



**Instituto Politécnico Nacional**

---

---

**Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias  
Extractivas**

**Departamento de Ingeniería Metalúrgica**

***“Descomposición de Fases en Aleaciones Cu-Ni-Cr  
Obtenidas por Aleado Mecánico”***

**Tesis que para Obtener el Grado de Maestro en Ciencias  
con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica.**

**Presenta**

**Ing. Israel Espinosa Ramírez**

**Director de Tesis**

**Dr. Víctor Manuel López Hirata**

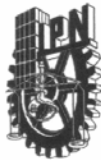
**Director de Tesis**

**Dr. Felipe Hernández Santiago**



**México, D.F.**

**Enero 2006**



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO**

*ACTA DE REVISION DE TESIS*

En la Ciudad de  México, D.F.,  siendo las  12:00  horas del día  08  del mes de  Enero  del  2007  se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de  La ESIQIE  para examinar la tesis de grado titulada:  
 "DESCOMPOSICION DE FASES EN ALEACIONES Cu-Ni-Cr OBTENIDAS POR ALEADO MECANICO"

Presentada por el alumno:

<b>ESPINOSA</b> Apellido paterno	<b>RAMIREZ</b> materno	<b>ISRAEL</b> nombre(s)	Con registro: A					
			0	5	0	3	4	0

Aspirante al grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA METALURGICA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

*Lopez Hirata victor m.*  
Director de Tesis  
**DR. VICTOR MANUEL LOPEZ HIRATA**

*Felipe Hernandez Santiago*  
Director de Tesis  
**DR. FELIPE HERNANDEZ SANTIAGO**

*Lucia Graciela Diaz Barriga Arceo*  
**DRA. LUCIA GRACIELA DIAZ BARRIGA ARCEO**

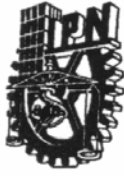
*Elsa Miriam Arce Estrada*  
**DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA**

*Elia Guadalupe Palacios Beas*  
**DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS**

*Jorge Luis Gonzalez Velazquez*  
**DR. JORGE LUIS GONZALEZ VELAZQUEZ**



*José Javier Castro Arellano*  
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO  
**DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO**



**INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL**  
**COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**CARTA CESION DE DERECHOS**

En la Ciudad de México el día 22 del mes Enero del año 2007, el (la) que suscribe Israel Espinosa Ramírez alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A050340, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación-E.S.I.Q.I.F manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección de Dr. Víctor Manuel López Hirata y ceden los derechos del trabajo intitulado "DESCOMPOSICIÓN DE FASES EN ALEACIONES Cu-Ni-Cr OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección is\_es\_ra@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Israel Espinosa Ramírez

*Nombre y firma*

## RESUMEN

Se llevo a cabo un estudio de la descomposición de fases en dos aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr para analizar la cinética y morfología de las fases formadas. Estas aleaciones se produjeron por medio de aleado mecánico a partir de polvos elementales puros de cada uno de los componentes de dicha aleación y posteriormente se llevo a cabo un envejecido a 600 y 800°C por diferentes tiempos.

Las muestras fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Difracción de Rayos X (DRX).

Los resultados de DRX para ambas aleaciones, presentan los picos característicos de una solución sólida sobresaturada (sss) fcc, así como un ensanchamiento de los picos con respecto al tiempo debido a la disminución del tamaño de cristal. Las fotografías de MET muestran los anillos correspondientes a una sss, así como una distribución de granos de un orden de 50-70 nm.

La muestra de Cu-34%Ni-4%Cr envejecida a 600°C por diferentes tiempos muestran la presencia de una banda debido a la separación de regiones ricas en Cu. El microanálisis indico el aumento de las fases con el tiempo de envejecido. Una de las dos fases es rica en cobre y otra en cromo y su composición concuerda con los valores de equilibrio de la laguna de inmiscibilidad. La aleación Cu-45%Ni-10%Cr presento una cinética de descomposición mas rápida que la de Cu-34%Ni-4%Cr debido a la mayor fuerza motriz para está transformación de fase.

## ABSTRACT

A study of phase decomposition in Cu-34%Ni-4%Cr and Cu-45%Ni-10%Cr alloys was carried out in order to analyze the kinetics and morphology of phase. The alloy powders were prepared by mechanical alloying of pure powders mixture. The aged powders were subsequently aged at 873 and 1073 K for different times.

Solution treated and aged samples were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis.

X-ray diffraction results indicated the presence of characteristic peaks of fcc single supersaturated solid solution (sss), as well as an widening of the peaks with respect to time, due to a reduction in crystal size. The TEM micrographs show the diffraction rings corresponding to a sss. The mean crystal size was determined to be about 50-70 nm.

The Cu-34%Ni-4%Cr alloy aged to 873K for different times indicated the presence of a band side, due to the Cu-rich phase. The microanalysis showed the increment of the phase with the aged time. The equilibrium phases corresponded to a mixture of Cu-rich and Cr-rich phases. Their compositions showed a good agreement with those predicted by the miscibility gap in the equilibrium Cu-Ni-Cr phase diagram. The Cu-45%Ni-10%Cr alloy showed the fastest kinetics of phase decomposition.

	<b>ÍNDICE</b>	Pagina
<b>Resumen</b>		i
<b>Abstract</b>		ii
<b>Lista de Figuras</b>		v
<b>Lista de Tablas</b>		vii
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>		1
<b>II. ANTECEDENTES</b>		
<b>2.1 Antecedentes de Aleado Mecánico</b>		3
<b>2.1.1 Definición de Aleado Mecánico</b>		4
<b>2.1.2 Mecanismo del Aleado Mecánico</b>		4
<b>2.1.3 Etapas del Aleado Mecánico</b>		5
<b>2.1.3.1 Etapa Inicial del proceso de Aleado Mecánico</b>		5
<b>2.1.3.2 Etapa Intermedia del proceso de Aleado Mecánico</b>		6
<b>2.1.3.3 Etapa Final del proceso de Aleado Mecánico</b>		6
<b>2.2 Sistema Cu-Ni</b>		7
<b>2.3 Estudios realizados en el sistema Cu-Ni-Cr</b>		8
<b>2.4 Descomposición Espinodal</b>		12
<b>2.5 Estudio de Descomposición de Fases en Aleaciones Nanométricas</b>		13
<b>III DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>		
<b>3.1 Materiales Empleados</b>		17
<b>3.2 Equipo</b>		18
<b>3.2.1 Equipo de Producción de las Aleaciones</b>		18
<b>3.3 Tratamientos Térmicos</b>		19
<b>3.4 Equipo para Caracterización de las Muestras</b>		19
<b>3.4.1 Caracterización por Difracción de Rayos X</b>		19

3.4.2	Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido	20
3.4.3	Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión	20
<b>IV RESULTADOS</b>		
4.1	Elementos Puros Empleados para la Fabricación de Aleaciones Cu-Ni-Cr	21
4.2	Aleaciones Cu-Ni-Cr durante la Molienda Mecánica	22
4.3	Aleaciones Cu-Ni-CDr Envejecidos Isotérmicamente	28
<b>V DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>		
5.1	Mecanismos y Cinética de la Descomposición de Fases	36
5.2	Morfología y Composición de las fases	39
5.3	Cinética de Engrosamiento	41
<b>VI CONCLUSIONES</b>		
<b>REFERENCIAS</b>		
		43

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Figura 1	Representación gráfica de la evolución de la microestructura de una aleación durante el proceso de aleado mecánico, (a) Etapa inicial, (b) Etapa intermedia	7
Figura 2	Diagrama de fases binario Cu-Ni. Diagrama de total solubilidad con una laguna de inmiscibilidad.	8
Figura 3.	Diagrama de fases ternario Cu-Ni-Cr a 930 °C.	9
Figura 4.	Diagrama de fases de una aleación modelo binaria con constituyentes A y B. La región bifásica está subdividida por la curva espinodal en dos regiones: metaestable inestable. Curvas esquemáticas de energía libre vs composición para una temperatura $T=T_1$ .	13
Figura 5	Construcciones que ilustran la localización de los puntos espinodales sobre el diagrama de energía libre-composición.	14
Figura 6.	Descomposición espinodal de una aleación C, en dos fases de composiciones C1 y C2.	15
Figura 7.	Molino de bolas de baja energía (horizontal).	18
Figura 8.	Micrografías de los polvos iniciales a) polvos de cobre, b) polvos de níquel y c) polvos de cromo.	21
Figura 9.	Micrografías de la mezcla de polvos Cu-34% Ni-4% Cr para a) 50, b) 150, c) 200 y d) 300 horas de molienda.	23
Figura 10.	Difractograma de rayos X de las aleacion Cu-34%Ni-4%Cr obtenidas después de 300 horas de molienda.	24
Figura 11.	Difractograma de rayos X de las aleacion Cu-45%Ni-10%Cr obtenidas después de 300 horas de molienda.	24
Figura 12.	Difractogramas de rayos X mostrando un acercamiento del pico (200) de las aleaciones (a) Cu-34%Ni-4%Cr y (b) Cu-45%Ni-10%Cr obtenidas después de 300 horas de molienda.	25
Figura 13.	Imágenes de campo claro del MET de las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr, mostrando el campo claro y su correspondiente patrón de difracción.	26



Figura 14	. Imágenes de campo claro del MET de las aleaciones Cu-45%Ni-10%Cr, mostrando el campo claro y su correspondiente patrón de difracción.	26
Figura 15.	Difractogramas de rayos X de la mezcla de polvos Cu-34%Ni-4%Cr molida por diferentes tiempos.	27
Figura 16.	Difractogramas de rayos X de la mezcla de polvos Cu-45%Ni-10%Cr molida por diferentes tiempos.	28
Figura 17	Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecidos a 600 °C por diferentes tiempos.	29
Figura 18.	Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-45%Ni-10%Cr envejecidos a 600 °C por diferentes tiempos.	30
Figura 19.	Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecidos a 800 °C por diferentes tiempos.	31
Figura 20.	Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-45%Ni-10%Cr envejecidos a 800 °C por diferentes tiempos.	32
Figura 21	Imágenes de campo claro del MET de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecida a 600 °C por a)5, b)25, c)50 y d)250 h.	33
Figura 22	Variación del parámetro reticular ( $a_0$ ) con respecto al tiempo de molienda, para la aleación Cu-45%Ni-4%Cr.	34
Figura 23.	Variación del parámetro reticular ( $a_0$ ) con respecto al tiempo de molienda, para la aleación Cu-34%Ni-10%Cr.	34
Figura 24.	Secuencia de la evolución del pico de difracción 200 de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr con el tiempo de envejecido a 600 °C.	35
Figura 25.	Variación de $\lambda$ con el tiempo de envejecido para la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecida a 600, 700 y 800 °C.	38
Figura 26.	Variación de $\lambda$ con el tiempo de envejecido para la aleación Cu-45%Ni-10 %Cr envejecida a 600, 700 y 800 °C.	38
Figura 27.	Sección isotérmica a 930° del diagrama Cu-Ni-Cr, indicando la composición de las aleaciones y fases descompuestas en equilibrio.	40

## LISTA DE TABLAS

	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
Tabla 1	Características iniciales de los polvos elementales de la aleación.	17
Tabla 2	Composiciones nominales y reales de las aleaciones a analizar.	22

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

El aleado mecánico (AM) es una técnica que ha sido empleado para producir una gran variedad de materiales comerciales y de interés científico. Esta técnica fue desarrollada alrededor de 1966 por John S. Benjamín y sus colegas en el Laboratorio de Investigación Paul D. Merica de la compañía Internacional Nickel (INCO). Siendo la meta principal combinar las ventajas de endurecimiento por precipitación y el reforzamiento por dispersión de óxidos en superaleaciones base Níquel usadas en turbinas de gas<sup>[1]</sup>.

A mediados de los 80s, un gran numero de investigadores han utilizado la técnica de AM para llevar a cabo la síntesis de un gran variedad de fases estables y metaestables, incluyendo soluciones sólida sobresaturada, fases intermetálicas cristalinas y cuasicristalinas, y aleaciones amorfas. Adicionalmente, se ha aplicado el AM como una técnica que puede ser usada para inducir reacciones químicas en mezclado de polvos a temperatura ambiente o a temperaturas menor a las temperaturas que se requieren. Por lo que todos estos atributos, tan simples pero efectivos, en esta técnica de procesamiento ha sido aplicada a metales, cerámicos, polímeros y materiales compósitos<sup>[2]</sup>.

Las aleaciones del sistema Cu-Ni son de gran importancia a nivel industrial por su alta resistencia a la corrosión, fatiga y principalmente a la acción corrosiva en agua de mar. El diagrama binario del sistema Cu-Ni muestra total solubilidad en estado líquido y sólido, lo que hace a este tipo de aleaciones poco susceptible a los tratamientos térmicos, sus propiedades sólo pueden ser modificadas por medio de trabajo en frío. Sin embargo, la adición de un tercer elemento de aleación al sistema binario Cu-Ni, tales como el Fe, Sn o Cr, origina la formación de una laguna de inmiscibilidad, lo cual lo hace susceptibles a los tratamientos térmicos<sup>[3]</sup>.

Las transformaciones de fase que ocurren en aleaciones Cu-Ni-Cr teniendo composiciones dentro de la laguna de inmiscibilidad se han reportado como un tema de investigación por

varios autores. La alta resistencia, soldabilidad, y su excelente resistencia a ambientes corrosivos de estas aleaciones las han llevado a un extenso uso en medios marinos<sup>[4]</sup>.

En las aleaciones Cu-Ni-Cr con composiciones dentro de la laguna de inmiscibilidad, se ha reportado un considerable aumento en su resistencia mecánica, cedencia y dureza principalmente después de ser envejecidas por tratamiento térmico. Esto es causado por la descomposición espinodal de la solución sólida sobresaturada  $\gamma$ , dando como resultado regiones ricas y pobres en cobre<sup>[4]</sup>.

Es importante señalar que, aunque la separación de fases en estas aleaciones se ha estudiado partiendo de aleaciones producidas por fusión convencional y teniendo un tamaño de grano micrométrico, se fabricaron por aleado mecánico produciendo aleaciones Cu-Ni-Cr ubicadas dentro de la laguna de inmiscibilidad que presenta este sistema.

El objetivo de este trabajo es fabricar por aleado mecánico y caracterizar aleaciones Cu-Ni-Cr, así como, estudiar el efecto del envejecido isotérmico sobre la descomposición de fases en este tipo de aleaciones, producir la solución sólida sobresaturada por aleado mecánico de la aleación Cu-34%wt.Ni-4%wt.Cr y Cu-45%wt.Ni-10%wt.Cr obteniendo un tamaño de partícula del orden manométrico, cuantificar el efecto de la nanoestructura sobre la descomposición de fases en estas aleaciones.

# CAPÍTULO II

## ANTECEDENTES

Un sistema puede estar constituido por varios tipos de materiales tales como, metales, cerámicos, polímeros, compuestos electrónicos y vidrios. En el equilibrio tal sistema estará formado por una sola fase o una mezcla de fases de características bien definidas. La alteración de las restricciones externas tales como, presión y temperatura, puede producir que el sistema cambie espontáneamente a una mezcla de fases cuyas estructuras, composiciones y morfologías serán diferentes de la fase presente inicialmente en el sistema. Tales cambios son conocidos como transformaciones de fase. Las características microestructurales de un sistema determinan sus propiedades. Por lo tanto, una transformación induce no solo cambios en la microestructura sino también en sus propiedades<sup>[5]</sup>.

### 2.1 Antecedentes de Aleado Mecánico

Las primeras investigaciones sobre AM fueron desarrolladas por John S. Benjamin a finales de los 70s. Estas se enfocaron a la producción de aleaciones base Níquel que presentaran una muy alta resistencia mecánica a elevadas e intermedias temperaturas (873 a 1273 K), dicha resistencia es debida a la formación de la fase  $\gamma'$  obtenida por envejecido. Asimismo, se obtuvo una alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas (1273 a 1573 K) debido a una dispersión fina de óxidos en la matriz metálica empleando el AM<sup>[1]</sup>.

Actualmente, el AM es uno de los nuevos procesos por medio de los cuales se pueden obtener una gran variedad de fases estables y metaestables (soluciones sobresaturadas, fases intermedias cristalinas, nanocristalinas y vidrios metálicos), partiendo de polvos elementales puros o polvos prealeados. Las aleaciones metálicas obtenidas han presentado una microestructura homogénea y tamaño de grano menores a 1  $\mu\text{m}$ . Además, el AM es usado para producir aleaciones que son difíciles de fabricar por las técnicas convencionales de fusión y vaciado<sup>[6]</sup>.

### **2.1.1 Definición de Aleado Mecánico (AM).**

El AM se ha definido como un proceso de molienda de polvos metálicos, generalmente en seco, en el cual se emplea un equipo capaz de producir fuerzas de impacto con una alta energía. Dichas fuerzas dan origen a la unión de las partículas en frío y a la fractura de las mismas, además de incrementar el intermezclado de las partículas con el tiempo de molienda. Durante la molienda, es necesario balancear las fuerzas de unión en frío y fractura de las partículas para lo cual se emplea un agente de control de proceso (comúnmente un compuesto orgánico). El equipo empleado comúnmente en el AM, consiste en molinos atricionadores, molino vibratorio y molino de bolas horizontal<sup>[1]</sup>.

### **2.1.2 Mecanismos de Aleado Mecánico**

El proceso de AM inicia por el mezclado individual de los polvos constituyentes, los cuales pueden presentar una distribución de tamaño de 1 – 500  $\mu\text{m}$ . Dependiendo del sistema que se vaya a trabajar, se tendrán constituyentes dúctiles, frágiles, compuestos Intermetálicos que también puede ser procesados.

Los objetivos de la molienda incluyen una reducción en el tamaño, mezclado y cambios en la forma de las partículas. Sin embargo, la molienda de alta energía puede inducir a la formación de aleaciones de polvos de elementos puros en el estado sólido. En el proceso de AM la mezcla de polvos es expuesta a fuerzas de impacto con una alta energía de compresión, las cuales ocurren dentro del molino de bolas, así mismo una dispersión de los polvos constituyentes ocurre durante el proceso.

Durante la etapa de molienda ocurren los siguientes fenómenos: 1) Reducción de tamaño de partículas del polvo metálico, 2) Unión en frío de partículas de polvo, 3) Fractura de las partículas unidas en frío. Estos ocurren bajo condiciones en las cuales las fuerzas de fractura y de unión en frío son balanceadas. Para establecer un balance entre las fuerzas de fractura y de unión en frío durante en proceso de AM, se requiere establecer los parámetros óptimos de operación dependiendo del sistema de aleación. Una primera técnica consiste en modificar la superficie de las partículas deformadas por la adición de una gente de control, el cual es usado

para impedir la aglomeración de la mezcla de polvos metálicos, entre las bolas y las paredes del molino. Una segunda técnica, la cual se relaciona con el modo de deformación imperante en las partículas de polvo y con la fractura de los mismos.

La naturaleza de las fases que serán formadas dependen de las reacciones mecanoquímicas de la aleación y de factores externos tales como a) El tipo de molino, b) La atmósfera de la molienda, c) La relación de carga de bolas / peso muestra, d) El tiempo de molienda, e) La temperatura de molienda y f) La naturaleza y cantidad adicional del agente de control del proceso.

La temperatura de los polvos es un factor crítico en el mecanismo de formación del AM. Ya que ésta influye directamente en el proceso de difusivo, ocasionando que se pueda llevar a cabo el AM mediante este proceso. La temperatura de molienda varía de 60 °C a 120 °C.

La difusión juega un papel muy importante en la evolución microestructural en varios de los procesos metalúrgicos. Durante el AM, el papel de la difusión bajo gradientes en concentración se considera también como el mecanismo primario a través del cual es factible que la aleación de las especies se efectúe. Además, la alta densidad de dislocaciones originada por la severa deformación plástica a la que son sometidos las partículas causan un incremento en el coeficiente de difusión debido al incremento de la movilidad atómica a través de las dislocaciones.

### **2.1.3 Etapas de Aleado Mecánico**

#### **2.1.3.1 Etapa Inicial del Proceso de AM**

La primera etapa involucra el mezclado de polvos y al mismo tiempo deformación, fractura y unión en frío de lagunas partículas de polvos. Esta etapa se caracteriza principalmente por la presencia de pequeñas capas de compuesto de los constituyentes las cuales se forman a partir del intermezclado de las partículas, figura 1, en donde se observa que el espesor de dichas capas varía entre 10 y 100 micras. En esta etapa se inicia la disminución del tamaño de los polvos; por la fragmentación de los mismos, presentándose pequeños indicios de unión en frío

de algunos de ellos. La composición química de las partículas del compuesto varía significativamente entre partícula y partícula, ya que aún no se alcanza un intermezclado homogéneo de los constituyentes en esta etapa.

### **2.1.3.2 Etapa Intermedia del Proceso de AM**

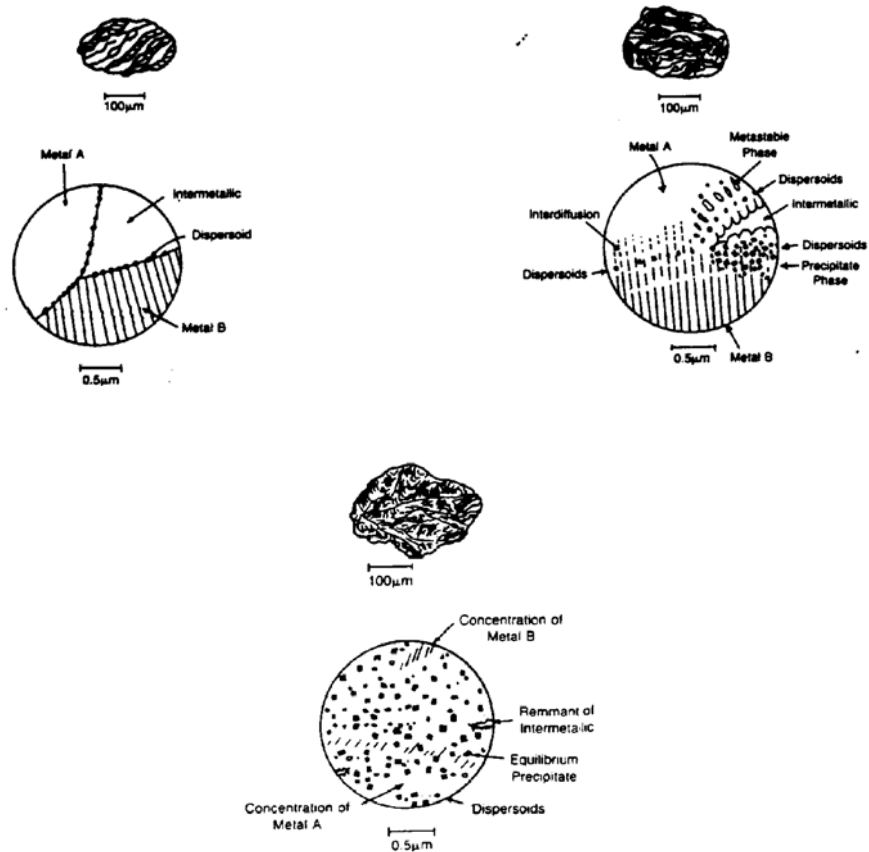
Las partículas de polvo de los compositos formados durante la etapa inicial del proceso, son reducidas de tamaño, así mismo la fractura y la unión en frío de las mismas continua.

La unión en frío de las partículas domina, aumentando su tamaño y el numero de partículas decrece al mismo tiempo. La característica del estado intermedio del proceso consiste en la coalescencia de laminillas figura 1. En esta etapa se inicia la disolución del soluto, consecuentemente se lleva a cabo la formación de algunas áreas de solución sólida en la matriz de las partículas de polvo. Esto es favorecido por un ligero calentamiento del material, el incremento en los defectos del material (dislocaciones) y la disminución de las distancias de difusión. Fenómenos como, la precipitación pueden presentarse en esta etapa, así como la presencia de fases metaestables, las cuales se forman en las partículas del polvo.

### **2.1.3.3 Etapa Final del Proceso de AM**

En esta etapa las laminillas de los compositos prácticamente han reducido su tamaño, así como el espaciamiento interlaminar, disminuyendo a menos de 1 micra. También se presenta una pequeña fracción en volumen de partículas que presentan una alta concentración de algún constituyente. En particular, la precipitación de las fases de equilibrio se puede llevar a cabo debido al mezclado total de los constituyentes a partir de la solución sólida sobresaturada, o en su defecto de las fases metaestables presentes. En forma general las características de esta etapa se muestran en la figura 1.





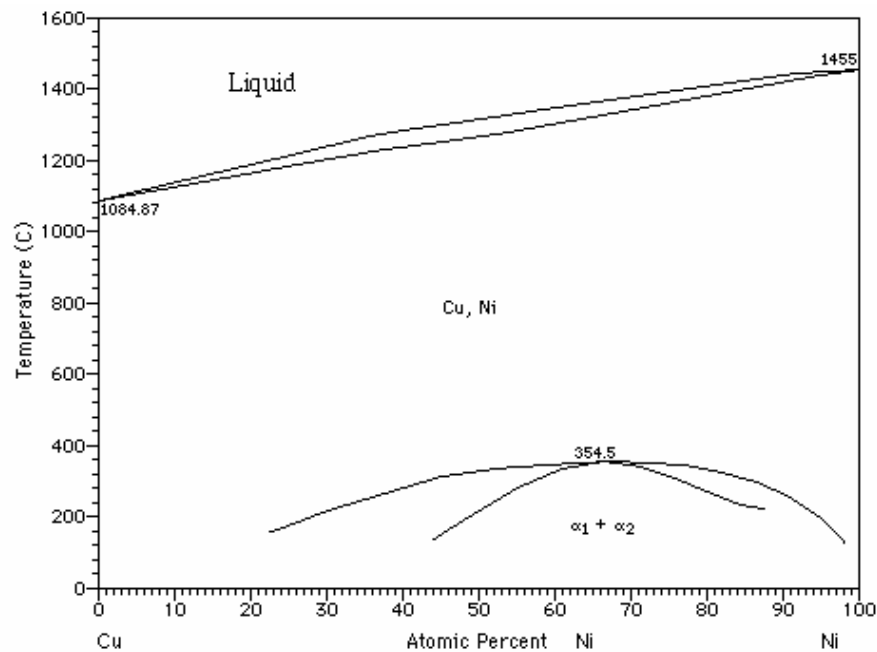
**Figura 1.** Representación gráfica de la evolución de la microestructura de una aleación durante el proceso de aleado mecánico. (a) Etapa inicial, (b) Etapa intermedia y (c) Etapa final <sup>[1]</sup>.

## 2.2 Sistema Cu-Ni

El sistema binario Cu-Ni presenta un diagrama de fases de total solubilidad (figura 2). Y de acuerdo a la evaluación termodinámica realizada por Meijering<sup>[3]</sup> una laguna de inmiscibilidad puede llegar a existir en un rango de composiciones; aunque esta laguna no ha sido observada experimentalmente, de lo anterior se puede ver que este sistema no es susceptible a los tratamientos térmicos, de ahí que se agreguen terceros aleantes como el Fe, Cr o Sn, que hace a este tipo de aleaciones endurecibles por precipitación

mediante tratamientos térmicos sin afectar las propiedades de resistencia a la corrosión<sup>[7]</sup>.

Los principales aleantes de este sistema binario son el Cr y Sn teniendo diferentes efectos cada uno. El Cr forma una laguna de miscibilidad, mientras que el Sn forma un diagrama más complejo al presentar un mayor número de fases.

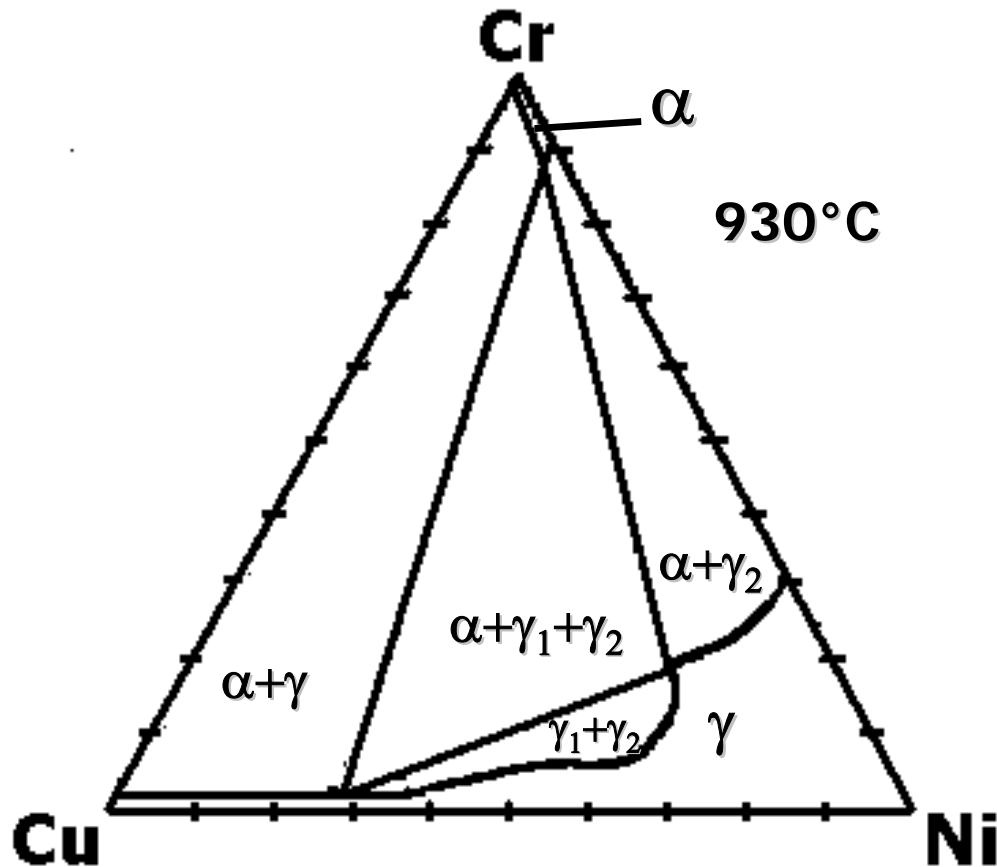


**Figura 2.** Diagrama de fases binario Cu-Ni. Diagrama de total solubilidad con una laguna de inmiscibilidad<sup>[8]</sup>.

### 2.3 Estudios Realizados en el Sistema Cu-Ni-Cr.

La laguna de inmiscibilidad en el sistema Cu-Ni-Cr, se reportó primero por Meijering y colaboradores<sup>[6]</sup>. Estos autores determinaron una sección isotérmica a 930 °C usando metalografía y difracción de rayos X (DRX). Ellos reportaron dos fases cúbica centrada en las caras (fcc), ricas en Cu y Ni respectivamente. Asimismo, se reportó la existencia de una fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) rica en Cr.

La figura 3 muestra el diagrama de fases ternario a 930°C. En el lado rico en Cr se observa la fase  $\alpha$  con estructura bcc, en la zona cercana a la línea de Cu-Ni está presente la fase  $\gamma$  con estructura fcc, y en la zona central está ubicada la laguna de inmiscibilidad donde coexisten la fase rica en cobre  $\gamma_1$  y la fase pobre en cobre  $\gamma_2$  con estructura fcc <sup>[6]</sup>.



**Figura 3.** Diagrama de fases ternario Cu-Ni-Cr a 930 °C<sup>[6]</sup>.

Manenc<sup>[4]</sup> fue el primero que reportó la aparición de bandas laterales en patrones de difracción de rayos X en estas aleaciones durante envejecimiento de aleaciones Cu-Ni-Cr con composiciones dentro de la laguna de inmiscibilidad, de manera similar a las obtenidas en el sistema Cu-Ni-Fe por Bradley <sup>[4]</sup>.

Diferentes autores reportaron que existe descomposición espinodal a temperaturas de entre 300 y 800°C para la aleación ubicada en el centro de la laguna y entre 550 y 650°C a lados rico y pobre en cobre <sup>[4]</sup>.

Badia y colaboradores<sup>[9]</sup> realizaron estudios de las propiedades mecánicas y microestructurales de una serie de aleaciones Cu-Ni-Cr conteniendo de 20-54 %peso de Ni y arriba de 2 %peso de Cr y encontraron que la máxima resistencia fue obtenida de aleaciones que contenga 30 %peso de Ni y mas de 2 %peso de Cr. Estos autores también reportaron la formación de bandas laterales en los difractogramas de DRX en aleaciones con composiciones dentro de la laguna de inmiscibilidad templadas y envejecidas. Ellos confirmaron la presencia de una microestructura modular al usar microscopía electrónica de transmisión (MET) y también encontraron que la precipitación de una fase casi pura en Cr toma lugar en muestras enfriadas rápidamente.

M. Kato y colaboradores<sup>[10]</sup> realizaron estudios de precipitación en una aleación Cu-29Ni-1Cr envejecida a 700 °C. Ellos reportaron un rápido incremento en la dureza durante la primera hora de envejecido, seguido por un aumento gradual hasta un máximo de dureza después de 20h. Durante las primeras etapas de envejecido se presentó una dispersión fina y uniforme de partículas redondas de la fase  $\gamma_2$  de estructura fcc. Y conforme avanza el envejecido los precipitados desarrollan una morfología cúbica y comienzan alinearse a lo largo de la direcciones de la matriz  $\langle 100 \rangle$ .

Wu y colaboradores<sup>[11]</sup> realizaron estudios de MET, en este tipo de aleaciones. Ellos observaron varias de las características atribuibles a la descomposición espinodal, tales como, alineamiento de los precipitados, satélites en patrones de difracción de área selecta, y la ausencia de precipitación preferencial en microestructuras inhomogeneas tales como límites de grano y dislocaciones. Ellos concluyeron que las aleaciones Cu-28Ni-2.8Cr y Cu31.6Ni-1.7Cr investigadas descomponen por el mecanismo espinodal. La evidencia no fue presentada respecto a la precipitación en las muestras templadas.

Saunderson y colaboradores<sup>[12]</sup> realizaron estudios de precipitación en algunas aleaciones Cu-Ni-Cr. Ellos encontraron que se forman precipitados de partícula pobres en Cu en el extremo rico en Cu. Por nucleación y crecimiento convencional, pero que todas las otras

composiciones de la aleación forman estructuras interconectadas resultado de la descomposición espinodal.

Bower y colaboradores<sup>[13]</sup> concluyeron que las aleaciones con composición en el centro de la laguna de inmiscibilidad, presentan descomposición espinodal para formar modulaciones periódicas de composición a lo largo de la dirección  $\langle 100 \rangle$ . La pérdida de coherencia toma lugar como resultado de atracción de las dislocaciones de la matriz para la interfase  $\gamma_1/\gamma_2$  y el subsiguiente desarrollo de una red de dislocaciones hexagonales las cuales tienen como componente el vector de Burgers de la forma  $a/2 \langle 110 \rangle$ . Ellos concluyen que las aleaciones con composiciones a los extremos de la laguna de inmiscibilidad, descomponen por una reacción de nucleación y crecimiento para formar partículas discretas.

Rao y colaboradores<sup>[14]</sup> mostraron las características morfológicas que el espinodal coherente ocurre a 946 K en estas aleaciones.

Findik y Flower<sup>[15]</sup> determinaron que la variación  $\lambda$  con el tiempo muestra dos regiones distintas a temperaturas en el intervalo de 300 a 600 °C. Inicialmente,  $\lambda$  permanece constante, pero se incrementa con el tiempo de envejecido. A 700 y 800 °C  $\lambda$  incrementa linealmente de acuerdo a la relación  $t^{1/3}$ . En las aleaciones Cu-30Ni-2.5Cr y Cu-45Ni-10Cr, las estructuras moduladas las cuales revelan cambios en la morfología durante el engrosamiento, en la secuencia de cuboides  $\rightarrow$  barras  $\rightarrow$  laminillas.

V.M. Lopez-Hirata y colaboradores<sup>[16]</sup> determinaron en base a sus resultados de DRX indican la presencia de bandas laterales en el pico de difracción 200 y un incremento en su intensidad con el tiempo de envejecido, los microanálisis por TEM muestra que la composición química de las fases descompuestas se incrementa con el tiempo de envejecido, Estos resultados sugieren que la descomposición de fases toma lugar por el mecanismo de descomposición espinodal. Las fase descompuesta es coherente y se alinea en dirección (100) durante las primeras etapas del envejecido, lo cual promueve el incremento en dureza. La coherencia entre la fases descompuesta desaparece con el envejecido prolongado, la cual facilita el engrosamiento. La morfología de las fases descompuestas cambia de equiaxiales a cuboides y

luego a placas alargadas orientadas en las direcciones (100) con el incremento del tiempo de envejecido. Las fases de equilibrio corresponden a una mezcla de fases ricas en Cu y fases ricas en Cr. La aleación rica en Cr muestra la cinética más rápida de descomposición de fases.

## 2.4 Descomposición Espinodal

Gibbs en 1876 mostró que dos tipos de cambio de fase existen en soluciones sólidos y es importante para distinguirse entre sí. Primeramente es la reacción precipitación normal en la cuál se involucra por una etapa de activación térmica y seguido por la descomposición espinodal, el material es inherentemente inestable a pequeñas fluctuaciones en composición, de aquí que se descompone espontáneamente.

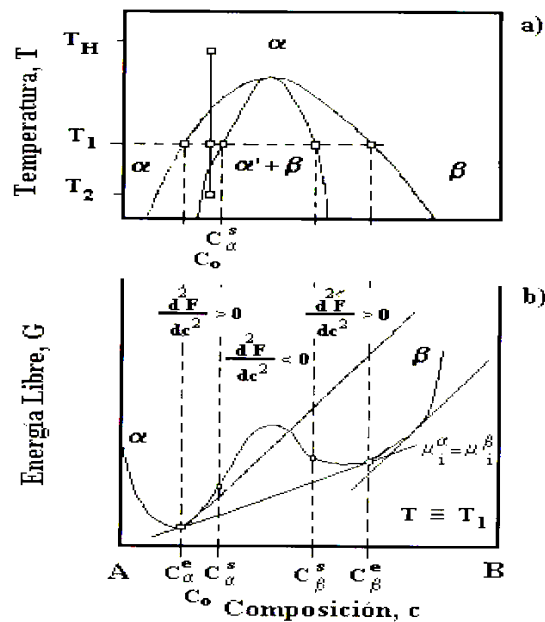
Principalmente en la descomposición espinodal consiste en que una aleación con  $X_0$  es solubilizada a una temperatura  $T_1$  y templado a una temperatura menor que  $T_2$ , la composición inicialmente será la misma en todos los lugares y su energía libre será  $G_0$ , sin embargo, la aleación será inestable debido a las pequeñas fluctuaciones en la composición en las que se producen regiones ricas de A y regiones ricas de B que causan una disminución de la energía libre total<sup>[17]</sup>.

El concepto de espinodal es usualmente asociado con sistemas que presentan una laguna de inmiscibilidad. Además el espinodal puede ocurrir en otros sistemas tales como un eutéctico en el cual existe una región de 2 fases<sup>[7]</sup>.

En la figura 4 se unen las curvas  $\alpha$  y  $\beta$  para formar una curva; es decir, una función de energía libre continua de una fase a otra. Esto implica la misma estructura cristalina para  $\alpha$  y  $\beta$ . Los dos puntos sobre esta curva en los cuales la segunda derivada  $d^2G/dx^2$  vale cero, se llaman puntos espinodales. En composiciones entre los puntos espinodales, la segunda derivada es negativa y en composiciones fuera de ellos la segunda derivada es positiva.

Considérese una composición dentro de la región espinodal, tal como  $X_A$ , en la figura 5. Si se descompusiese una solución sólida monofásica de esta composición en dos soluciones de

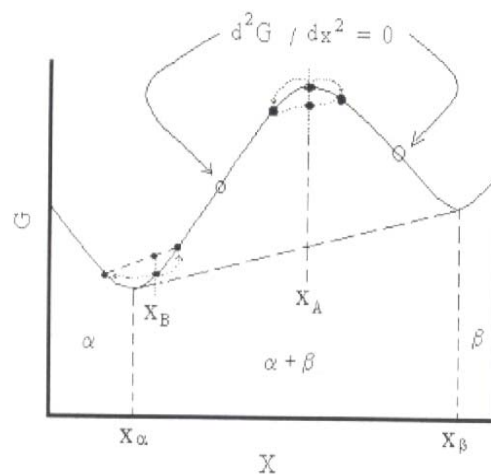
composición superior e inferior, respectivamente, por alguna fluctuación estadística, entonces la energía libre del sistema disminuirá como se muestra en la figura 5. Si tal fluctuación de composiciones ocurriese para una solución sólida fuera de los puntos espinodales, tal como  $X_B$ , la energía libre de los sistemas se elevaría. De aquí que se favorezcan pequeñas fluctuaciones de composición a composición dentro de los espinodales pero no fuera de ellos. Ambas soluciones disminuyen la energía del sistema si se descomponen en dos soluciones que tienen las composiciones de equilibrio  $X_\alpha$  y  $X_\beta$ . Tal problema de cinética sería menos severo para composiciones dentro de los espinodales, ya que la energía libre se reduce debido a las fluctuaciones de composición.



**Figura 4.** Diagrama de fases de una aleación modelo binaria con constituyentes A y B. La región bifásica está subdividida por la curva espinodal en dos regiones: metaestable inestable. Curvas esquemáticas de energía libre vs composición para una temperatura  $T=T_1$ .

Para producir una región de composición nueva en una gran extensión se requeriría una fluctuación de composición de largo alcance, la cual tendría a “purificar” la solución sólida original. De lo analizado anteriormente resulta evidente que tal fluctuación de composición

sería más probable si la composición de la solución sólida original estuviese dentro de los puntos espinoles de la aleación. Por lo tanto, a este tipo de cambio de composición de largo alcance que conduce a la formación de una fase nueva se la llama descomposición espinoles. Si la aleación está fuera de esta espinoles, pequeñas variaciones en la composición aumentan la energía libre y la aleación se vuelve metaestable. La energía libre de este sistema solo puede disminuir si un núcleo se forma con una composición muy diferente al de la matriz, por lo tanto, afuera de la espinoles la transformación procede por nucleación y crecimiento.



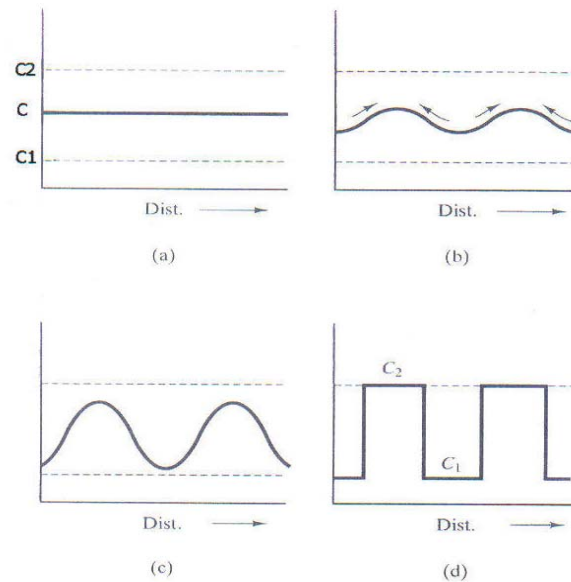
**Figura 5.** Construcciones que ilustran la localización de los puntos espinoles sobre el diagrama de energía libre-composición.

Una aleación sobresaturada que experimenta descomposición espinoles debe tener una composición comprendida dentro del límite espinoles a la temperatura de transformación.

El tratamiento para endurecer por descomposición espinoles consiste en un tratamiento por disolución por encima del domo, temple y envejecido dentro del límite espinoles. El endurecimiento se debe a la estructura muy fina que se crea cuando una aleación de composición sobresaturada,  $C=$  se descompone o se transforma en una estructura modulada de dos soluciones sólidas de composiciones  $C1$  y  $C2$ .



La figura 6 muestra las etapas de transformación, desde una solución sobresaturada hasta una solución de composición y estructura moduladas, en la que al longitud de modulación es  $\lambda$ . [18]



**FIGURA 6.** Descomposición espinodal de una aleación  $c$ , en dos fases de composiciones  $c_1$  y  $c_2$ .

A medida que el proceso avanza, se produce una difusión ascendente de átomos de soluto, en las cuales las regiones más ricas en soluto que la composición original se enriquecen más y las regiones más pobres se empobrecen más hasta que alcanzan las composiciones de equilibrio  $c_1$  y  $c_2$ .

Cuando  $\lambda$ , es corta, el gradiente de concentración es muy abrupto; cuando  $\lambda$ , se hace más larga, la distancia de difusión se agranda. La  $\lambda$  disminuye a medida que se reduce la temperatura de descomposición [18].

## 2.5 Estudios de Descomposición de Fases en Aleaciones Nanométricas.

Existen pocos estudios de este tipo en la literatura. Por ejemplo, Yanigiani y colaboradores [21], fabricaron aleaciones Cu-Ni-Fe por aleado mecánico y reportaron la formación de una

solución sólida sobresaturada nanométrica y la presencia de descomposición espinodal en los patrones de difracción de rayos X, después de envejecer los polvos molidos a 723K

Más recientemente Baricco y colaboradores <sup>[22]</sup>, realizaron la producción de aleaciones Cu-Ni-Fe por solidificación rápida. Ellos reportaron también la formación de una solución sólida nanométrica para aleaciones Cu-5% at Ni-20% at Fe. Así mismo, reportan la descomposición de la solución sólida en una mezcla de fases rica en Cobre y otra rica en níquel, detectada por difracción de rayos-x.

V. M. López Hirata y colaboradores <sup>[23]</sup>, llevaron a cabo un estudio de la descomposición de fases durante el envejecido isotérmico de la aleación Cu-44% at Ni-22.5% at Fe fabricado por aleado mecánico.

Estos autores también reportan la formación de una solución sólida sobresaturada y su descomposición en dos fases una rica en cobre y otra rica en níquel, después de su envejecido entre 803 y 1003 K. Así mismo, reportaron un ligero aumento de la cinética de descomposición en comparación con la reportada para una aleación de la misma composición fabricada en forma tradicional, fusión y vaciado.

Hasta ahora, no se han reportado trabajos de la descomposición de fases en aleaciones Cu-Ni-Cr con tamaños de grano nanométricos. Aquí radica la importancia y originalidad del presente estudio. Así mismo el principal aporte será el verificar si el tamaño nanométrico de la solución sobresaturada causa un incremento de la cinética de descomposición de fases en este tipo de aleaciones después de su envejecido.

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiales Empleados.

Las aleaciones producidas por aleado mecánico en el sistema Cu-Ni-Cr, se prepararon a partir de polvos elementales puros de cada uno de los componentes de dicha aleación. La tabla 1 muestra las características físicas y químicas de los elementos iniciales.

Tabla 1. Características iniciales de los polvos elementales de la aleación.

Elemento	Pureza (%)	Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	Forma
Cu	99.98	$45 \pm 10$	Irregular
Ni	99.98	$7.02 \pm 2.84$	Esférica
Cr	99.98	$7.02 \pm 2.84$	Irregular

Dentro de los materiales empleados para el AM se encuentra el agente de control de proceso, que tiene como finalidad evitar que las partículas de los polvos se aglomeren en ciertas partes del equipo, (como podrían ser las paredes del molino o en la superficie de las bolas). El agente empleado en este caso es alcohol isopropílico de alta pureza, el cual se adiciono en una proporción 0.1 % del peso total de la mezcla a preparar.

Se prepararon las siguientes mezcla de polvos elementales Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr (% peso), seleccionadas por su importancia dentro de la laguna de inmiscibilidad.

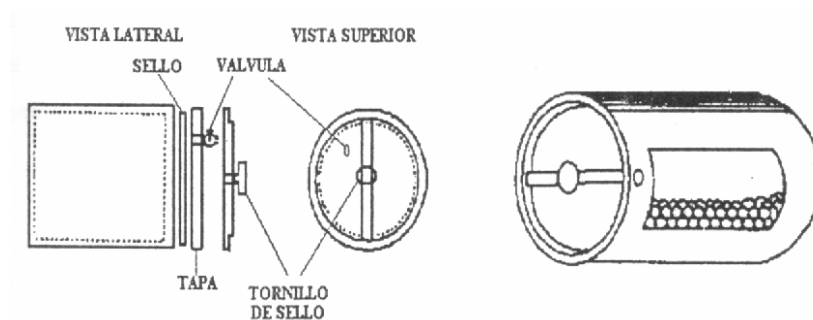
El peso total de la muestra utilizada fue de 100 g para mantener una relación de peso de bolas a peso de muestra de 36:1, de donde se obtenía el peso necesario de cada elemento dependiendo de la composición de la mezcla que se trabajó.

La homogeneización de la mezcla se realizó en forma manual, posteriormente se introdujo al molino junto con el alcohol isopropílico, enseguida el molino se cerró, colocando entre la tapa y el cuerpo del molino, un sello ("O-ring) impregnado previamente con grasa de silicón para asegurar un cierre hermético. El molino se conectó a una bomba de vacío (LEYBOLD PD-40) y se evacuó a  $10^{-2}$  Pa, posteriormente se inyectó gas argón como atmósfera de protección con el objeto de evitar la oxidación de los polvos durante el transcurso de la molienda.

## 3.2 Equipo

### 3.2.1 Equipo de Producción de las Aleaciones

El equipo para la producción de las aleaciones fue un molino horizontal de acero inoxidable, figura 7, de dimensiones 190 mm de largo por 150 mm de diámetro. Se emplearon bolas de acero inoxidable como medio de molienda, de 12.5 cm de diámetro.



**Figura 7.** Molino de bolas de baja energía (horizontal).

El molino ya acondicionado con la muestra, el alcohol isopropílico y la atmósfera inerte fue colocado en un mecanismo de rotación, el cual consta de un par de rodillos vulcanizados movidos por medio de un motor eléctrico, girando a una velocidad de 110 r.p.m.

Se extrajeron muestras a diferentes intervalos de tiempo ( 50, 100, 150, 200, 250 hrs) definidos hasta completar 300 horas de molienda de la mezcla, conservando la relación 36:1.

### **3.3 Tratamientos Térmicos.**

Una vez obtenida la aleación mecánica se envolvió en lamina de cobre y se encapsulo en tubo de cuarzo las aleaciones se trataron térmicamente mediante tratamientos de envejecido a 600 °C, 700 °C y 800 °C , permaneciendo la muestra en dichas temperaturas durante 5 min., 30 min., 1 h, 5 h, 10 h, 25 h, 50 h, 75 h, 100 h y 250 h.

Los tratamientos térmicos se realizaron en horno de tubo horizontal, con atmósfera de Ar, con un controlador de temperatura de  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Cabe señalar que se utilizó la misma muestra para cada temperatura de envejecido y ser caracterizada por DRX, MEB y TEM.

### **3.4 Equipo para Caracterización de las Muestras**

#### **3.4.1 Caracterización por Difracción de rayos X (DRX).**

La caracterización por difracción de rayos X (DRX), se realizó mediante un difractómetro Siemens con filtro de níquel para la radiación  $K\alpha$  de cobre. La muestras se corrian en dos condiciones diferentes de operación la cuales fueron: 1) velocidad de barrido  $2^{\circ}/\text{min}$ , incrementos de 0.02 cps, intervalo de ángulo  $2\theta$  de 20 a  $100^{\circ}$ , colimador de 0.2 mm, 35 kV y 25 mA. Y 2) velocidad de la carta  $0.25^{\circ}/\text{min}$ , incrementos de 0.02 cps, intervalo de ángulo  $2\theta$  de 48 a  $54^{\circ}$ , colimador de 1 mm, 35 kV y 25 mA. Las muestras empleadas para su caracterización por DRX son pastillas precompactadas con una carga de 2 toneladas y de un diámetro de 10 mm por 7 mm de altura.

### **3.4.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

Se utilizó la misma muestra para su estudio por DRX y MEB después de cada tiempo de molienda. En la caracterización mediante MEB se utilizó un microscopio electrónico JEOL-6300 con una distancia de trabajo de 15 mm, un voltaje de 20 kV y con señal de electrones secundarios y retrodispersados, los polvos son dispersados en cinta de grafito.

### **3.4.3 Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).**

Las observaciones por 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.

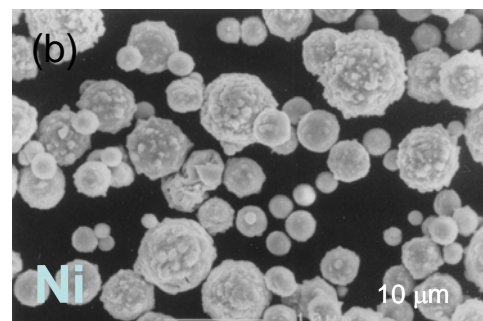
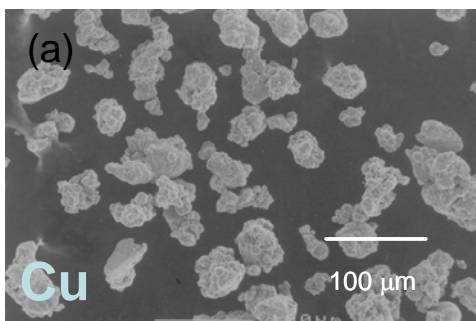
Las muestras empleadas para su caracterización por MET se prepararon a partir de dispersar los polvos en alcohol etílico se colocaron 5 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente, se montaron en rejillas de cobre de 3 mm de diámetro cubiertas de una película de grafito.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

#### 4.1 Elementos puros empleados para la fabricación de aleaciones Cu-Ni-Cr

Las figuras 8 (a), (b) y (c) muestran la morfología de los elementos puros empleados como son; Cu, Ni y Cr, respectivamente para la fabricación de las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr, observadas por microscopía electrónica de barrido. En la figura 8 (a) se observa una morfología irregular y un tamaño de partícula de 45 micras para el caso del cobre, en la figura 8 (b) partículas de Ni se observan partículas de forma esférica y un tamaño promedio de 8 micras, en el caso del cromo las partículas tienen un tamaño de 8 micras y una morfología irregular figura 8 (c).



**Figura 8.** Micrografías de los polvos iniciales a) polvos de cobre, b) polvos de níquel y c) polvos de cromo.

Por otra parte, la tabla 2 ilustra las composiciones nominal y del análisis químico por absorción atómica para ambas aleaciones. Como se puede observar en la tabla prácticamente se obtuvo la composición nominal de las aleaciones por lo que ésta se utilizará para designar a las aleaciones en todo el trabajo. Este análisis químico se ratificó con los resultados de microanálisis del microscopio electrónico de barrido, obteniéndose 60.9 %Cu, 36.2 %Ni y 2.9 % Cr y 40.0 % Cu, 48.7 % Ni y 11.3 % Cr para las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr, respectivamente.

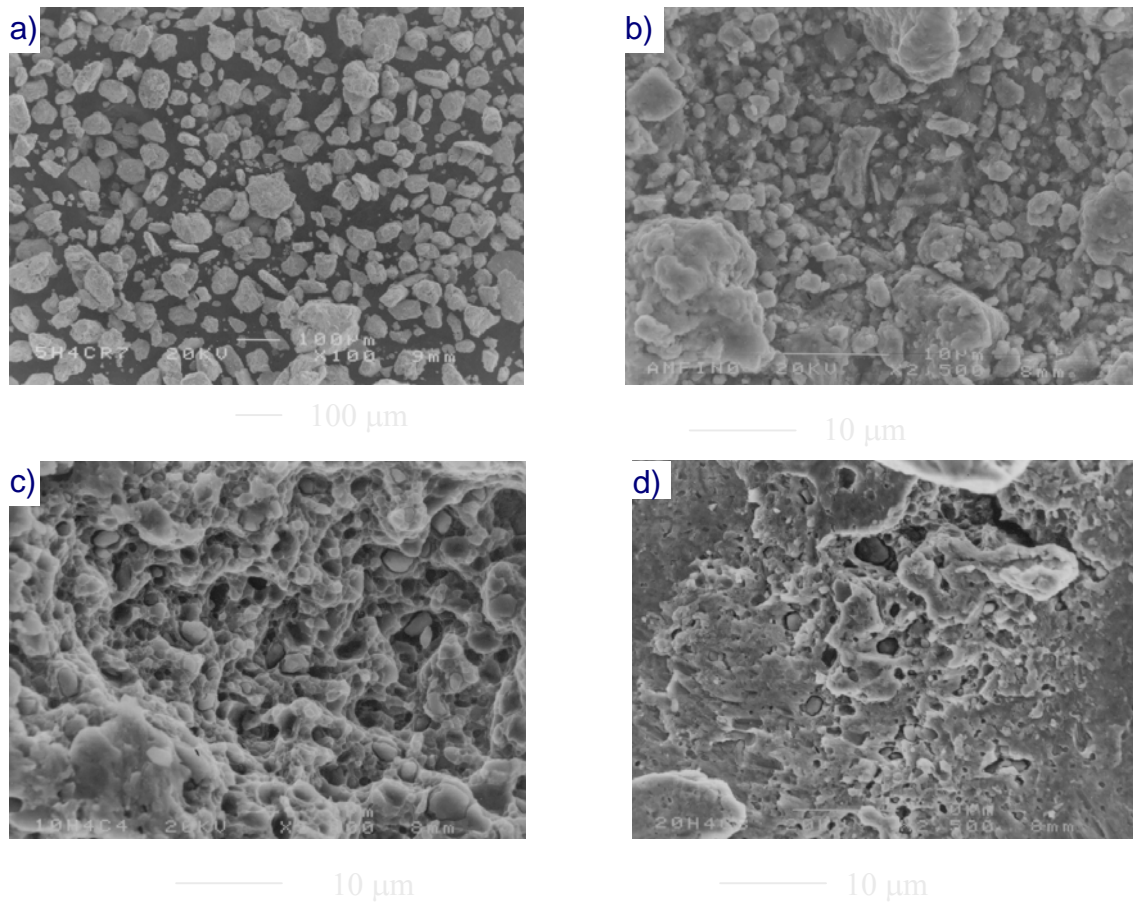
#### 4.2 Aleaciones Cu-Ni-Cr durante la molienda mecánica

Las figuras 9 ilustran las micrografías de la aleación aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr después de ser molida a diferentes tiempos de molienda manteniendo una relación de peso de bolas / muestra de 36:1, obtenidas por microscopía electrónica de barrido. En dichas figuras se observan la disminución en el tamaño de partícula así como la formación de una morfología homogénea.

**Tabla 2.** Composiciones nominales y reales de las aleaciones a analizar.

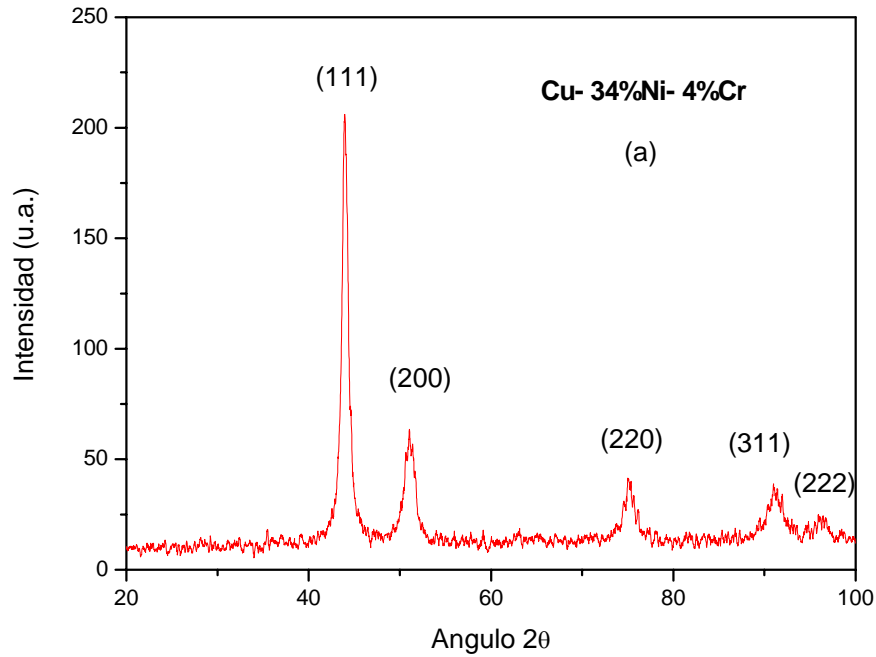
Muestra	Composición nominal	%peso Cu real	%peso Ni real	% peso Cr real
A	Cu-34Ni-4Cr	60.49	36.50	3.01
B	Cu-45Ni-10Cr	44.10	45.53	10.37



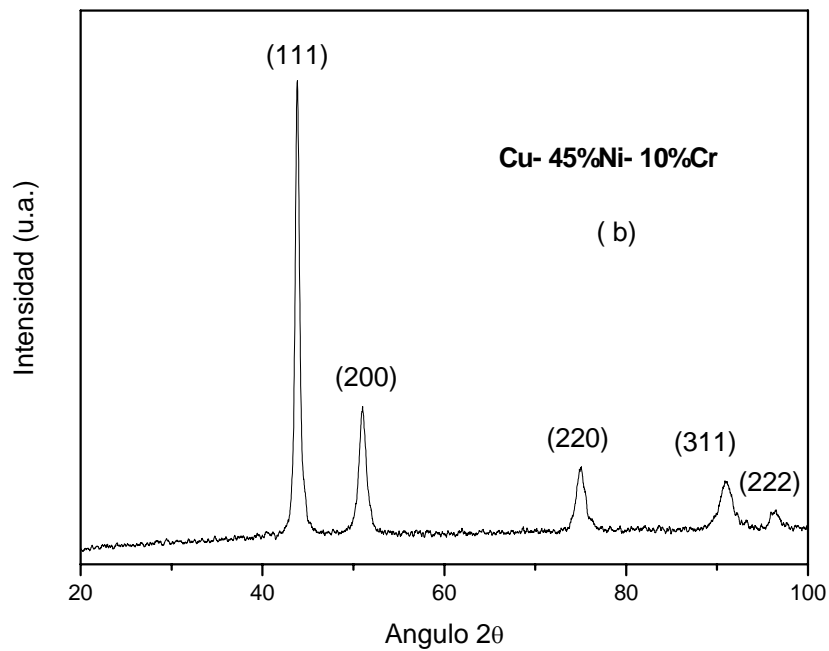


**Figura 9.** Micrografías de la mezcla de polvos Cu-34% Ni-4% Cr para a) 50, b) 150, c) 200 y d) 300 horas de molienda.

Por otro lado, las figuras 10 y 11 presentan los patrones de difracción de rayos X para las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr respectivamente. En ambos patrones se observa claramente los picos correspondientes a una fase con una estructura cúbica centrada en las caras (ccc). Para mayor detalle, se muestra en la figura 12 el acercamiento del pico 200, sobre el cual aparecerían unas bandas laterales o picos si la descomposición de las fases tomará lugar durante el enfriamiento de la muestra. La no aparición de estas bandas laterales confirma la presencia de una solución sólida sobresaturada.



**Figura 10.** Difractograma de rayos X de las aleacion Cu-34%Ni-4%Cr obtenidas después de 300 horas de molienda..



**Figura 11.** Difractograma de rayos X de las aleacion Cu-45%Ni-10%Cr obtenidas después de 300 horas de molienda..

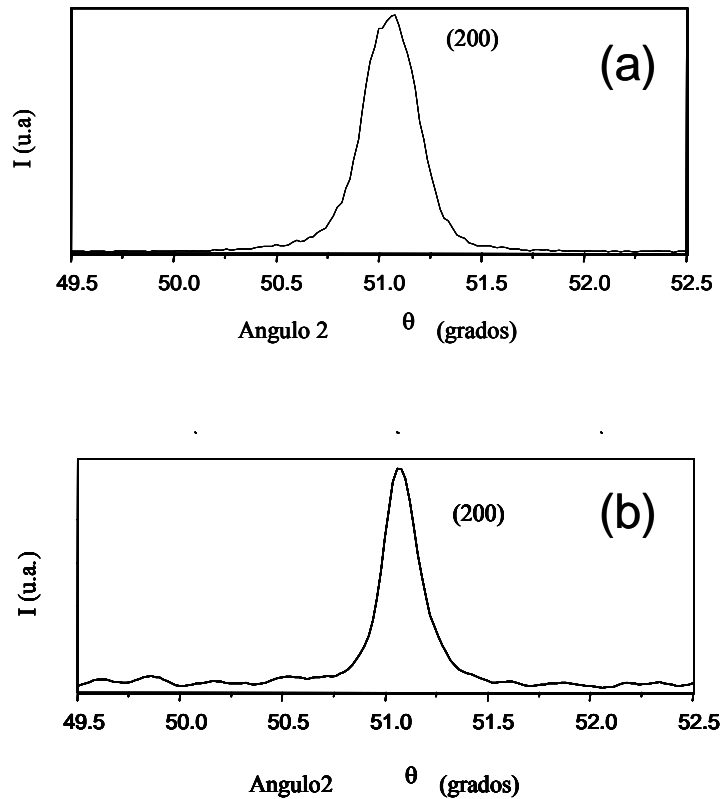
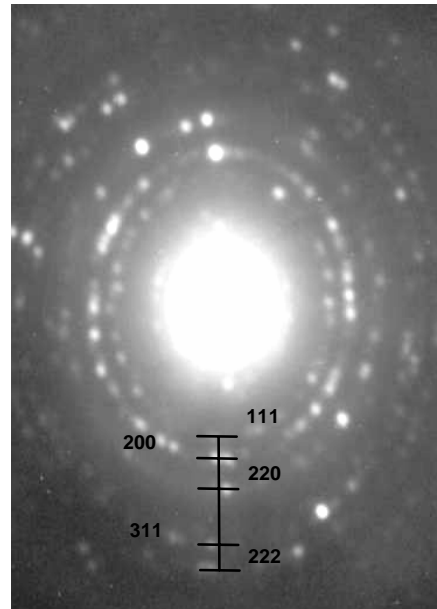
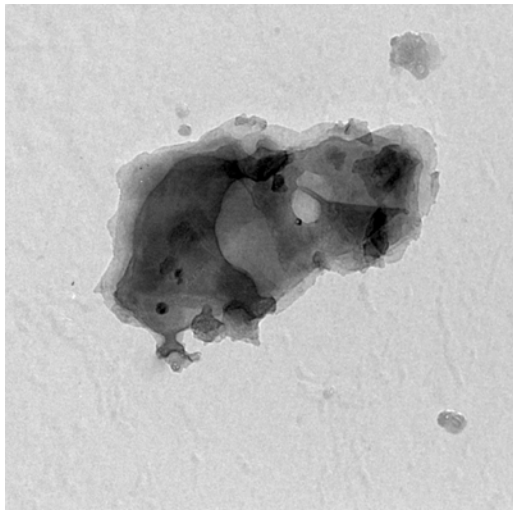
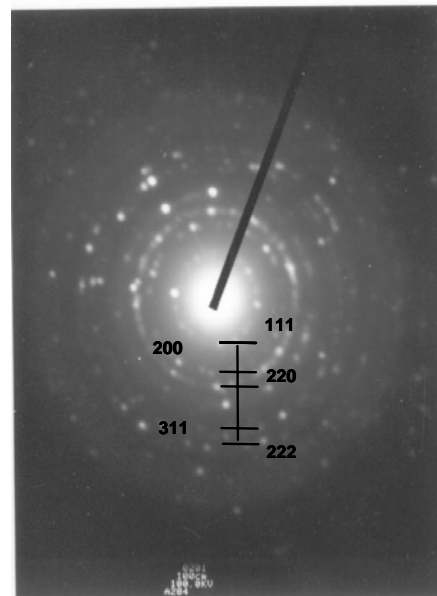
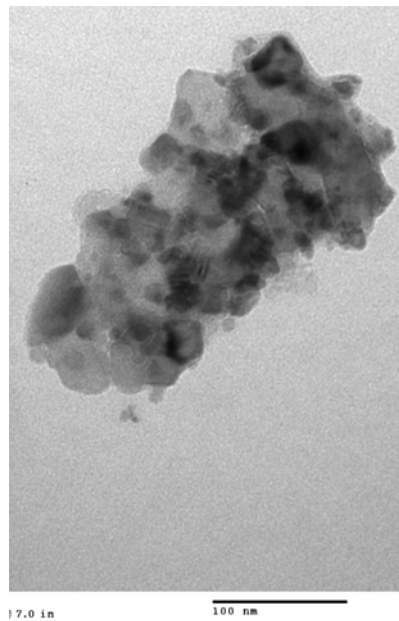


Figura 12. Difractogramas de rayos X mostrando un acercamiento del pico (200) de las aleaciones (a) Cu-34%Ni-4%Cr y (b) Cu-45%Ni-10%Cr obtenidas después de 300 horas de molienda.

Las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr también se observaron por microscopía electrónica de transmisión y las figuras 13 y 14 respectivamente, ilustran la imagen de campo claro y su correspondiente patrón de difracción de electrones. En ambas imágenes no se observa la presencia de una segunda fase. Los patrones de difracción de electrones indican una fase con estructura (ccc) y corresponde al eje de zona [110]. Confirmando los resultados de difracción de rayos X.

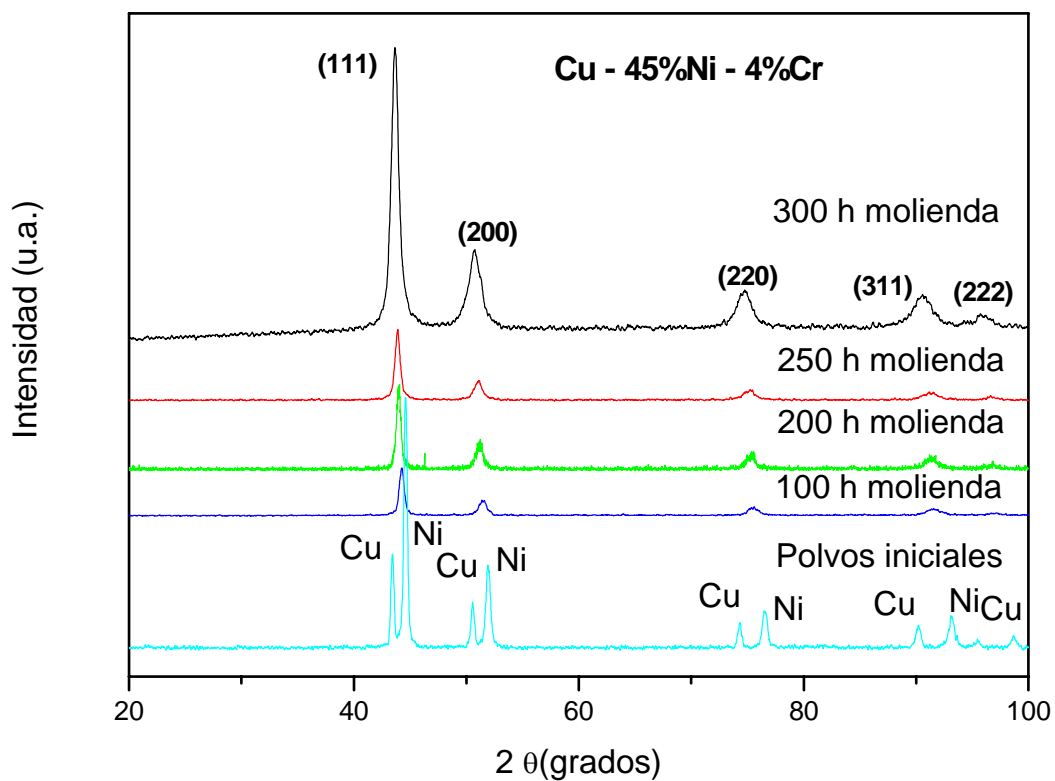


**Figura 13.** Imágenes de campo claro del MET de las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr, mostrando el campo claro y su correspondiente patrón de difracción.



**Figura 14.** Imágenes de campo claro del MET de las aleaciones Cu-45%Ni-10%Cr, mostrando el campo claro y su correspondiente patrón de difracción.

La evolución de los picos durante la molienda a diferentes tiempos se presenta en los difractogramas de rayos X correspondientes a las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr, mostrándose en la figura 15 y 16 respectivamente. En ambos casos se observa que conforme avanza el tiempo de molienda los picos se recorren a ángulos menores, la intensidad de estos disminuye y se observa un ensanchamiento de estos a mayores tiempos de molienda.



**Figura 15.** Difractogramas de rayos X de la mezcla de polvos Cu-34%Ni-4%Cr molida por diferentes tiempos.

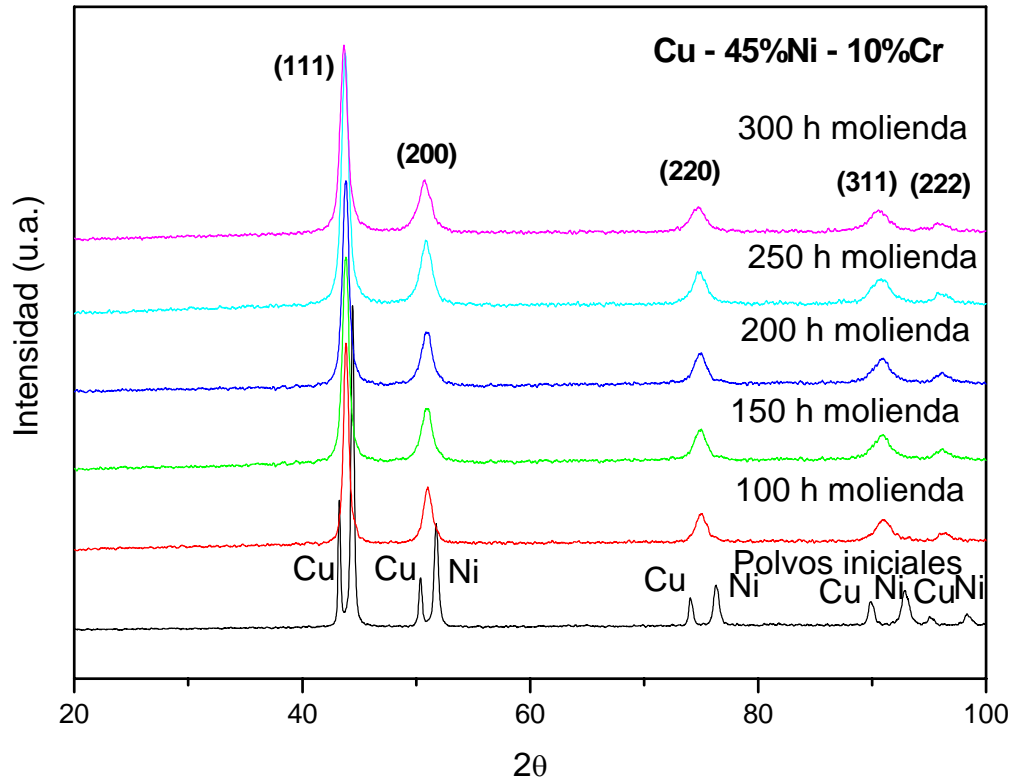
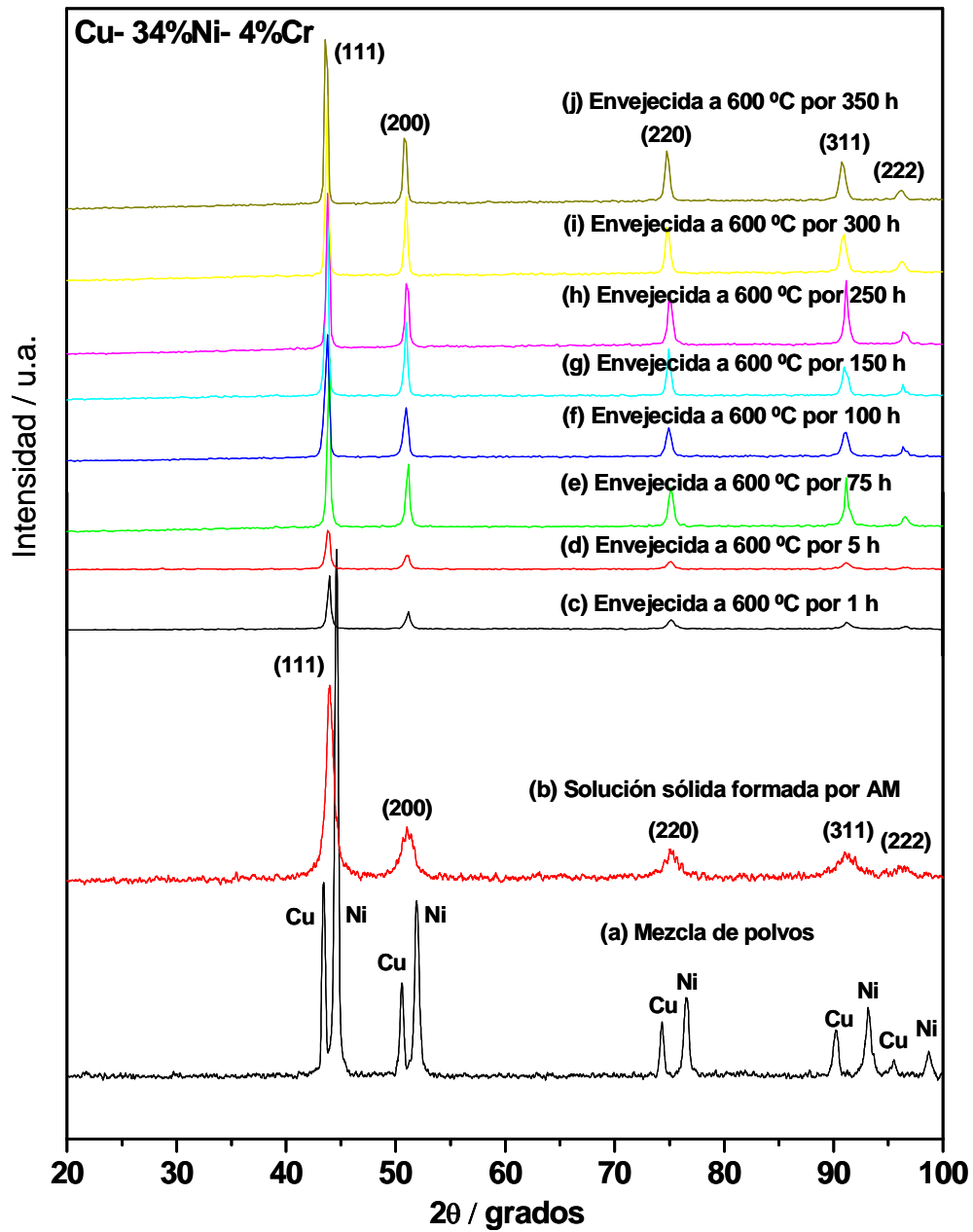


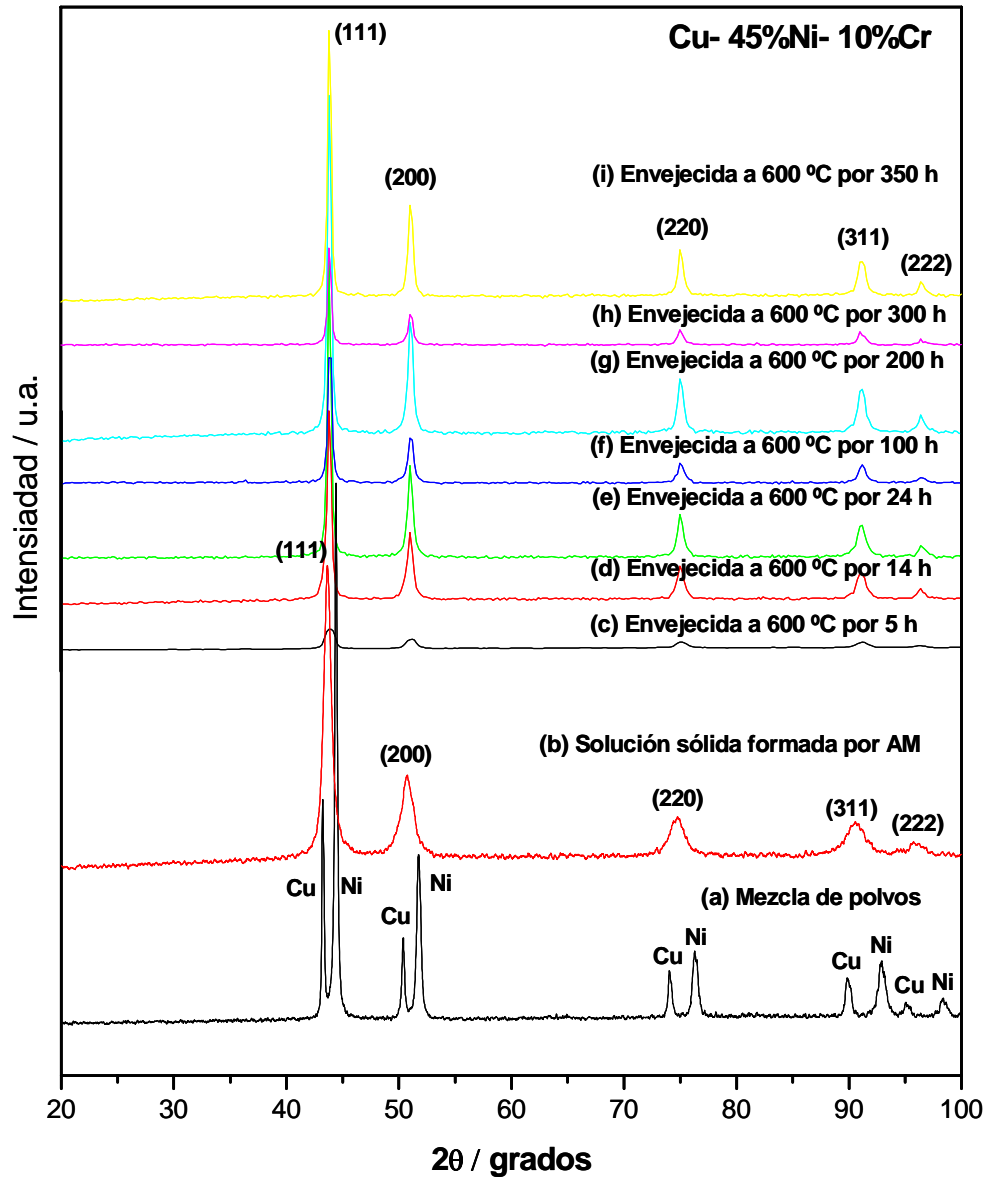
Figura 16. Difractogramas de rayos X de la mezcla de polvos Cu-45%Ni-10%Cr molida por diferentes tiempos.

### 4.3 Aleaciones Cu-Ni-Cr Envejecidas Isotérmicamente

La figura 17 presenta la evolución de los picos de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr después de ser envejecidos a 600 °C por diferentes tiempos, seguido por DRX. Es importante mencionar que al aumentar el tiempo de envejecido se empieza a notar una separación o presencia de una nueva fase la cual corresponde a la fase de equilibrio predicho por el diagrama de fases.



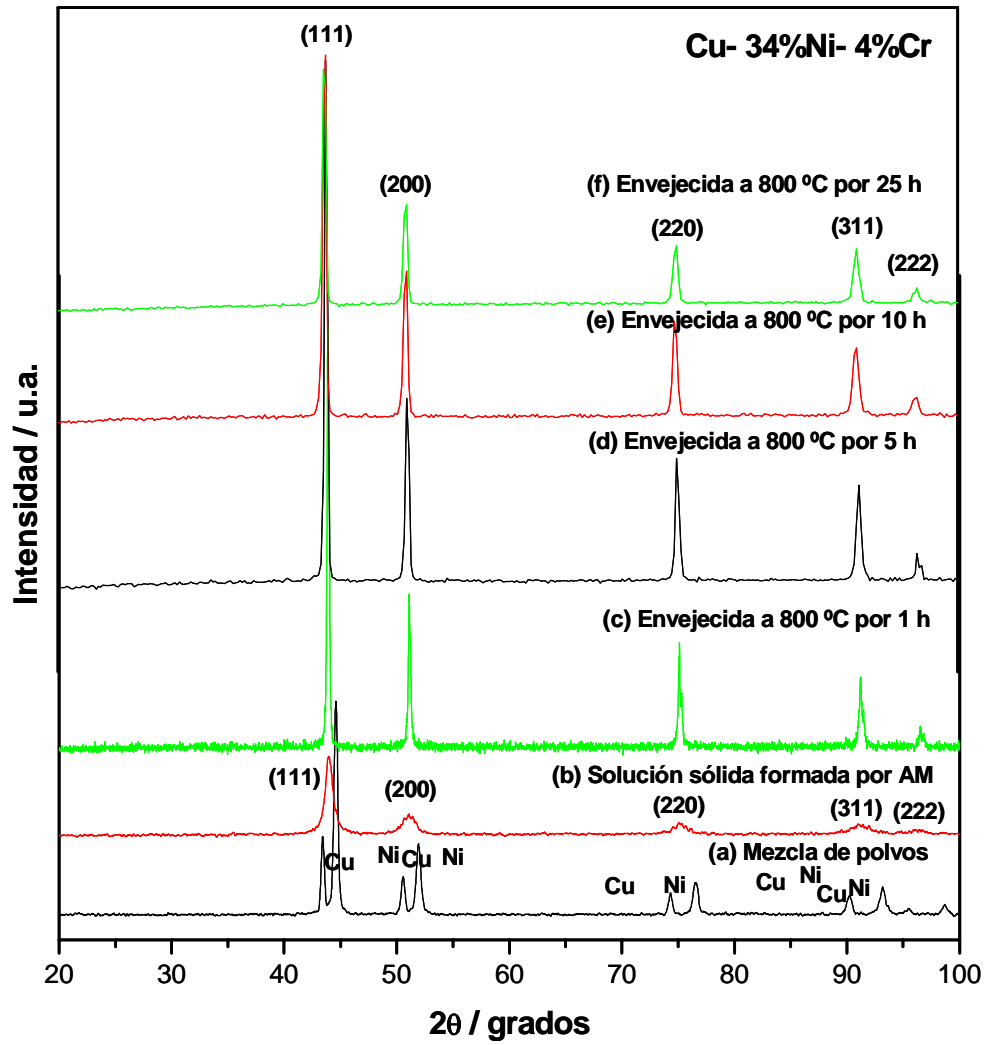
**Figura 17.** Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecidos a 600 °C por diferentes tiempos.



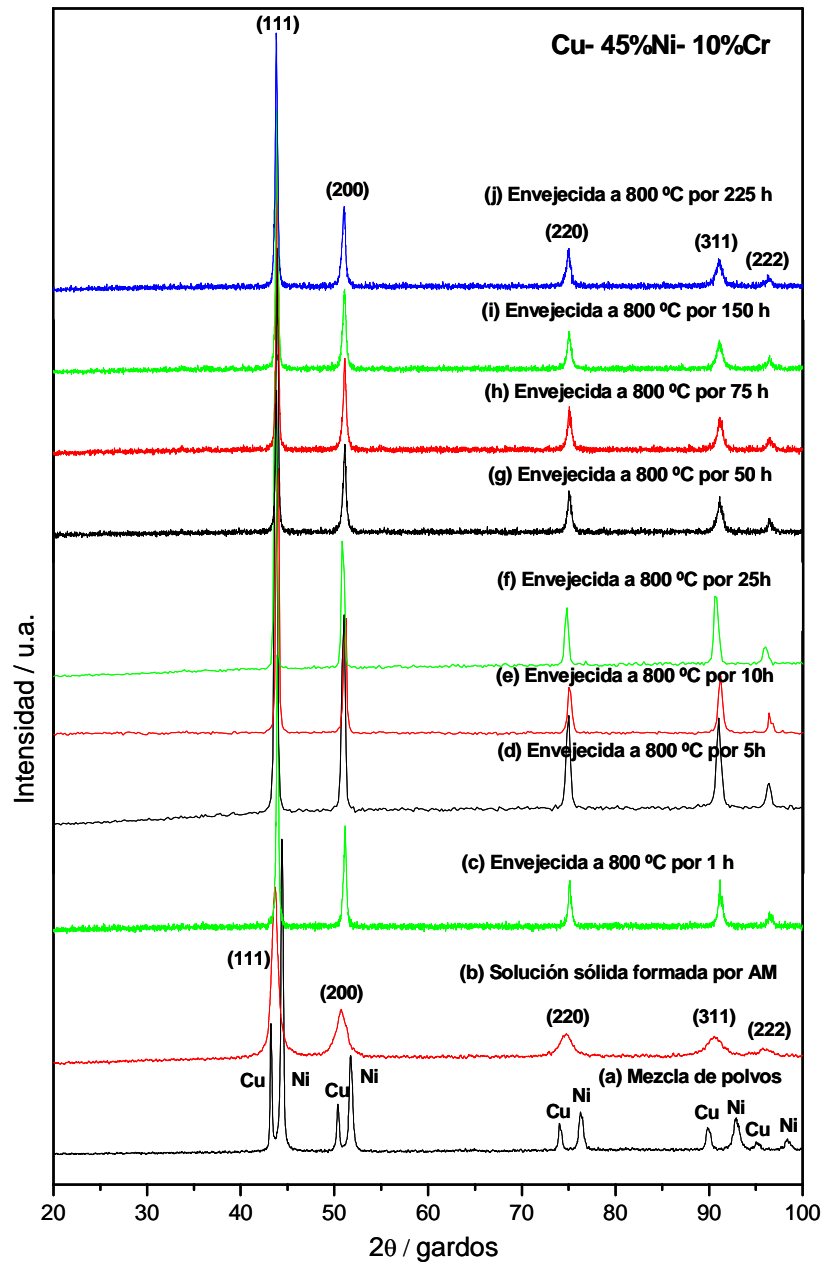
**Figura 18.**

Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-45%Ni-10%Cr envejecidos a 600 °C por diferentes tiempos.



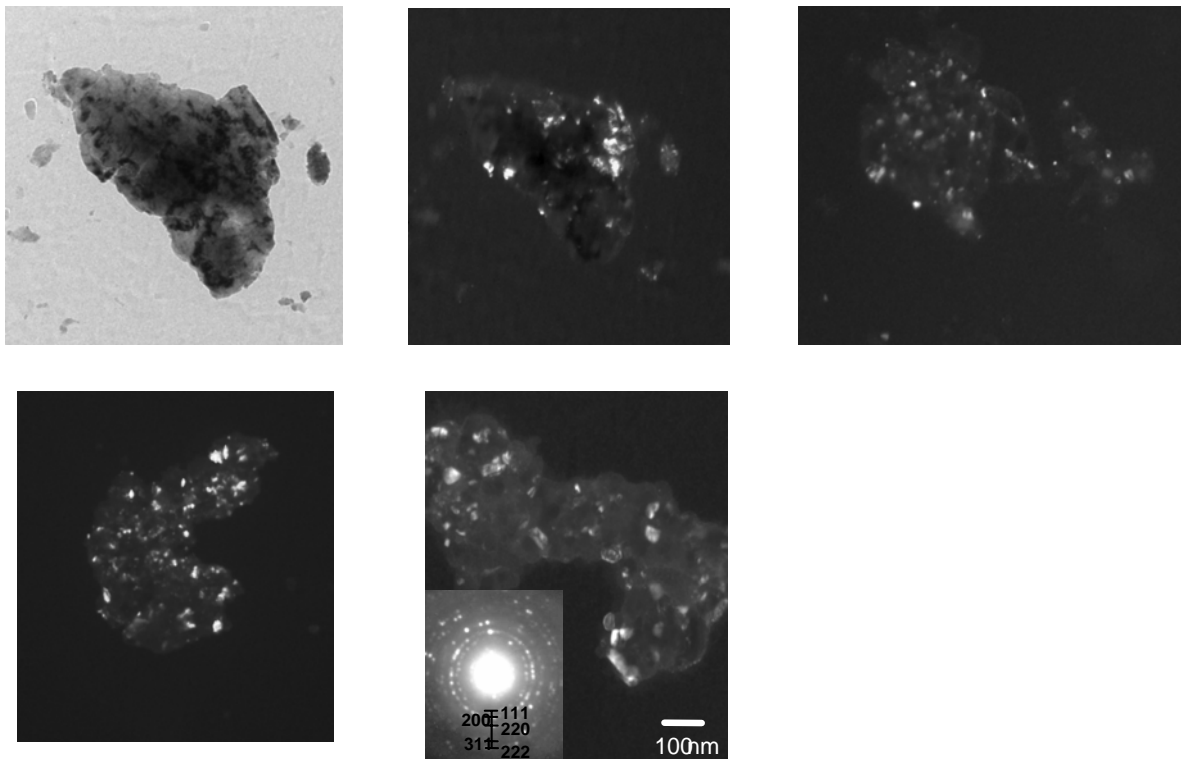


**Figura 19.** Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecidos a 800 °C por diferentes tiempos.



**Figura 20.** Secuencia de la evolución de los picos de difracción de la aleación Cu-45%Ni-10%Cr envejecidos a 800 °C por diferentes tiempos.

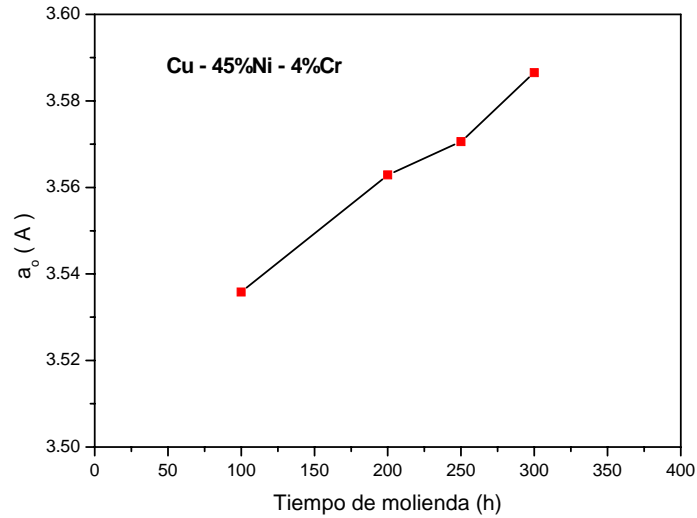
Para observar a mayor detalle la evolución microestructural de las muestras envejecidas a 600 °C por diferentes tiempos de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr se observaron por microscopía electrónica de transmisión. Las micrografías de campo claro se muestran en la figura 21. Se observa la presencia de granos de tamaño nanométrico, la fracción se ve incrementada conforme aumenta el tiempo de envejecido.



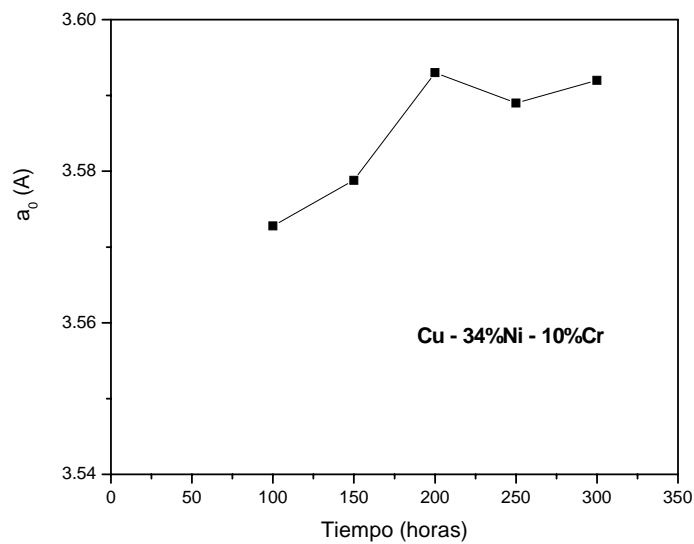
**Figura 21.** Imágenes de campo claro del MET de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecida a 600 °C por a)5, b)25, c)50 y d)250 h.

# CAPITULO V

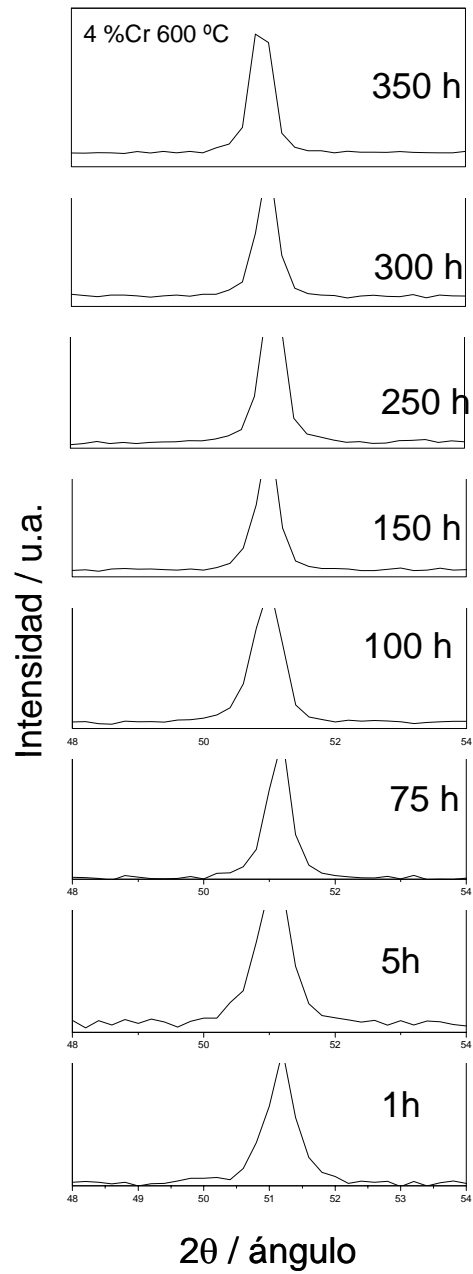
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS



**Figura 22.** Variación del parámetro reticular ( $a_0$ ) con respecto al tiempo de molienda, para la aleación Cu-45%Ni-4%Cr.



**Figura 23.** Variación del parámetro reticular ( $a_0$ ) con respecto al tiempo de molienda, para la aleación Cu-34%Ni-10%Cr.



**Figura 24.** Secuencia de la evolución del pico de difracción 200 de la aleación Cu-34%Ni-4%Cr con el tiempo de envejecido a 600 °C.

## 5.1 Mecanismo y Cinética de la Descomposición de Fases

La presencia de las bandas laterales sobre el pico de difracción de rayos X 200 en las aleaciones envejecidas se ha tomado como una evidencia de que la descomposición de fases de las mismas ocurre vía el mecanismo de descomposición espinodal<sup>[6]</sup>. La presencia e intensidad de las mismas se atribuye al incremento de la modulación en composición durante el envejecido. Tradicionalmente, el análisis de estas bandas laterales permite obtener la longitud de onda  $\lambda$  de la modulación en composición y se realiza utilizando la ecuación de Daniel-Lipson<sup>[6]</sup>:

$$\lambda = \frac{h a_0 \tan \theta_B}{\Delta\theta(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (1)$$

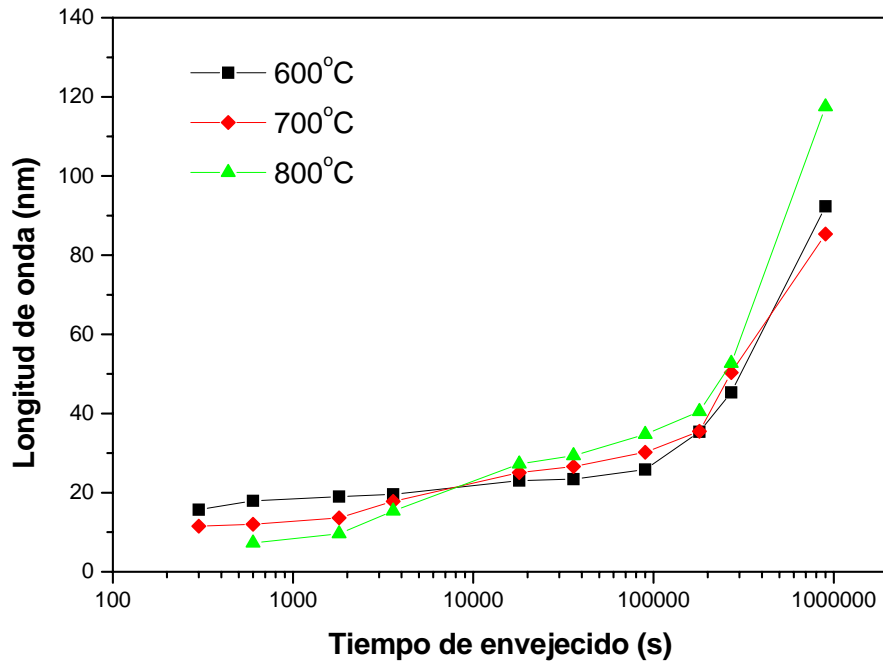
donde h, k y l son los índices de Miller del pico de Bragg,  $\theta_B$  el ángulo de Bragg,  $\Delta\theta$  la separación entre el ángulo de Bragg y la banda lateral, y  $a_0$  el parámetro reticular.

Empleando esta ecuación se determinó  $\lambda$  a partir de las figura 24 para cada condición de envejecido y los valores determinados se presentan como una función del tiempo para los envejecidos a 600 °C de las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr en las figuras 25 y 26, respectivamente. Es evidente que los valores de  $\lambda$  permanecen prácticamente constantes para tiempos de envejecido cortos, 100 a 100000 segundos para la aleación Cu-34%Ni-4%Cr y 100 a 400 segundos para la aleación Cu-45%Ni-10 %Cr. Este hecho es una de las características únicas encontradas en la descomposición de fases vía el mecanismo de descomposición espinodal y se atribuye a un tipo de engrosamiento de clusters durante las primeras etapas de la descomposición y se ha reportado un exponente de crecimiento del tiempo de 0.16<sup>[4]</sup>. Para tiempos largos de envejecido, resulta evidente que la cinética de crecimiento de  $\lambda$  con el tiempo se incrementa considerablemente y el exponente promedio de crecimiento del tiempo es de 0.5. Un valor de esta magnitud indudablemente indica que para estos tiempos se presenta la etapa de engrosamiento de las fases descompuestas. De acuerdo a la teoría de engrosamiento de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW), se espera un exponente del tiempo de 0.33 para un engrosamiento controlado por difusión atómica<sup>[14]</sup>. El mayor valor

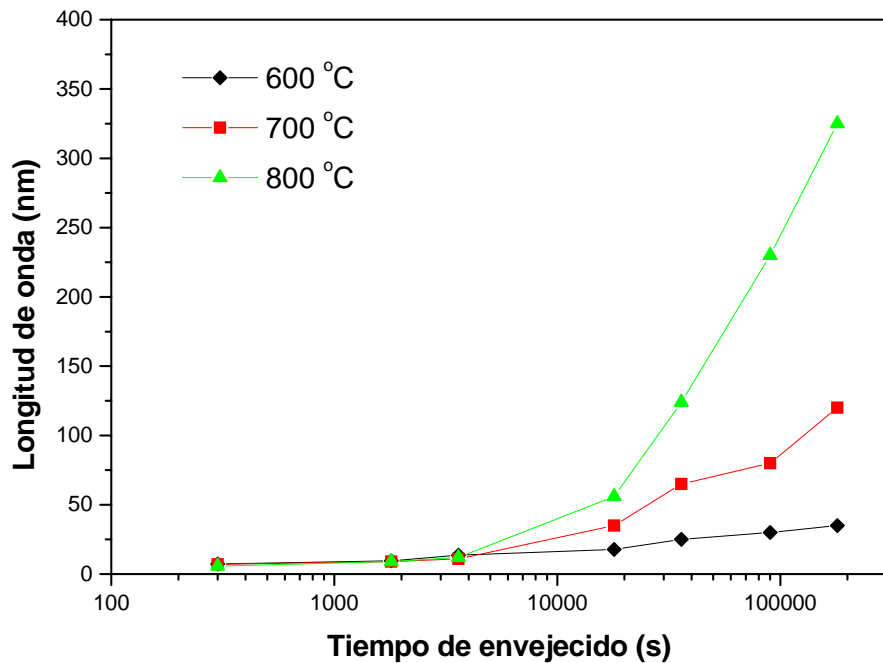
encontrado en este trabajo puede atribuirse a la dificultad para determinar la posición de las bandas laterales, ya que estos se traslapan con el pico de difracción 200 conforme se incrementa el tiempo de envejecido.

Los resultados de microanálisis del MET sobre las fases descompuestas para diferentes condiciones de envejecido, indican claramente que la composición de las mismas cambia con el tiempo de envejecido. Esto es, la fase matriz se enriquece de cobre y la fase precipitada en cromo y níquel. El incremento de la composición de las fases descompuestas se ha identificado como una evidencia irrefutable de que la descomposición de fases de lleva a cabo vía el mecanismo de descomposición espinodal y ha sido reportado en aleaciones Cu-Ni-Fe, Zn-Al, etc.<sup>[4,6]</sup>. Adicionalmente, no se observó ningún tipo de precipitación de fases en los envejecidos de ambas aleaciones. La formación de fases en forma transgranular es una de las características de la descomposición espinodal.

Por otra parte, los resultados de la variación de  $\lambda$  con el tiempo de envejecido también indican una cinética de evolución de la modulación en composición más rápida en la aleación Cu-45%Ni-10%Cr que en la Cu-34%Ni-4%Cr. Esto se atribuye a que la primera está localizada más al centro de la laguna de inmiscibilidad. Es bien conocido que la fuerza motriz para la descomposición espinodal es la segunda derivada de la energía libre con respecto a la composición,  $d^2G/dx^2$  ó  $G''$  (ver ecuación (26)), y ésta es más negativa para una composición situada más al centro de la laguna de inmiscibilidad, ver figura 5. Esta mayor fuerza motriz es la causante de que la cinética de descomposición sea más rápida.



**Figura 25.** Variación de  $\lambda$  con el tiempo de envejecido para la aleación Cu-34%Ni-4%Cr envejecida a 600, 700 y 800 °C.



**Figura 26.** Variación de  $\lambda$  con el tiempo de envejecido para la aleación Cu-45%Ni-10%Cr envejecida a 600, 700 y 800 °C.



## 5.2 Morfología y Composición de las Fases

La morfología de las fases descompuestas en el envejecido isotérmico de las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Cr-10%Cr se analizó por microscopía iónica, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido. Estos resultados indican que la morfología de la fase precipitada es equiaxial en las primeras etapas de envejecido.

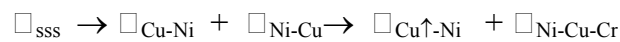
Posteriormente, cambia a una forma cuboidal y estos se alinean sobre las direcciones cristalográficas  $\langle 100 \rangle$ . El subsecuente envejecido origina la formación de placas también orientadas en la dirección antes mencionada. El envejecido prolongado provocó que los precipitados presentaran intercaras redondeadas con la matriz, perdiendo así sus lados rectos. La teoría de descomposición espinodal<sup>[6]</sup> predice que la morfología de las fases descompuestas es irregular e interconectada cuando el parámetro reticular de las mismas es muy cercano; sin embargo, si la diferencia en los parámetros reticulares se incrementa, la energía de deformación elástica (expresada por  $2\epsilon^2 E \gamma_m$ ) juega un papel fundamental provocando que la morfología de las fases descompuestas sea diferente. En las aleaciones Cu-Ni-Cr, la adición de cromo provoca un incremento de la diferencia en parámetro reticular en el cobre y níquel con parámetros reticulares muy cercanos<sup>[16]</sup>. Esta energía de deformación provoca que los precipitados adquieran formas que minimicen la energía interfacial. Asimismo, la disminución de la energía interfacial es la responsable de que la fase precipitada se alinee en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  que presentan el módulo elástico o de Young en metales fcc<sup>[8]</sup>.

Se observó que la mayoría de los precipitados eran coherentes con la matriz en las primeras etapas de envejecido, tal y como era esperado para un sistema de aleación que presente separación de fases vía descomposición espinodal<sup>[6]</sup>. Por otra parte, la coherencia entre las fases precipitadas y matriz se pierde en envejecidos prolongados, lo cual provoca la disminución de las propiedades mecánicas como se discutirá más adelante.

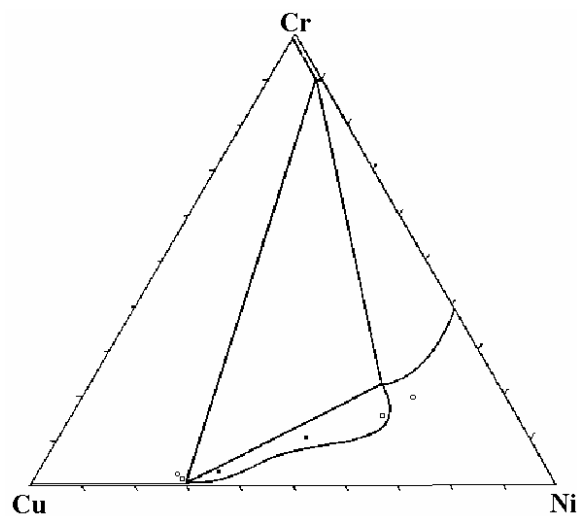
La composición de las fases descompuestas indican claramente que la composición de las fases descompuestas cambia con el tiempo. La figura 27 muestra la sección isotérmica

correspondiente a 930 °C del sistema Cu-Ni-Cr<sup>[11]</sup>, sobre este diagrama están indicadas las composiciones correspondientes a la aleación y a las fases descompuestas en equilibrio de las muestras con los envejecidas a 800 °C por los tiempos más largos. Se observa que las composiciones de la fase están localizadas afuera de la laguna de inmiscibilidad, ya que la temperatura de la sección isotérmica y la de envejecido no son iguales; sin embargo, la extensión de la laguna de inmiscibilidad se incrementa al disminuir la temperatura (ver figura 27). Es decir, las composiciones de las fases descompuestas son razonables con las esperadas en el diagrama de equilibrio.

De acuerdo a la evolución de la composición de cobre, níquel y cromo con el tiempo de envejecido en las fases descompuestas, se puede establecer la siguiente secuencia de separación de fases:



Esto es, la solución sólida sobresaturada ( $\square_{\text{SSS}}$ ) se descompone primeramente en una fase principalmente rica en cobre ( $\square_{\text{Cu-Ni}}$ ) y otra principalmente rica en níquel ( $\square_{\text{Ni-Cu}}$ ) y posteriormente se transforma en una fase más rica en cobre ( $\square_{\text{Cu}\uparrow\text{-Ni}}$ ) y una fase rica en níquel, pero que incrementó considerablemente el contenido de cromo ( $\square_{\text{Ni-Cu-Cr}}$ ), correspondiendo su composición a las de las fases de equilibrio.



**Figura 27.** Sección isotérmica a 930 °C del diagrama Cu-Ni-Cr, indicando la composición de las aleaciones y fases descompuestas en equilibrio.

### 5.3 Cinética de Engrosamiento

Las figuras presentan la distribución de los tamaños de los precipitados para las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Cr-10%Cr envejecidas a 600 °C y se observa hay una buena concordancia con los predichos por la teoría LSW para tiempos largos de envejecido.

Por otra parte, la variación de  $r^3$  como una función del tiempo de envejecido para las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Cr-10%Cr envejecidas a 600 °C. Se observa un comportamiento lineal, lo cual sugiere que el engrosamiento es controlado por difusión atómica y obedece la teoría LSW<sup>[14]</sup>:

$$r^3 = r_0^3 + kt \quad (2)$$

De esta figura, resulta evidente el mayor valor de la pendiente,  $k$ , para la aleación más rica en cromo lo que indica un engrosamiento más rápida de la misma durante el envejecido.

Esta mayor facilidad al engrosamiento se atribuye a la pérdida de la coherencia más rápidamente de esta aleación y por lo tanto un aumento de la energía interfacial de la intercara  $\sigma$ . Esto conduce a un engrosamiento más rápido ya que la constante  $k$  es directamente proporcional a la energía interfacial  $\sigma$ ,  $k \propto \sigma^3$ . Esto explica la caída más rápida de la dureza en la aleación más rica en cromo.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSIONES

Se realizó un estudio de descomposición de fases en aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr envejecidas isotérmicamente y los resultados principales se pueden resumir de la siguiente forma:

1. El proceso de aleado mecánico permite la obtención de la solución sólida sobresaturada fcc con un tamaño de grano nanométrico de las aleaciones Cu-34%Ni-4%Cr y Cu-45%Ni-10%Cr.
2. El envejecido isotérmico de los polvos aleados mecánicamente causa la descomposición de la solución sólida sobresaturada en una fase rica en Cu y una rica en Ni para ambas aleaciones.
3. La aleación Cu-45%Ni-10%Cr presentó una cinética de descomposición más rápida que la Cu-34%Ni-4%Cr debido a la mayor fuerza motriz para la transformación de fase.

# REFERENCIAS

1. P. S. Gilman y J. S. Benjamin, "Mechanical Alloying", *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1983, pp. 279-300.
2. Pergamon Materials "Non-Equilibrium Processing of Materials", Edited by C. Suryanarayana, Vol. 2, 1999.
3. J.L. Meijering, "Calculation of the Nickel-Chromium-Copper Phase diagram from Binary Data", *Acta Metallurgica*, Vol. 5, Mayo de 1957, pp. 257-264.
4. Cahn, P. Haasen y E.J. Kramer, *Phase Transformations in Materials*, Edited by Peter Haasen, Vol. 5. 1991.
5. A. K. Jena y M. C. Chaturvedi, *Phase Transformation in Materials*, Prentice-Hall, Inc. A Simon & Schuster Company Englewood Cliffs, New Jersey 07632. 1992.
6. C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, 2001
7. D. A. Porter, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Chapman and Hall. 2<sup>a</sup> Edición. 1997.
8. ASM Handbook, "Alloy Phase Diagrams", ASM, Metals Park, Ohio, 1992, pp. 350.
9. F. A. Badia, G. N. Kirby y J. R. Mihalisin, "Strengthening of Annealed Cupro-Nickels by Chromium", *Transactions of the ASM*, Vol. 60, 1967, pp. 395-401.
10. M. Kato, T. Mori y L. H. Schwartz, "Hardening by Spinodal Modulated Structure" *Acta Metallurgica*, Vol. 28, 1993, pp. 285-290.
11. J. W. Cahn., "Spinodal decomposition", *Transactions of the metallurgical Society of AIME*, Vol. 242, 1970, pp. 166-180.
12. R. I. Saunderson, P. Wilkes, "Coarsening in the Cu-Ni-Cr System", *Acta Metallurgica*, Vol. 26, Año 1978, pp. 1357-1370.
13. D. Bower, G. W. Lorimer, I. Sanderson y P. Wilkers, "Precipitation in Some Cu-Ni-Cr Alloys", *Metals Technology*, 1980, pp. 120-126.
14. F. Findik y H. M. Flower, "Microstructure and Hardness Development in Cu-30Ni-2.5Cr and Cu-45Ni-10Cr Spinodal Alloys", *Materials Science and Technology*, Vol. 8, 1992, pp. 197-205.

15. V. M. López-Hirata, F. Hernández-Santiago, H. J. Dorantes-Rosales, M. L. Saucedo-Muñoz y J. M. Hallen-López, “Phase Decomposition During Aging for Cu-Ni-Cr Alloys”, *Materials Transactions*, Vol. 2, No. 7, 2001, p.p. 1417 – 1422.
16. E. Hilliard, “Spinodal Decomposition”, *Phase Transformations*, Capítulo 12, pp. 497-559.
17. J. W. Martin, R.D. Doherty y B. Cantor, “ Estability of Microestructure in Metallic Systems ”, Cambridge University Press, Second Edition, 1997, pp.
18. B. D Cullity, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Second Edition, 1978.
19. H. K. D. H. Bhadeshia, “Mechanically Alloying of the Al-Ti System, June 2000, Vol. 2, pp. 95-102.
20. G. Cocco I. Soletta, L. Battezzati, M. Baricco y S. Enzo, “ Mechanical Alloying of the Al-Ti System”, *Philosophical Magazine B*, 1990, Vol. 61, No 4, pp. 473-486.