| MUESTRA | MATRIZ | L. GRANO | COMP PROM (WT%) | | | DUREZA HV |
|---------|--------|----------|-----------------|-------|--------|-----------|
| | | | Cu | Ni | Al | |
| Liegada | | | 44.610 | 36.96 | 2.596 | 269.12 |
| M300SR | * | | 34.365 | 39.68 | 14.315 | 561.18 |
| M300SR | | * | 47.530 | 44.14 | 5.295 | 561.18 |
| M600SR | * | | 41.567 | 39.00 | 16.11 | 427.87 |
| M600SR | | * | 47.535 | 31.73 | 12.775 | 427.87 |
| M700SR | * | | 33.565 | 47.26 | 18.490 | 320.32 |
| M700SR | | * | 34.280 | 50.60 | 14.880 | 320.32 |
| M900SR | * | | 49.200 | 30.15 | 11.485 | 354.78 |
| M900SR | | * | 61.770 | 20.42 | 7.970 | 354.78 |
| | | | | | | |

El análisis efectuado a las imágenes de microscopía electrónica de transmisión así como a los patrones de difracción de electrones, determina el carácter intermetálico de la aleación con la que se trabajó. Esta afirmación tiene fundamento en el estudio hecho al patrón de difracción de electrones (figura 3.2.5.1) el cual indica que el material bajo estudio posee una superred lo cual es una característica intrínseca de los materiales y/o compuestos intermetálicos⁽³⁵⁾.

El compuesto Cu_9Al_4 fue detectado mediante rayos x y también mediante difracción de electrones. El patrón de difracción de electrones, indica que la estructura cristalina de la aleación "madre" o de origen (fig. 3.2.5.2) es del tipo cúbica con un parámetro de red $a=8.726$ Angstroms.

Por su parte, los listones con solidificación rápida muestran una estructura cristalina del tipo $AlNi_3$, con un parámetro de red $a=3.571$ Angstroms.

Las imágenes de campo claro indican la presencia de regiones las cuales muy probablemente sean dominios de antifase (fig. 3.2.5.3). Las zonas claras presentan composición diferente de las zonas oscuras lo cual sugiere que estas zonas son dominios de antifase, y la interfase que los separa, es un límite de antifase (fig. 3.2.5.3). Se observan también algunas regiones de tamaño nanométrico (fig.3.2.5.4) que presentan morfología y algunas características propias de los dominios y límites de antifase, sin embargo, no está completamente determinado que lo sean. Tales características son:

- a) Patrón de difracción de electrones que indica la presencia de una superred.
- b) Regiones de composición diferente.

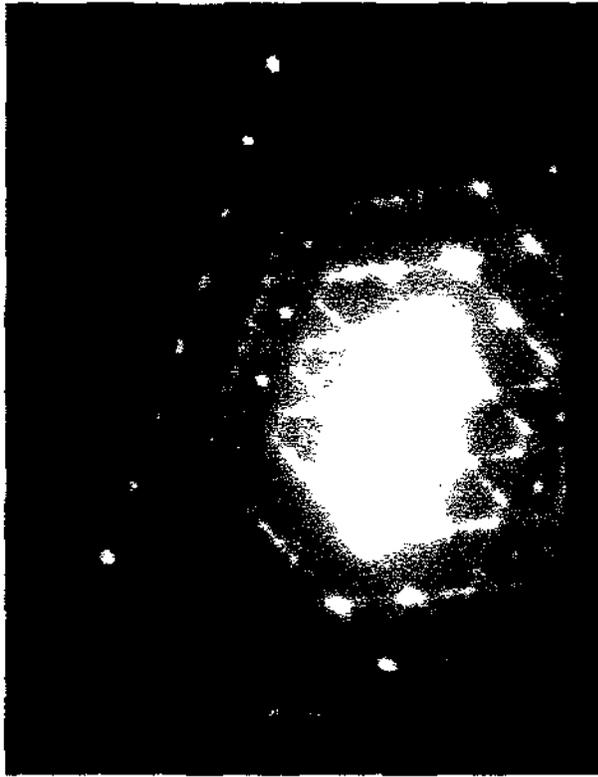


Figura 3.2.5.1. Patrón de difracción de electrones obtenido de la aleación "madre". Los grupos de puntos formando un triángulo indican la presencia de una superred

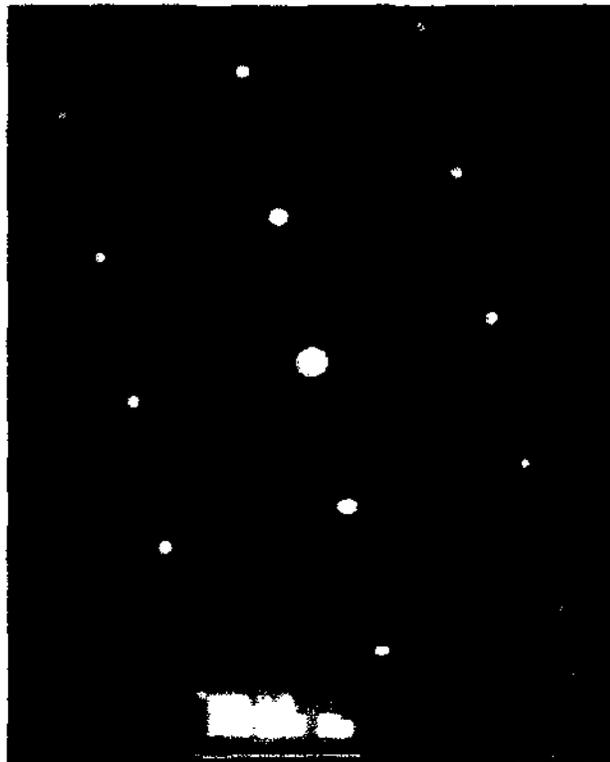


Figura 3.2.5.2. Patrón de difracción de electrones obtenido de la aleación "madre", correspondiente a una estructura cristalina del tipo cúbica con un parámetro de red $a = 3.571 \text{ \AA}$.

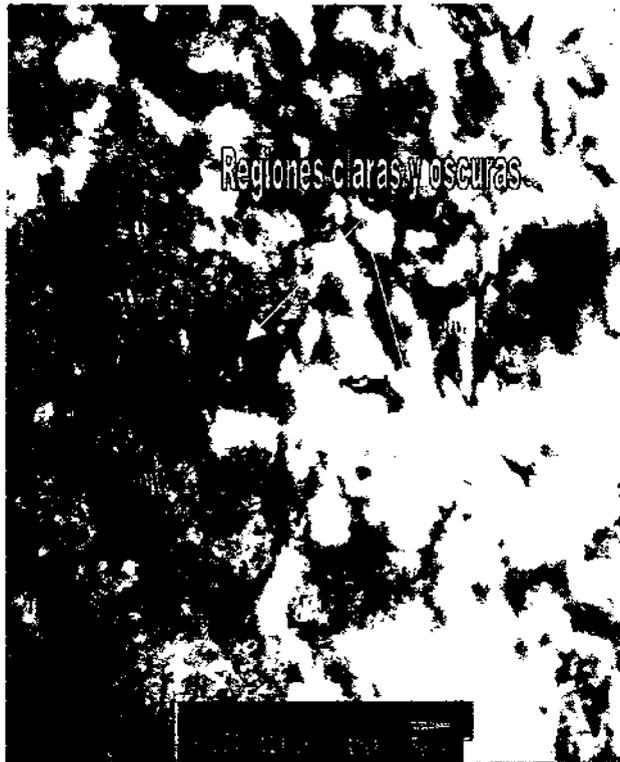


Figura 3.2.5.3. Imagen de campo claro en la cual se aprecian regiones clara y oscuras con morfología de límites de antifase

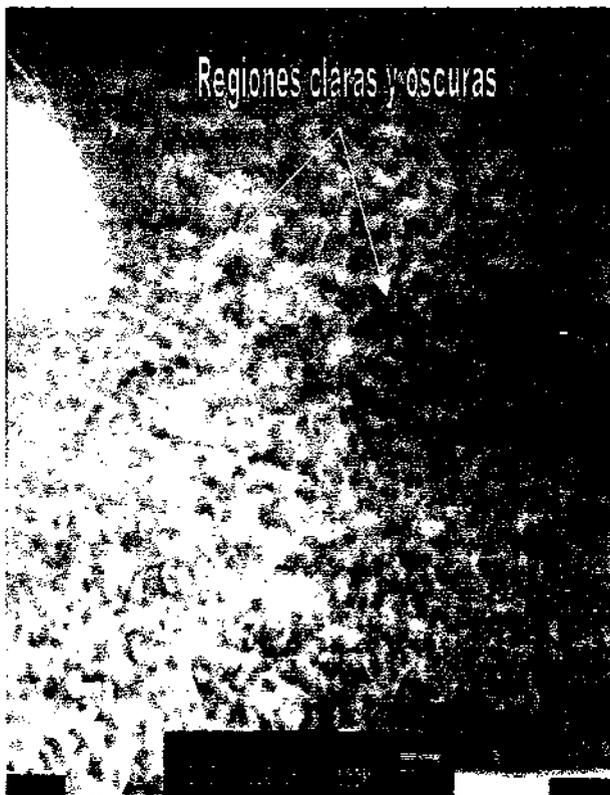


Figura 3.2.5.4. Imagen de campo claro mostrando probables dominios de antifase de tamaño nanométrico (regiones claras y regiones oscuras).

Para tener la completa certeza de que las regiones antes descritas son dominios y límites de antifase, es necesario hacer una serie de cálculos matemáticos, lo cual no se hizo en este trabajo puesto que se sale del objetivo fijado.

Capítulo 4. Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos y a las observaciones realizadas sobre las muestras, se concluye que:

- La solución compuesta por Fe_3Cl , HCl y etanol, es el reactivo de ataque ideal para este tipo de aleación, ya que tiene la capacidad y propiedad de revelar la microestructura de la muestra tanto para microscopía óptica como para microscopía electrónica de barrido, sin quemarla excesivamente.
- La microestructura de la aleación "madre", es del tipo dendrítica equiaxiada, con la presencia de regiones con composición elemental diferente en el interior de las dendritas, las cuales son ricas en Al y Ni. Por el contrario, el líquido interdendrítico es rico en Cu.
- El proceso de solidificación rápida no rompe la microestructura dendrítica la cual se conserva en los listones SR; sin embargo, en éstos, se aprecian zonas con dendritas columnares y zonas con dendritas equiaxiadas las cuales son aproximadamente 50 veces más pequeñas que las dendritas de la muestra "madre" o de origen. Estos resultados indican que el tamaño de las dendritas, así como las morfologías columnar y equiaxiada son función directa del subenfriamiento y de la velocidad de solidificación respectivamente.
- El proceso de solidificación rápida induce a una distribución elemental desordenada (comparar figuras 3.1.2.1 y 3.2.3.1) lo cual da lugar a la formación de fases y/o compuestos nuevos o que no estaban presentes en la aleación "madre" o de origen..
- El tamaño de la dendrita se ve directamente afectado por la temperatura de tratamiento. La aleación conserva la estructura dendrítica en el rango de temperaturas de 25 °C (temp. amb.) hasta 800 °C. Al sobrepasar esta temperatura se observa un cambio microestructural (ver figs. 3.2.2.2). Este cambio microestructura se debe al rompimiento de la estructura dendrítica para dar lugar a la formación y el crecimiento de granos (fig.3.2.2.2, 900°C y 1000°C).
- La temperatura de 700 °C favorece la formación del compuesto Al_3Ni_2 y AlCu en el listón. Este compuesto también se encuentra presente en el listón sin tratamiento térmico observándose valores bajos de microdureza.
- En esta aleación, las temperaturas de 300, 900 y 1000 °C, favorecen la desintegración en el listón, del compuesto Al_3Ni_2 y la formación de la fase β rica en Cu (detectada solamente mediante microanálisis y cálculos estequiométricos) además de los compuestos $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{1.1}$, $\text{Al}_{0.42}\text{Ni}_{0.58}$, observándose con esto, valores altos de microdureza.

- La estructura cristalina de la aleación se ve afectada por el proceso de solidificación rápida observándose en la aleación "madre" una estructura cúbica del tipo Al_4Cu_9 con parámetro de red $a=8.726$ Angstroms, la cual cambia a una estructura cúbica del tipo $AlNi_3$ con parámetro de red $a=3.571$ Angstroms después del proceso de solidificación rápida.
- El reactivo apropiado para el electrodelgazamiento de la muestra de $CuNiAl$, es una solución compuesta por 10% ácido perclórico y 90% alcohol etílico. El electropulido se realiza a una temperatura de $-10^{\circ}C$ y con un voltaje de 3 V.

REFERENCIAS

1. CHALMERS Bruce, *Physical Metallurgy*. 1959: New York and London.
2. VINEYARD H., "*Liquid Metals and Solidification*". 1958: Cleveland, O. (ASM)
3. LEWIS N. and RANDALL M., "*Thermodynamics and the free energy of chemical substances*", 1961: New York and London.
4. JACKSON K.A., "*Liquid metals and solidification*", pag. 174, "mechanism of growth". 1958: Cleveland, O. (ASM)
5. WINEGARD W.C., "*An introduction to the solidification of metals*", The Institute of Metals, London.
6. Conference paper "*kinetics of ordering transformations in metals*", San Diego, California, USA, 4-5 Mar. 1992. Author Affiliation: Harvard University.
7. Fine, M E; Brown, L D; Marcus, H L; "*Elastic constants Vs. Melting Temperature in Metals*"
8. Conference paper, "*Microstructure and Phase Transformation in Melt spinning Shape Memory Alloys*", Donner, P
9. P. Duwez et. al. *J. Appl. Phys.*, 1960,31,1136, 1137 y 1500.
10. GHOMASHCHI, TAYIBNAPIS M.R., A.S.; GREEN, L.K.,; Conference "Alumina particulate reinforced Aluminium--Nickel intermetallic matrix composite"; Warrendale, Pennsylvania 15086, USA, 1993.
11. KEAR H.S.. "*Rapidly Solidified Metastable Phases*", Materials Research Symposia.
12. ASKELAND Donald R., "*La ciencia e ingeniería de los materiales*", Iberoamericana 1994
13. Metals Handbook 9th edition Vol. 6, "*Welding, brazing, and soldering*"
14. S.H. Whang, C.T. Liu, D.P. Pope and J.O. Stiegler, "*High temperature aluminides and intermetallics*". A publication of TMS, February 1990.
15. Toni Grobstein and Joseph Doy Chak., "*Oxidation of high temperature intermetallics*". A publication of TMS, February 1990.
16. ASM Handbook vol. 10, "Materials characterization"
17. ASM Handbook vol. 9, "Metallography and microstructures"
18. ASM Handbook vol. 13, "Alloy phase diagrams"
19. D.L. McDanel, Analysis of Stress-Strain, Fracture and Ductility Behavior of Aluminum Matrix Composites Containing Discontinuous Silicon Carbide Reinforcement, *Metall. Trans. A.*, Vol 16 A, June 1985, p 1105.
20. "Materials Science and Technology", Edited By R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, Vol 1, Structure of Solids Ed. VCH, 1993 p 123.
21. SIMS, STOLOFF, HAGEL, "Superalloys II. High-temperature materials for aerospace and industrial power", a John Wiley & Sons Pub. 1987.
22. "Muy Interesante" Año X, No 2, pág. 24
23. Gerhard Sauthoff, "Mechanical properties of intermetallics at high temperatures", High temperatures aluminides and Intermetallics, edited by S.H. Whang, C.T. Liu, D.P. Pope and J.O. Stiegler. The Minerals, Metals and Materials Society, 1990.
24. Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P.

Haasen, E.J. Kramer. Structure and properties of composites. Volume editor T.W.Chou, Vol 13, Ed.VCH.

25. Etching of metals and alloys

26. Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Characterization of Materials, Electron Microprobe Analysis, E.Lifshin part 1. Vol. 2B Volume editor E. Lifshin, Ed.VCH.

27. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. A Text for Biologists, Materials Scientists and Geologists. 2nd Edition. Joseph I Goldsten, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, A.D. Romig, Jr. Charles E. Lyman, Charles Fiori, Eric Lifshin.

28. 26. Materials Science and Technology. A comprehensive treatment. Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. Characterization of Materials, Electron Diffraction and Transmission Electron Microscopy., S. Amelinckx. Vol. 2A Volume editor E. Lifshin, Ed.VCH.

29. Miguel José Yacamán, José Reyes. "Microscopía Electrónica. Una Visión del Microcosmos", Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, México.

30. Wee and Suzuki, 1979; Mishima *et al.*, 1985.

31. Kikuchi and Cahn, 1979.

32. Nicholson *et al.*, 1989.

33. B.H. Kear, C. T. Sims, N.S. Stoloff, and J.H. Westbrook, De., Ordered Atoms-Structural Application and Physical Metallurgy, Claitor's Publishing, 1970.

34. A. Taylor and B.J. Kagle, Crystallographic Data on Metal and Alloy Structures, Dover, 1963.

35., J.H. Westbrook, Structural Intermetallics, Their Origins, Status and Future, proceedings of the First International Symposium on Structural Intermetallics sponsored by The TMS High Temperature Alloys Committee, edited by R. Darolia, J.J: Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal

36. Young-Qian Sun, Structure of Antiphase Boundaries and Domains, Intermetallic Compounds: Vol. 1, Principles. Edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleisher, 1994 John Wiley and Sons Ltd.

37. V.I. DOBATKIN, V.I. ELAGIN and V.M. FEDOROV, "Structure of Rapid Solidified Aluminum Alloys", Advanced Performance Materials, 1995 Kluwer Academic Publishers, Boston.

38. GULYAEV, B.B. 1950. Solidification and Inhomogeneity of Steel. M. Metallurgizdat

39. DOBATKIN, V.I. 1948. Continuous Casting and Casting Properties of Alloys. M. Oborongiz.

40. P. BEAUCHAMP, G. DIRRAS, Calculation of antiphase boundaries on {110} planes in a B2 ordered compound by the cluster variation method, Philosophical Magazine A. 1992, Vol.65, No 2, 477-496.

41. C.C. Koch, Rapid Solidification of Intermetallic Compounds, International Materials Reviews 1988, Vol.33, No 4.

42. VERHOEVEN JOHN, *Fundamentals of physical metallurgy*, Ed. John Wiley and Sons, 1975.
43. Charles E. Mortimer, "Química", Muhlenberg College, Grupo Editorial Iberoamérica
44. R. ASTHANA, P. K. ROHATGI AND S. N. TEWARI. "Pushing of particles by a solidification front theory, experiments and relevance to cast MMC'S", *Microstructure Formation During Solidification of Metal Matrix Composites*, a publication of TMS.
45. RAE CHO Young, "Precipitation hardening and recrystallization in CuNiAl", *Journal of Materials Science* 26 (1991) 2879-2886.
46. *Materials Science and Technology. A comprehensive treatment.* Edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. *Processing of Metals and Alloys*, E.Lifshinpart 1. Vol. 15 Volume editor R.W. Cahn, Ed.VCH.
47. ASM Handbook vol. 15, "Casting"
48. G: GUY Albert, *Physical Metallurgy for Engineers*, U.S.A, Addison Wesley
49. OHNO Atsumi, *Solidification, The Separation Theory and its Practical Applications*, Germany, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987.
50. W. KURZ, D.J. FISHER, *Fundamentals of Solidification*, Third revised edition 1989. Transtech Publicatios 1989.