APLICACION DEL GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN MACROSCÓPICO EN ALEACIONES BASE Cu

F. Hernández-Santiago[1], V. M. López-Hirata[2], H. J. Dorantes-Rosales[2], J. L. González-Velázquez[2], G. Martínez-Hernández[1], N. Cayetano-Castro[2]

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 621-625

APLICACION DEL GRADIENTE DE CONCENTRACIÓN MACROSCÓPICO EN ALEACIONES BASE Cu

F. Hernández-Santiago[1], V. M. López-Hirata[2], H. J. Dorantes-Rosales[2], J. L. González-Velázquez[2], G. Martínez-Hernández[1], N. Cayetano-Castro[2]

[1] Instituto Politécnico Nacional, ESIME-AZC., Av. de las Granjas 682, Col. Sta. Catarina, Delg. Azcapotzalco, México D.F., C. P. 02550

[2] Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Apartado Postal 118-556, México D.F. 07051

** E-mail:*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo el análisis del proceso de precipitación en aleaciones Cu-Ti. Aplicando el método del gradiente de concentración macroscópico, se fabricó un par difusor de Cu-4% Ti con Cu puro, el cual se solubilizó y envejeció a 600 ºC por diferentes tiempos. Este se analizó por microscopía electrónica de barrido y transmisión, así como por microanálisis empleando una lanza de berilio.

El método del gradiente permitió construir un diagrama Temperatura-Transformación tiempo-composición (T-T-t-C), el cual indica la composición, morfología y volumen de precipitados para diferentes aleaciones. Asimismo, fue posible determinar la temperatura de la línea de equilibrio a 600 ºC. Las observaciones de MET indican la presencia de una gran fracción volumétrica de precipitados. Estos son cuboidales y se alinean en las direcciones cristalográficas [100] con respecto a la matriz, la cual presenta una estructura cúbica centrada en las caras (ccc). Los resultados muestran que la composición promedio local se incrementa como una función de la distancia y una distribución diferente de precipitado en cada punto. Este tipo de análisis permitió determinar los límites de la fase de equilibrio y de la fase coherente en este sistema de aleación. También se comprobó la ecuación de Gibas Thomson para este tipo de precipitación. El método del gradiente de concentración macroscópico propuesto en este trabajo, permite analizar diferentes composiciones de la aleación Cu-Ti en una sola muestra, presentándose como un nuevo método para el análisis del proceso de precipitación en aleaciones.

Palabras Clave: Proceso de precipitación, Gradiente de concentración microscópico, Aleaciones base Cu.

Abstract

An analysis of the precipitation process was carried out in binary Cu-Ti alloys employing a newly-developed method, known as the Macroscopic-Gradient Method. A diffusion couple of Cu-4 wt. Ti alloys and pure copper was prepared by a diffusion annealing. This was solution treated and then aged at 600 °C for 10 minutes to 24 hours. This sample was analyzed by EDX-SEM and EDX-TEM with a Be-specimen holder. The EDX-TEM results indicated a change in composition as a function of distance in the specimen and a different precipitate distribution for each point. This analysis enabled to determine the equilibrium and coherent lines in this alloy system. The Gibbs-Thomson equation was verified for this type of precipitation.

Keywords: *Precipitation, Macroscopic composition gradient, Cu base alloys.*

1. INTRODUCCIÓN

Las características microestructurales de un material son de gran importancia cuando se analiza para una aplicación ingenieril. Específicamente, la microestructura de un material, composición química, cristalografía y morfología necesitan ser consideradas. Hay tres aspectos de investigación de igual importancia, como son, la preparación de muestras, la observación de imágenes, registro o grabado, y el análisis e interpretación de los datos registrados [3].

Las aleaciones Cu-Ti que son susceptibles a endurecimiento por envejecimiento contienen aproximadamente 1 – 5 % peso Ti (1 – 6 % atómico Ti) y han mostrado propiedades físicas y mecánicas capaces de sustituir a las aleaciones Cu-Be las cuales son caras y tóxicas. Además, presentan una buena resistencia a la corrosión, mejor resistencia mecánica a altas temperaturas y un mejor comportamiento a la distribución de esfuerzos. La conductividad eléctrica de las aleaciones envejecidas, sin embargo, es menor que la de las aleaciones Cu-Be [4-5].

El proceso de precipitación y el endurecimiento en aleaciones Cu-Ti han sido sujeto de diferentes estudios. La descomposición de fases ocurre por descomposición espinodal para este sistema de aleación durante las primeras etapas de envejecido [4-11].Es importante señalar que aunque en el estudio de separación de fases en estas aleaciones se han utilizando diferentes técnicas, tales como mediciones de resistividad eléctrica, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET), para poner en claro las bases del mecanismo que controla la formación de las características microestructurales que éstas presentan, como son: la periodicidad y el alineamiento de dos fases.

Miyazaki y colaboradores [12-14] del Instituto de Tecnología de Nagoya, Japón, propusieron un nuevo método para el análisis del proceso de precipitación en aleaciones. Dicho método fue nombrado como el Método del Gradiente de Concentración Macroscópico. La idea para desarrollar este método surgió de los diagramas Temperatura-Tiempo-Transformación, TTT, y de la necesidad de construir un diagrama Temperatura-Transformación tiempo-composición, T-T-t-c.

Miyazaki y colaboradores [12-15] aplicaron el método experimental del gradiente de concentración macroscópico a una aleación de Cu-Ti. La forma en que obtuvo este tipo de muestras fue por homogeneización imperfecta de una muestra con precipitados gruesos. Los resultados muestran la producción de un gradiente de concentración macroscópico, así como la determinación de los límites de fase y el equilibrio de fases. El propósito del presente estudio es llevar a cabo la aplicación del método del gradiente de concentración macroscópico en la caracterización microestructural de la precipitación en el sistema de aleación Cu-Ti utilizando pares difusores para formar el gradiente de concentración.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la fabricación del par difusor se cortaron bloques de cobre puro y de la aleación Cu-4 % peso Ti con dimensiones de 30 x 10 x 5 mm. Obtenidos los bloques de cobre puro y de la aleación Cu-4% peso Ti, se procedió a desbastar mecánicamente las caras de ambos bloques con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) y para el pulido se empleó un paño de pelo corto con alúmina y jabón líquido como lubricante. Ambas caras fueron puestas en contacto de manera paralela empleando un dispositivo de acero inoxidable, como es mostrado en la figura 1. El recocido por difusión se llevó a cabo empleando un horno de tubo horizontal a una temperatura de 900^{o}C durante 1 día en un tubo de alúmina con atmósfera controlada mediante gas argón. Formado el par difusor, la muestra fue envuelta en lámina de cobre y encapsulada en un tubo de cuarzo, al cual se le hizo vacío y se sello para someterlo nuevamente a la misma temperatura por 8 días con el propósito de garantizar una buena unión entre los dos metales. Posteriormente, la muestra se templó en agua con hielo con el rompimiento de la cápsula. Seguido del temple, la muestra se envejeció a una temperatura de 600^{o}C por un tiempo de 10 minutos, 1 hora y 24 horas para producir un gradiente de concentración en la región cercana a la intercara.

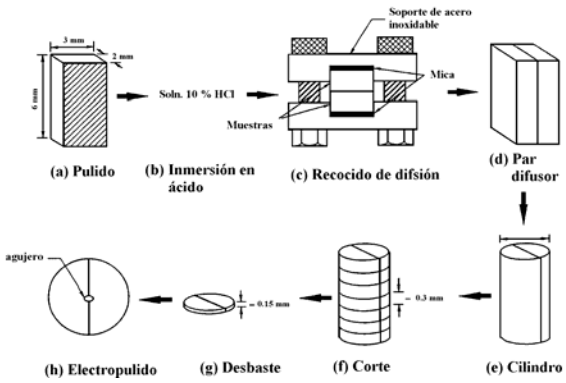


Figura 1.Ilustración esquemática de fabricación del par difusor, así como de las muestras para su caracterización por MET.

En la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó un microscopio electrónico JEOL-6300 equipado con un espectro de energía dispersa (EDS), siendo las condiciones de trabajo; distancia de trabajo de 15 mm, un voltaje de 20 kV y con señales de electrones secundarios y retrodispersados. Las muestras

pulidas a espejo, se atacaron químicamente con el reactivo compuesto de 5 g $FeCl_3$, 10 ml de HNO_3 y 70 ml de H_2O en solución durante 12 segundos.

Las observaciones por microscopía electrónica de Transmisión (MET) se realizaron en un microscopio JEOL-2000FXII equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS). La caracterización por MET se realizó con un voltaje de 200 kV. Se emplearon las técnicas convencionales de campo claro, campo oscuro y difracción de área selecta. Se empleó un portamuestras de Berilio para realizar los microanálisis.Las muestras empleadas para su caracterización por MET se prepararon a partir de placas de tamaños de 10 x 10 x 3 mm. Dichas placas fueron desbastadas gradualmente con lijas de SiC de grado 400, 600, 1000, 1500 y 2000 hasta obtener un espesor de 300 μm. Posteriormente, se cortaron discos de 3 mm de diámetro con una cortadora de electroerosión y desbastadas hasta obtener un espesor aproximado de 150 μm. Después, las muestras fueron pulidas electrolíticamente mediante una electropulidora de dos jets, con las siguientes condiciones: el electrolito empleado fue 75% de metanol y 25% ácido nítrico, a una temperatura de – 60 ° C en un baño María de alcohol con CO_2 sólido. Debido a que esta etapa de preparación es la más importante para su posterior caracterización por MET, se debe tener cuidado extremo en emplear reactivos químicamente puros.

3. RESULTADOS

3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La figura 2 muestra la imagen del par difusor obtenida por MEB atacado químicamente. En la imagen se puede observar la interfase de unión entre los dos bloques, como una línea vertical, del lado izquierdo la aleación Cu-4% Ti y del lado derecho el cobre puro. En ambos bloques se observan granos equiaxiales con lados rectos típicos de una estructura cúbica centrada en las caras (ccc). La diferencia en el contraste es producto de la diferente orientación cristalina de un grano con respecto de otro.

En la imagen de la figura 3 a) se muestra el microanálisis de los elementos presentes mediante el EDS en el par difusor. Se puede apreciar claramente en la micrografía la intercara entre el Cu y Cu-Ti. Los espectros de energía de rayos X confirman el lado rico en Cu y Ti y el lado rico en Cu. Esto indica de manera ilustrativa como varía la composición con respecto a la distancia en la región donde fue hecho el microanálisis lineal.

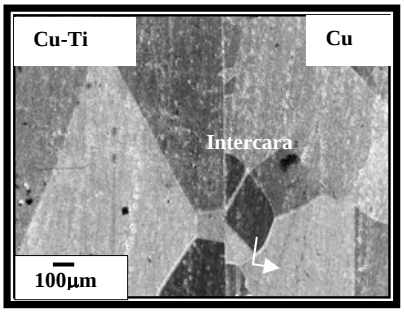


Figura 2. Imagen del par difusor atacado químicamente.

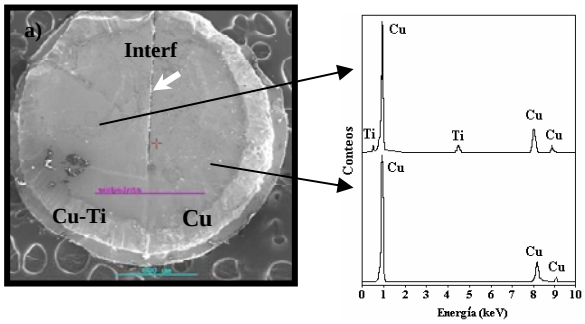


Figura 3. Imagen del par difusor y microanálisis línea

La figura 4 muestra una micrografía de una muestra preparada para MET, en la cual se aprecia la intercara del par difusor envejecido a 600ºC por 1 hora. El lado derecho corresponde al Cu puro y el lado izquierdo a la aleación Cu-4% Ti.

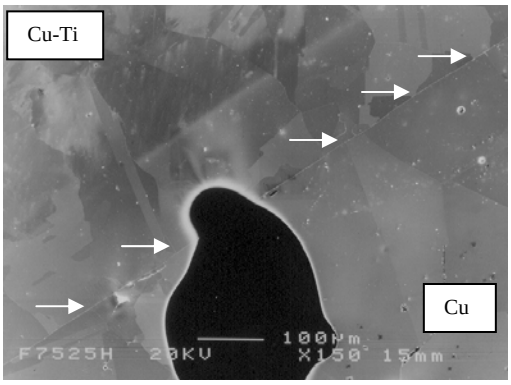


Figura 4. Imagen de la intercara del par difusor, por microscopía electrónica de barrido.

3.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

La figura 5 muestra una micrografía en campo claro obtenida por MET, en la cual se aprecia la intercara

del par difusor envejecido a 600ºC por 10 minutos. El lado derecho corresponde al Cu puro y el lado izquierdo a la aleación Cu-4% Ti. La región del lado izquierdo indica una fase rica en Ti (fase α'**)** la cual es transformada en una fase intermetálica Cu_4Ti (fase β´). El tamaño, la orientación y distribución de los precipitados indican que existe una coherencia entre ambas fases, es decir, que β´ y α poseen la misma estructura cristalina.

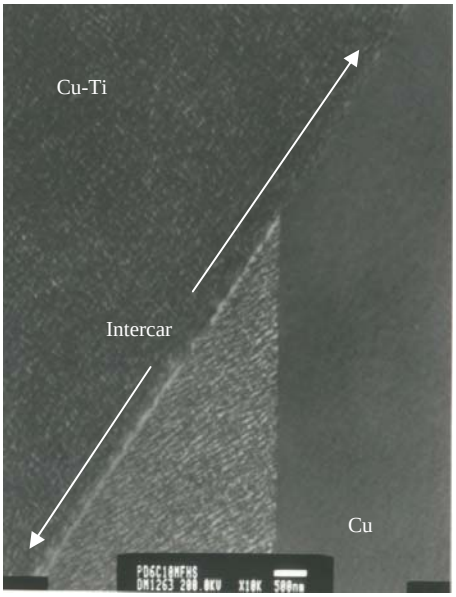


Figura 5. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión del par difusor envejecida a 600 °C por 24 horas.

La figura 6 presenta una gráfica de distancia contra composición y muestra los cambios en los radios, se tiene una región en la cual la variación en composición es poca y también se obtiene el límite de precipitación de las partículas.

Se puede observar primeramente un cambio en fracción volumétrica conforme se aleja de la intercara, es decir, conforme disminuye el contenido de soluto provocado por el gradiente de concentración. Se observar también un cambio de morfología dominante, de paralelepípedos a cuadrados. Esto confirmaría, que el efecto de las interacciones elásticas de matriz-precipitado, disminuyen con la cantidad de fase transformada, las cuales provocan dicho cambio en la morfología. Adicionalmente, se presenta gráficamente el perfil de concentración del titanio determinado con EDS con respecto a la distancia, la cual muestra claramente un cambio continuo en la concentración de soluto.

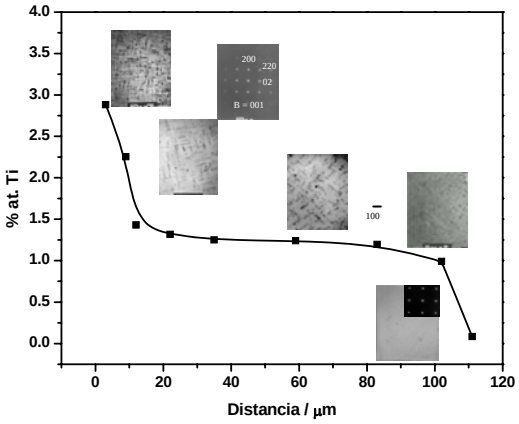


Figura 6. Presenta una gráfica de distancia contra composición y mostrando los cambios en los radios.

3.2.1 Relación de Gibbs-Thomson

La dependencia del tamaño de la composición de equilibrio del soluto en la interfase partícula / matriz es descrita por la ecuación de Gibbs-Thomson. Usando el método del gradiente de composición, se puede experimentalmente obtener la composición de equilibrio de soluto en la interfase de la partícula con la matriz. Se tiene que $C_e(r)$ es inversamente proporcional al radio de partícula r. Es bien sabido que la composición $C_e(r)$ de la fase matriz varia con el radio del precipitado, como lo muestra la ecuación (1) la cual es conocida como la ecuación de Gibbs-Thomson[13].

$$C_e(r) = C(\infty) \bullet \exp\langle 2\gamma_s V_m / rRT \rangle \qquad (1),$$

Donde γ_s es la densidad de energía interfacial entre la partícula y la matriz, V_m es el volumen molar del precipitado, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y C(∞) es la composición de soluto en equilibrio de la partícula con tamaño infinito. La ecuación (1) puede ser transformada en su versión lineal dando, la ecuación (2):

$$C_e(r) = C(\infty)\left[1 + (2\gamma_s V_m / rRT\right] \qquad (2).$$

Esto es la gráfica de $C_e(r)$ vs 1/r debe corresponder a una línea recta: Esto se muestra en la figura 7 para los resultados de este trabajo. De acuerdo a la ecuación (2), la ordenada al origen corresponde al valor de equilibrio C(∞) de la línea de solvus a 600 °C. Esto es 1.1 % at. Ti (1.6 % peso Ti) concuerda con el valor de la línea de equilibrio para esta temperatura.

Así mismo, la pendiente de la línea recta de la

gráfica de la figura 7 equivale, de acuerdo a la ecuación (2), a:

$$m = \frac{2\gamma_s V_m C(\infty)}{RT} \qquad (3),$$

Esto es, considerando V_m = 7.11X10^{-6} m^3 mol^{-1} y R= 8.314 J/ K mol, γ_s es estimada de la línea recta y es de 0.22 J/m^2 para una temperatura de envejecido de 600 °C. Este valor es igual a la energía reportada para precipitados coherentes con la matriz, 0.1- 0.2 [29] y concuerda con la coherencia observada en los precipitados para estos radios en este trabajo.

En general, se puede decir que los métodos empleados permiten analizar la precipitación en este tipo de aleaciones y sus resultados concuerdan en el tipo y morfología de precipitados encontrados.

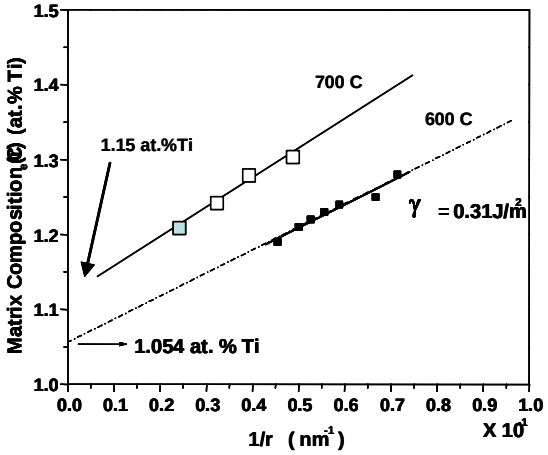


Figura 7. Gráfica de $C_e(r)$ vs 1/r para el sistema de aleación Cu-Ti envejecido a 600 °C y 700 °C.

4. CONCLUSIONES

Al realizar un estudio sobre la descomposición de las fases en aleaciones Cu-Ti por un método novedoso se llegó a las siguientes conclusiones:

El método del gradiente de concentración macroscópico propuesto en este trabajo, permitió analizar diferentes composiciones de la aleación Cu-Ti en una sola muestra.

Este método, también hizo posible la determinación de las líneas de equilibrio estable y metaestable a 600 °C del diagrama Cu-Ti.

Se verificó que la precipitación desarrollada en este sistema de aleación sigue la ecuación de Gibbs-Thomson.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido por parte del IPN-SIP-COFAA-PIFI y al Fondo Sectorial para la Educación SEP-CONACYT.

6. REFERENCIAS

[1] R. W. Cahn, P. Haasen y E. J. Kramer, “Phase Transformations in Materials”, Materials Science and Technology, VCH, Vol. 5, Alemania, pp. 213-303, 1991.

[2] D. Brandon y W. D. Kaplan, “Microstructure Characterization of Materials”, John Wiley & Sons Ltd, England, pp. 17-23, 1999.

[3] T. Miyazaki, “A New Evaluation Method of Phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Composition Gradient in Alloys”, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations ´99, editado por M. Koiwa, K. Otsuka y T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals, pp. 15-22, 1999.

[4] T. Miyazaki, “A New Evaluation Method of Phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Composition Gradient in Alloys”, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations ´99, editado por M. Koiwa, K. Otsuka y T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals, pp. 15-22, 1999.

[5] T. Miyazaki, “A New Evaluation Method of Phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Composition Gradient in Alloys”, Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations ´99, editado por M. Koiwa, K. Otsuka y T. Miyazaki, The Japan Institute of Metals, pp. 15-22, 1999.

[6] T. Miyazaki, “A New Evaluation Method of Phase Decomposition by Utilizing the Macroscopic Gradient in Alloys”, Annales Physique, Vol. 20, pp. 199-212, 1995.

[7] T. Miyazaki, T. Koyama y S. Kobayashi, “A New Characterization Method of the Microstructure Using the Macroscopic Composition Gradient in Alloys”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A, pp. 945 – 949, 1996.

[8] T. Miyazaki, S. Kobayashi y T. Koyama, “Determination of the Critical Nucleus Size of Precipitates Using the Macroscopic Composition Gradient Method”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30A, pp. 2783 – 2789, 1999.