

CIP-1-27-1018

“Técnicas Modernas de Metalografía”

I N D I C E

I - <u>Introducción</u>	1
II - <u>Observación de superficies sin perturbaciones físicas y mecánicas</u>	2
III - <u>Superficies pulidas mecánicamente</u>	3
a) Características microgeométricas	3
b) Características físicas	3
c) Características químicas	5
IV - <u>Pulido electrolítico</u>	5
Fenómeno eléctrico	5
Fenómeno químico	7
Factores que influncian las condiciones de pulido	7
Teoría del pulido	10
Estado superficial en las superficies electropulidas	10
Ataque electrolítico	11
V - <u>Técnicas del pulido electrolítico</u>	11
1) Celda electrolítica	12
2) Pulido por medio de aparatos automáticos	13
3) Pulido local por medio del método del Tampón	14
A - Instrumental	15
B - Electrolitos	16
C - Método operatorio	17
D - Preparación previa de la muestra	17
VI - <u>Condiciones de pulido para distintos metales y aleaciones por tampón</u>	17
VII - <u>Aplicación del tampón a los ataques electrolíticos</u>	20
Técnica de la réplica	20
Bibliografía sobre pulido electrolítico	21
Tabla de electrolitos	23

VIII - <u>Pulido químico</u>	44
Bibliografía sobre pulido químico	44
Comparación de los métodos mecánico, electrolítico y químico en la preparación de las muestras metalográficas	45
Métodos de pulido químico	46
IX - <u>Sistemas de pulido combinados</u>	51
A - Pulido-ataque	51
B - Pulido mecánico electrolítico	51
X - <u>Metalografía de orientación</u>	51
1.- Capas epitáxicas	53
2.- Métodos de grabado	54
3.- Figuras de corrosión	54
4.- Aplicación conjunta de figuras de corrosión y capas epitáxicas	56
5.- Bibliografía y aplicaciones	56
XI - <u>Empleo del microscopio de luz polarizada</u>	64
1.- Exámen de superficies metálicas	64
2.- Preparación de probetas	65
3.- Aplicaciones	65
XII - <u>El exámen e identificación de inclusiones en metales y aleaciones</u>	70
1.- Pleocroismo	71
2.- Geometría superficial de las inclusiones	72
3.- Inclusiones transparentes	73
4.- Inclusiones opacas	74
Bibliografía	76
XIII - <u>Microdurometría</u>	76
1.- Introducción	76
2.- Microdureza	76
3.- Definiciones	77
4.- Aparatos	81

5.- Técnicas de medición	82
6.- Aplicaciones	87

TABLAS

I - Espesor de capa endurecida por trabajado para distintos metales	4
II - Electrolitos utilizados para el pulido por tampón	17
III - Electrolitos usados para el pulido de pequeñas muestras	23
IV - Comparación de los métodos mecánicos, electrolíticos y químicos	45
V - Métodos principales de pulido químico	44
VI - Colores de constituyentes de aleación Al-Cu-Si-Fe con luz ordinaria y polarizada	70
VII - Aplicabilidad de mediciones de microdureza	87
VIII - Resumen y condiciones sobre microdureza	90

MÉTODOS Y/O ELECTROLITOS PARA DIFERENTES METALES
Y ALEACIONES

Aceros: T-18; E-30; Q-47; F-57
Aluminio: T-17; E-23; Q-46; F-60
Antimonio: F-60
Berilio: E-25; Q-46 bis
Bismuto: E-26; F-60
Cadmio: E-26; Q-46 bis
Cobalto: T-19; E-27
Cobre: T-17; E-28; Q-46 bis; F-60
Cromo: E-27
Estaño: T-19; E-29
Germanio: E-30; Q-47; F-61
Hafnio: E-30; Q-47

Hierro y aceros: T-18; E-30; Q-47; F-61

Indio: E-32

Magnesio: T-18; E-32; Q-47 bis

Manganeso: E-33; F-61

Molibdeno: E-33

Niobio: E-35; F-60

Niquel: T-19; E-34; Q-47 bis; F-61

Oro: E-35

Paladio: E-36

Plata: E-37; Q-48

Platino: E-36

Plomo: T-19; E-36; Q-48

Silicio: F-61

Tantalio: E-38; Q-48 F-61

Telurio: F-61

Titanio: T-19; E-39; Q-48; F-61

Torio: E-38

Tungsteno: E-40

Uranio: T-19; E-40

Vanadio: E-42

Zinc: T-19; E-42; Q-49; F-61

Zirconio: T-19; E-43; Q-49

Abreviaturas

T: Métodos para pulido a tampón

E: Métodos y electrolitos para pulido electrolítico

F: Métodos y electrolitos para figuras de corrosión

Q: Métodos para pulido químico

TECNICAS MODERNAS EN METALOGRAFIA

I - INTRODUCCION

El exámen estructural por vía microscópica de los metales y aleaciones es, sin duda alguna, una de las armas principales que posee el metalurgista, ya sea en la investigación científico-tecnológica como en el control de la calidad de los materiales, teniendo en cuenta la conocida relación estructura-propiedades.

Pese a las nuevas técnicas e instrumental aparecidos durante los últimos años, el microscopio metalográfico óptico no ha sido reemplazado en modo alguno y sigue siendo un medio principalísimo en el análisis estructural.-

Sin embargo, dentro de la técnica de preparación de las superficies a examinar, la evolución ha sido muy grande a partir de los métodos clásicos de cortado, desbastado, pulido mecánico y ataque químico que constituyen en nuestro medio, en la actualidad, los más comunes y conocidos. Podemos afirmar que la introducción del pulido electrolítico en la Metalografía, realizado por Jacquet, en 1935, constituye un acontecimiento de capital importancia en la Metalurgia; los procedimientos de exámen metalográfico a partir de las superficies sin perturbaciones mecánicas y físicas ha ensanchado enormemente el campo de aplicación del microscopio, transformándolo de un instrumento cuya utilidad principal era la identificación de constituyentes microscópicos, inclusiones, fases, etc. en una poderosa arma de investigación capaz de revelar los múltiples estados estructurales que resultan de la historia térmica y mecánica de la muestra.

Paralelamente a lo apuntado, la incorporación de la microdureza, la luz polarizada, el contraste de fases, la interferometría y la platina calentable, han aportado nuevas técnicas capaces de revelar detalles sutiles de la estructura que escaparían a los métodos ortodoxos de la luz reflejada y el campo oscuro.

Los trabajos de desarrollo que se realizan en el Departamento de Metalurgia de la C.N.E.A. exigen la utilización de técnicas sutiles en el análisis estructural. El resultado de ello ha sido que a través de los cinco años de su funcionamiento, se haya acumulado una experiencia en análisis metalográfico que, creemos, puede ser de inmediata y valiosa aplicación en el control y análisis industrial.

Este resumen de las técnicas modernas de aplicación en Metalografía se propone: 1) Dar un fundamento de la aplicación de ca-

da una de ellas e ilustrarlas con resultados obtenidos en nuestros laboratorios. En los casos en que se utilicen resultados experimentales de otros autores figurará expresamente; 2) Teniendo en cuenta que en los temas de microscopía con luz polarizada y microdureza, no siempre es accesible la bibliografía adecuada, hemos creído conveniente hacer una recopilación y síntesis de "Polarized light in Metallography" de Conn y Bradshaw para el primer tema y de "Micro indentation hardness testing" de B.W. Mott y "Progress in micro indentation" de H. Bückle ("Metallurgical Reviews" 1959, Vol. 4 N° 13) para el segundo de manera que sirva de base y guía a quienes deseen ampliar sus conocimientos,

II - OBSERVACION DE SUPERFICIES SIN PERTURBACIONES FISICAS Y MECANICAS

Los métodos clásicos de pulido por medio de abrasivos adecuados, esmeriles en las primeras etapas y suspensión de partículas en las últimas (Alúmina, óxido de hierro, etc.) producen una fuerte distorsión mecánica en las capas superficiales de la muestra. En estas consideraciones excluimos los trabajos de Samuels y su escuela, en lo que se refiere a la utilización de abrasivos a base de polvo de diamante, que replantean este problema, pero que escapa a la finalidad de los temas que tratamos.

Para una comprensión del problema referente al pulido de una superficie, debemos tener en cuenta el "Estado superficial de un metal", el que puede ser considerado desde tres puntos de vista:

1.- La microgeometría que comprende las variaciones de punto a punto de la sección considerada e involucra las dimensiones, distribución y frecuencia de las deformaciones y asperezas de la superficie.

2.- Las características físicas que comprende la estructura en la escala microscópica, submicroscópica y atómica, las deformaciones y la dureza.

3.- Las características químicas que comprenden la naturaleza y distribución de elementos químicos o compuestos que no sean del metal mismo.

Todos estos factores están estrechamente ligados entre sí. Así por ejemplo, la producción de una superficie con un perfil deseado afectará en mayor o en menor escala las condiciones estructurales como por ejemplo la dureza y determinará el tipo de contaminación con grasas, óxidos y otras materias foráneas.

III - SUPERFICIES PULIDAS MECANICAMENTE

Los tres factores estructurales antedichos son afectados de la siguiente manera por las operaciones de abrasión que constituyen el pulido mecánico.

a) Características microgeométricas:

El proceso de pulido de la muestra se lleva a cabo según dos etapas: 1) "El nivelamiento", que consiste en la eliminación de las irregularidades macroscópicas, mayores que 1 micrón; 2) "El abri-llantamiento" de la superficie al ser eliminadas las irregularidades en escala microscópica (las que pueden llegar al centésimo de micrón).

Aún con los métodos más cuidadosos de pulido mecánico, el análisis con métodos ópticos sensibles revela, además de los defectos inherentes al metal, tales como inclusiones, porosidad, etc., otros introducidos por el pulido mismo, las indeseables rayas de pulido.

b) Características físicas:

Cuando el pulido es realizado mecánicamente, el resultado final corresponde a una serie de operaciones en las cuales intervienen abrasivos más y más finos. Esta abrasión produce capas más perturbadas a medida que las condiciones de pulido son más severas y menor es el límite elástico del metal.

Cuáles son las características de la zona perturbada? La primera teoría al respecto corresponde a Beilby quien consideró la existencia de una capa amorfa producida por licuación del metal durante el pulido y que al solidificar pierde su carácter cristalino. Esa capa superficial recibe la denominación de "capa de Beilby". Los modernos estudios realizados con la ayuda del pulido electrolítico progresivo y difracción de electrones y rayos X permite afirmar que las características generales de la capa perturbada son las siguientes (Fig.1)

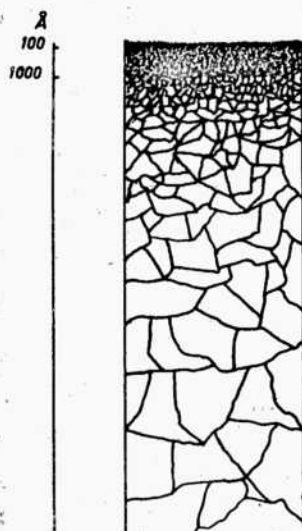


Fig.1 - Representación esquemática de las capas superficiales de un metal pulido mecánicamente.

El tamaño de los cristales decrece continuamente a medida que la zona examinada se aproxima a la superficie. La zona exterior de alrededor de 50 Å de espesor, consiste de fragmentos de alrededor de 5 Å de diámetro. Hasta el momento no se conoce a ciencia cierta el carácter de los mismos, esto es si se trata de elementos cristalinos o amorfos. Luego sigue una capa de algunos micrones en la que la estructura es confusa (por ello es necesario un ataque químico más o menos prolongado para poder observar la estructura metalográfica). A continuación existe una zona deformada en la que se han producido deslizamientos, maclas, etc. lo que prueba que han operado los mecanismos de deformación plástica del metal. El resultado es traducido en el hecho de que la capa superficial es mucho más dura que el resto del material. Esto debe tenerse muy en cuenta en el caso de aplicar microdureometría.

Metal	Condiciones de pulido	Espesor de metal (μ) que debe removerse antes de obtener los valores normales de microdureza
Acero templado	Micrográfico	2-5
Acero bajo carbono	"	15-20
Cobre y Plata	"	30-80
Aluminio	"	50-100

TABLA 1 - Espesor de capa endurecida por trabajado en distintos metales pulidos mecánicamente

Otros efectos que pueden cambiar la estructura superficial del metal debido a la abrasión son: recristalización local debido al calor de fricción en los casos de metales de baja temperatura de recristalización (Zn y Sn); transformaciones de fases localizadas (aceros inoxidables 18/8 donde el 90% de la austenita es transformada en ferrita en un espesor de $2,5 \times 10^{-5}$ cm).

c) Características químicas

Durante los procesos de abrasión pueden ocurrir contaminaciones por exposición a la atmósfera (formación de óxidos, nitruros, sulfuros, etc.)

IV - PULIDO ELECTROLITICO

El metal a ser pulido constituye el ánodo de una celda electrolítica y durante la operación ocurre una continua disolución del mismo, de manera que las irregularidades de la superficie desaparecen a medida que progresa la operación, al mismo tiempo que la superficie se va abrigantando. Es decir, los dos fenómenos: nivelación y abrigantamiento ocurren simultáneamente. Una teoría explicativa del pulido electrolítico lo debe tener en cuenta.

En el proceso del electropulido interviene un fenómeno eléctrico y uno químico, además de una serie de factores resultantes de las variaciones de las condiciones de la electrólisis.

Fenómeno Eléctrico

Las experiencias fundamentales fueron llevadas a cabo por Jacquet en sus primeros estudios sobre el pulido electrolítico del cobre, utilizando como electrolito el ácido ortofosfórico. Sus resultados son en general aplicables a la mayoría de los metales y electrolitos. Si se lleva en un gráfico los valores del voltaje en los terminales de la celda electrolítica y los de la intensidad de corriente que circula se tiene la curva $I; f(V)$ de la Fig.2, típica del proceso aludido.

La figura indica cuatro regiones bien definidas: la zona AB, o de ataque, la BC que es una región en la que ocurren variaciones más o menos bruscas de la densidad de corriente. La zona CD o "zona de la meseta" en donde se produce el pulido a una densidad de corriente constante. La calidad del pulido aumenta desde C a D con los valores crecientes del voltaje. Por último en la región DE ocurre un desprendimiento gaseoso importante que suele dañar la superficie por corrosión local.

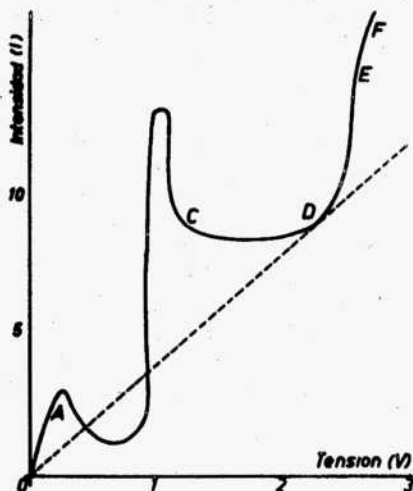


Fig. 2 (Según Mac Tegart)
Curva I; $f(V)$ típica
del fenómeno de pulido
electrolítico

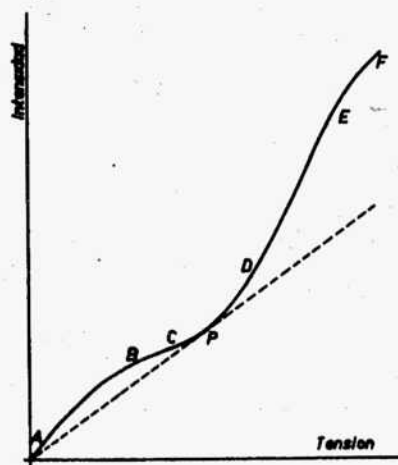


Fig. 3 (Según Mac Tegart)
Curva I; $f(V)$ en cir-
cuito serie

La forma de la curva que se obtiene depende en grado sumo de la caída de potencial a través de la celda electrolítica y del tipo de circuito usado. La Fig. 2 corresponde a un circuito potenciométrico en el cual hay una pequeña caída de potencial a través de la celda electrolítica. La Fig. 3 indica la curva I; $f(V)$ que se obtiene cuando el circuito usado es serie y la caída de potencial entre los terminales de la celda es grande. Las letras limitan las mismas zonas que en el caso de la Fig. 2.

De la comparación de las dos figuras se saca en conclusión que la delimitación de la zona de pulido es mucho más neta que en el primer caso y para lograrlo debe cumplirse:

- 1.- El ánodo, es decir la muestra, debe ser pequeño.
- 2.- El circuito debe ser potenciométrico.
- 3.- El voltaje debe aumentarse a una cierta velocidad crítica.
- 4.- La difusión alrededor del ánodo debe ser reducida, particularmente en la interface electrolito-ánodo.

Fenómeno Químico

El fenómeno eléctrico está asociado con cambios de naturaleza química que ocurren en la interface metal-electrolito, toda vez que en la zona de la meseta I; $f(V)$ el ánodo se cubre de una capa viscosa estrechamente vinculada al mecanismo en sí del pulido.

En la zona de ataque se cubre de una capa sólida, mientras que por encima de la meseta hay liberación de O en el ánodo.

Factores que influyen las condiciones de pulido

Son los siguientes:

1.- Diferencia de potencial y densidad de corriente. En general, para el pulido electrolítico de Laboratorio (Celda electrolítica) es más satisfactorio controlar la diferencia de potencial que la densidad de corriente, es decir utilizar circuito potenciométrico. Sin embargo, cuando las densidades de corriente utilizadas son muy altas las pérdidas de potencia son grandes por lo que es preferible utilizar el circuito serie.

2.- Temperatura del electrolito. La resistencia del electrolito disminuye con la temperatura por lo que la diferencia de voltaje requerida para una misma densidad de corriente es menor a medida que la temperatura aumenta.

La siguiente ecuación empírica

$$V = k/(a.\theta + b)$$

indica el voltaje requerido para mantener una densidad de corriente dada. En la fórmula θ : Temperatura, k , a y b son constantes determinadas por la conductividad del electrolito, las dimensiones de la celda y corriente que pasa a través de la misma. Como por otra parte la viscosidad del electrolito disminuye con la temperatura, existe un límite por encima del cual desaparece la capa viscosa alrededor del ánodo, disminuyendo la calidad del pulido.

En ciertos casos existe un calentamiento local en el ánodo que puede ser elevado debido a la alta resistencia de algunas capas anódicas. Ello ocurre, sobre todo, en los electrolitos a base de ácido perclórico, en los que se han medido en el ánodo temperaturas de 60 a 70°C mientras el resto del baño permanecía a 20°C. Estos hechos experimentales y algunas explosiones ocurridas en diferentes Laboratorios del mundo planteó a muchos investigadores la necesidad de prescindir del ácido perclórico en los electrolitos. Sin embargo, los trabajos de Jacquet y sus colaborado-

res han probado lo infundado de estos prejuicios si se tienen en cuenta algunas precauciones muy simples.

La Fig. 4 indica el rango de las concentraciones peligrosas. Puede verse que el electrolito que dió origen a la explosión de Los Angeles (que ocurrió en una planta industrial provocando graves pérdidas) yacía precisamente en la zona explosiva.

En nuestro laboratorio hemos trabajado desde su creación (1955) con numerosos electrolitos a base de perclórico, sin tener jamás un accidente, siendo recomendables las siguientes precauciones para eliminar todo peligro.

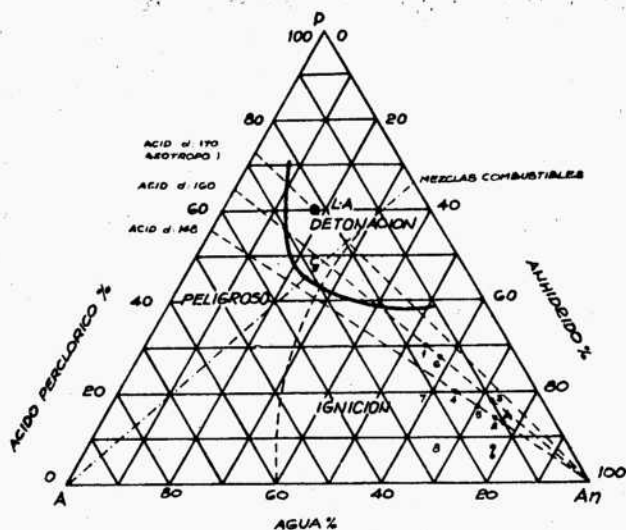


Fig.4 - (Según Jacquet). Diagrama ternario (en porcentajes de peso) de las mezclas de ácido perclórico (P), anhídrido acético (An) y agua (W). El diagrama indica:

- 1.- Mezcla A, en la cual toda el agua contenida en el ácido perclórico (d: 1,60) es tomada por el anhídrido acético.
- 2.- Mezcla C. El "punto de completa combustión", que es la que tiene el carácter explosivo más pronunciado.
- 3.- Mezcla L.A. que dió lugar a la explosión de Los Angeles.
- 4.- Soluciones numeradas de 1 a 9 utilizadas para el pulido electrolítico.

1.- Agregar el ácido perclórico al anhídrido o ácido acético por un lento goteo y con gran agitación (la operación de preparar 1 litro de solución puede durar 1 día).

2.- Refrigeración de la mezcla durante su preparación de manera de no sobrepasar los 12°C (el peligro comienza por encima de los 35°C).

3.- Durante la electrólisis controlar cuidadosamente la temperatura del baño. Un método de refrigeración sencillo consiste en que este tipo de soluciones estén contenidas en recipientes de acero inoxidable, que actúa como cátodo y se encuentra sumergido en una cubeta con hielo.

3.- Agitación del electrolito. La agitación del electrolito es en general necesaria para homogeneizar la composición del baño, ya que las corrientes de convección, a menudo son insuficientes para tal fin. Por ello debe moverse artificialmente el baño de manera que haya siempre electrolito fresco en contacto con la muestra. La agitación no debe ser demasiado violenta pues en este caso puede destruirse la capa anódica. Otras veces se juzga conveniente hacer rotar el ánodo o, eventualmente hacerlo oscilar. Se ha demostrado que la densidad de corriente necesaria para mantener la capa viscosa es mayor en el caso de los electrolitos en movimiento que en los estacionarios.

4.- Preparación previa de la probeta. En general, el tiempo de pulido decrece con la mejor preparación previa de la muestra. Sin embargo, los trabajos de von Hamos indican que existen pulidos óptimos según el material: para Cobre hasta esmeril 00; para latón Alfa 400, lo mismo que para Aluminio; para metal blanco 240, lo mismo que para los aceros. Nuestra experiencia indica que el pulido previo hasta esmeril 500 es suficiente para electropulido con altas densidades de corriente y el 00 para bajas densidades de corriente.

5.- Tiempo de pulido. En general, el tiempo de pulido es del orden de minutos, pero el tiempo necesario para obtener una buena superficie está condicionado a la densidad de corriente. Así por ejemplo, en las soluciones que poseen ácido fosfórico en las que la densidad de corriente es baja, el tiempo necesario es mucho mayor que en las que contienen ácido perclórico, de alta densidad de corriente.

6.- Tamaño del sistema de pulido. Un factor muy importante en la operación del proceso electroquímico es el tamaño del sistema, ya que

los cambios de dimensiones de la celda pueden cambiar considerablemente las condiciones de operación. Si k es la conductividad específica del electrolito y l la distancia entre electrodos l/k debe ser constante.

Teoría del pulido

Pese a la gran cantidad de trabajos originales sobre el tema, no existe aún una teoría general universalmente aceptada. Los datos que se tienen evidencian que el fenómeno es mucho más general que lo concluido en un primer momento. Ello es confirmado por el pulido químico donde la producción de una superficie brillante se consigue con la sola inmersión de la muestra en una solución adecuada. La discusión de las distintas teorías escapa a los fines de este resumen y sólo diremos que los hechos fundamentales en la fenomenología del pulido electrolítico son: la eliminación de las irregularidades macroscópicas y microscópicas es simultánea y en ese mecanismo juega un rol fundamental la obtención de una capa viscosa, a cuya formación y composición se refieren la mayoría de las teorías.

Estado Superficial en las Superficies Electropulidas

Las superficies pulidas electrolíticamente pueden ser obtenidas completamente libres de deformaciones por electrólisis continua durante un tiempo suficiente como para que se elimine completamente la zona distorsionada por la preparación previa. Los mejores resultados son los obtenidos con el electropulido de metales puros y soluciones sólidas, es decir con estructuras monofásicas, libres de inclusiones. En el caso de aleaciones que posean más de una fase el éxito es menor debido a las posibles diferencias locales de potencial. Podemos distinguir dos casos:

a) Si la 2a. fase es anódica con respecto a la matriz, es atacada preferentemente y la intensidad de ataque depende del potencial local entre fase y matriz. Un ejemplo típico es la disolución selectiva del Si en las aleaciones Al-Si, las que son particularmente difíciles de pulir electrolíticamente.

b) Si la 2a. fase es catódica con respecto a la matriz, ésta es atacada preferentemente alrededor de la 2a. fase, la que aparecerá en relieve. Tal es el caso de los aceros en que la cementita es catódica con respecto a la ferrita.

Naturalmente que estos efectos dependen del tiempo de la electrólisis, por lo que en estos casos es preferible utilizar al-

tas densidades de corriente de manera de reducir el tiempo de pulido a un mínimo.

Cuando las condiciones de electrólisis no son las adecuadas, o la preparación previa no es la correcta, pueden aparecer estructuras periódicas sobre la superficie las que pueden enmascarar la verdadera estructura del metal. Todo lo anterior nos señala que es necesario tener en cuenta una serie de factores para que el pulido electrolítico dé los resultados buscados y enseña que en determinados casos es imposible prescindir del pulido mecánico, por ejemplo en el caso del estudio de inclusiones, frecuentemente anódicas o catódicas con respecto a la matriz y en ciertos problemas de difusión.

Ataque electrolítico

El pulido electrolítico puede determinar la estructura granular del metal, por disolución preferencial de los bordes de grano, toda vez que su actividad será distinta debido a la acumulación de defectos cristalinos. Algo análogo ocurre con las subestructuras de segregación debido a que las diferentes partes del metal tendrán una velocidad distinta de disolución, función de la composición química. Sin embargo, en general cuando se requiere revelar la estructura de un metal pulido electrolíticamente se debe recurrir al ataque químico o al electrolítico. Más adelante nos referiremos al caso de las películas epitáxicas y las figuras de corrosión.

En la Fig.2 la zona AB corresponde a la zona de "ataque" de la curva I; $f(V)$ y desde el punto de vista químico lo que ocurre es la deposición de una película sólida. En realidad se trata de la oxidación anódica de la muestra que previamente se ha pulido en la región CD. La oxidación será diferente según los distintos detalles estructurales y variará de grano a grano en función de la composición local o la orientación cristalina, por lo que la estructura granular, la subestructura de poligonización, en caso de existir, las subestructuras de segregación, la existencia de maclas, etc. podrán ser detectadas, por una diferencia de contraste.

V - TECNICAS DE PULIDO ELECTROLITICO

Los métodos de pulido electrolíticos son esencialmente tres: 1) Pulido en celda electrolítica; 2) Pulido por medio de aparatos automáticos; 3) Pulido local por medio del método del Tampon. Los dos primeros son conocidos desde hace un tiempo relativamente largo mientras que el tercero es muy reciente.

1) Celda Electrolítica

La construcción es relativamente simple y se realiza generalmente en el mismo laboratorio que la ha de utilizar: la corriente continua necesaria es tomada ya sea de una línea directa o rectificada por medio de un rectificador. En el caso de utilizar la corriente provista por un motor generador, la calidad del pulido es mayor debido a la rectificación completa de la onda. Las características fundamentales de este tipo de instalación son: a) Puede usarse corriente directa o alternada rectificada; b) Probetas de cualquier forma pueden ser pulidas completamente con áreas de hasta $10-15 \text{ cm}^2$; c) se utilizan densidades de corriente muy bajas (unos pocos A/dm^2); d) la cantidad de metal disuelto durante la operación es muy baja; e) las condiciones de operación deben ser estrechamente controladas (temperatura, agitación del electrolito, densidad de corriente, voltaje, etc.).

La Fig.5 indica una de las celdas contruida en los laboratorios de la CNEA. El dispositivo adoptado consiste esencialmente en un recipiente de acero inoxidable que actúa a la vez de cátodo y cuba electrolítica.

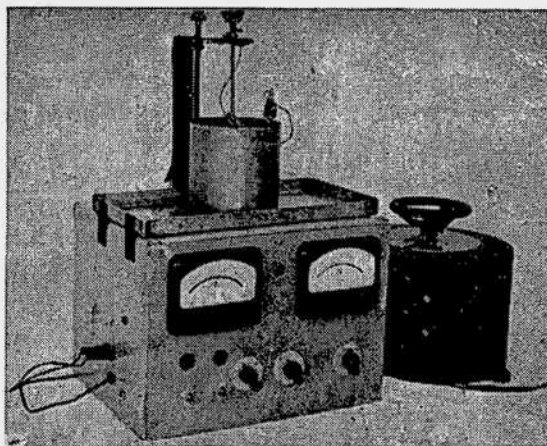


Fig.5.- Celda electrolítica utilizada en la Div.Metalurgia de la CNEA

El ánodo gira a una 10 rpm con lo que se obtiene una adecuada agitación de baño. Eventualmente el cátodo es sumergido en un baño refrigerante si la temperatura de la electrólisis así lo exige.

La Fig. 6* ilustra una aplicación de pulido por celda electrolítica en el caso de una aleación de Al-Cr.

* La Fig. 6 y las siguientes que no se encuentren en el lugar correspondiente del texto, se agregan en las últimas páginas de este apunte.

2.- Pulido por medio de aparatos automáticos

Estos tipos de aparatos, inicialmente desarrollados en distintos laboratorios, han pasado a ser instrumentos comerciales. Las principales características que reúnen son las siguientes: a) poseen un rectificador, por lo que pueden ser utilizados con la corriente de línea, en general alterna.- b) el pulido queda limitado a un área que nunca es mayor de 3 cm² y solamente puede pulirse una superficie plana; c) utiliza altas densidades de corriente (50-100 A/dm²); d) la disolución del material a pulir es grande; e) el control en las condiciones óptimas es casi automático, tanto en lo que se refiere al pulido como al ataque.

Las características enunciadas revelan que estos instrumentos son óptimos para el control del material, toda vez que una vez fijadas las condiciones de pulido la tarea es muy sencilla y requiere muy poca especialización.- El hecho de que las densidades de corriente utilizadas sean elevadas hace posible la obtención de pulidos satisfactorios en tiempos muy cortos, por lo que es muy recomendable para el caso de aleaciones polifásicas.

La Fig.7 muestra el aparato Disa Electropol utilizado en nuestros laboratorios y que ha sido desarrollado por el Dr. Knuth, en Dinamarca. La Fig.8 es una aplicación de dicho instrumento en el caso de una aleación Al-U.

La utilidad de estos aparatos es manifiesta, pero su costo es elevado. El Dr. Varsawsky, en la Argentina, ha desarrollado un aparato de Laboratorio que hemos utilizado durante mucho tiempo con gran éxito. La Fig. 9 ilustra el esquema.-

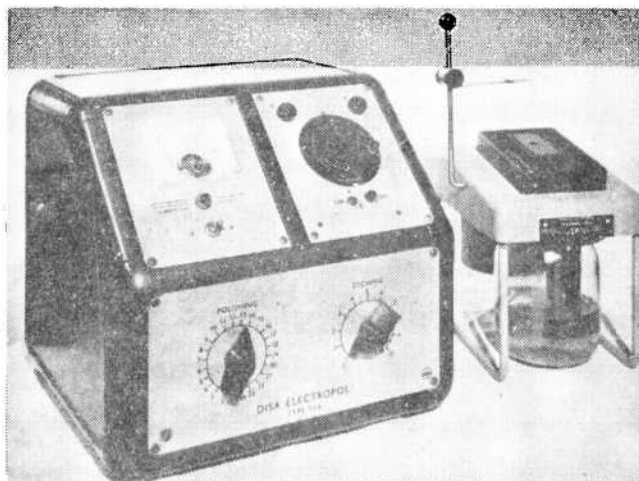


Fig.7 Aparato Disa Electropol para pulido y ataque de muestras de hasta 3 cm²

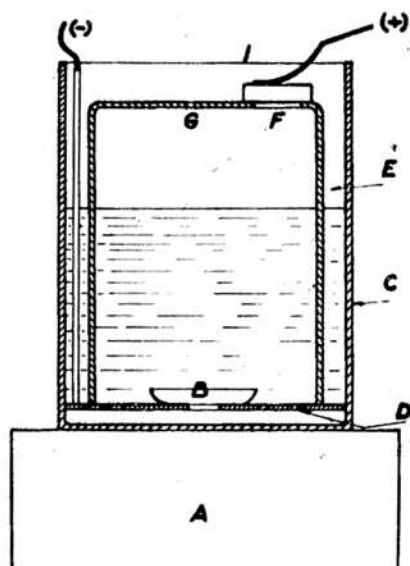


Fig.9.- Esquema del aparato electrolítico según Varsawsky

Consiste de: A-agitador magnético de laboratorio; B-Imán de Alnico encerrado en una cápsula de vidrio o material plástico inerte al ataque de los electrolitos; C-Recipiente de vidrio o plástico, abierto; D-Placa de vidrio o plástico exagonal agujereada en el centro; E-Recipiente de vidrio o plástico invertido; F-Orificio superior; G-Pequeño orificio central para escape de gases; H-Cátodo de acero inoxidable; I-Muestra a pulir.

Al girar el Alnico debido al campo generado por el agitador magnético, el sistema funciona como bomba centrífuga y el líquido, en constante renovación entra en contacto con la muestra, para volver a caer en el recipiente exterior.

Las ventajas de este sencillo e ingenioso sistema radican en: a) la superficie de pulido está fijada por el orificio F; b) las condiciones de distancia ánodo cátodo son constantes; c) hay una constante renovación del electrolito cuya cantidad es relativamente pequeña; d) se pueden utilizar soluciones para alta densidad de corriente.-

3.- Pulido local por medio del método del Tampon

Los métodos de pulido electrolítico descriptos anteriormente tienen algunas limitaciones importantes.- Así por ejemplo, en el caso de la celda electrolítica la superficie a pulir no podrá ser superior a una veintena de centímetros cuadrados sin que los problemas de ca-

lentamiento del baño y cantidad de electrolito necesario planteen la necesidad de una instalación de tipo semiindustrial.

Por otra parte, se hace necesario la inmersión total de la muestra con la a menudo disolución anódica de toda superficie de la misma.- Es cierto que esto puede evitarse cubriendo la zona que no se desea pulir con algún producto inerte, pero ello agrega un factor más de complicación.- En el caso de los aparatos automáticos, ya hemos dicho que las limitaciones eran de poca superficie suceptible de ser pulida y el hecho de que ésta debía ser completamente plana.

En el caso de análisis metalográficos de control o análisis de fallas en servicio, tanto los métodos descriptos, como los de pulido mecánico o químico son necesariamente destructivos y esto es una seria limitación para el análisis metalográfico.-

La posibilidad de proceder a un pulido local sin necesidad de destrucción de la pieza para extracción de la muestra, se ha planteado hace unos años pero recién en 1957 Jacquet ha desarrollado un método denominado "tampón" en que es posible el pulido local de la mayoría de los metales y aleaciones de uso industrial.- Además ha desarrollado un método de réplicas nitrocelulósicas que permite obtener una copia exacta de la estructura y que puede ser observada por transparencia o por reflexión. La importancia de este método es obvia sobre todo en el análisis industrial de piezas en servicio. A continuación daremos un resumen de los resultados obtenidos en nuestro laboratorio en la puesta a punto de la técnica.-

A - Instrumental

La parte esencial del dispositivo utilizado es un "tampón" (creemos conveniente mantener el nombre original) constituido por una masa metálica (acero inoxidable) troncocónica, redondeada en su extremo y rodeada de una capa aislante, inatacable por el electrolito y suficiente esponjosa como para retener en sí misma una cantidad suficiente (Fig. 10).-

Es conveniente utilizar tampones de distintos radios de curvatura, grandes para los casos en que la densidad de corriente sea baja (cobre y aleaciones) y de pequeño radio en el caso de los aceros y metales livianos en que el pulido se realiza con alta densidad de corriente.

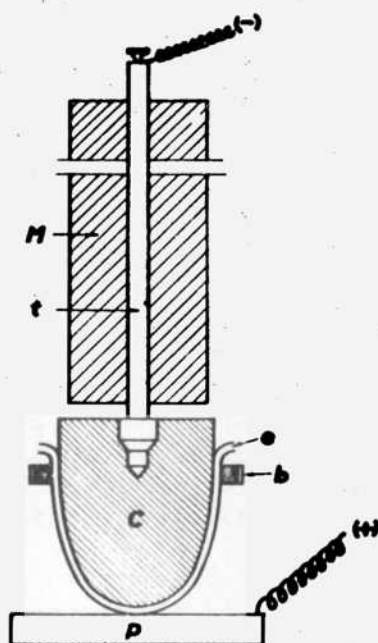


Fig.10.- Modelo de Tampon

C: Cátodo de acero inoxidable

t: Conductor eléctrico

M: aislante de goma

e: envoltura aislante y esponjosa

P: objeto a pulir

La envoltura aislante puede ser terilene, una fibra sintética.

La parte eléctrica es muy económica y consiste en un autotransformador que alimenta un rectificador de hasta 2A.- La tensión a utilizar se fija en vacío y se mide por medio de un voltímetro.- No es necesaria la presencia de un amperímetro, toda vez que la densidad de corriente queda automáticamente fijada, pero su existencia en el sistema es conveniente para detectar los calentamientos anormales que se traducen en un rápido aumento de la densidad de corriente.

B - Electrolitos.

Los electrolitos son los desarrollados por Jacquet y figuran en la tabla II.- en ella se ha agregado el reactivo utilizado en nuestros Laboratorios en el caso del Zn y sus aleaciones, el que puede ser aplicado con éxito para Mg y sus aleaciones.

TABLA II - Electrolitos utilizados para el pulido por Tampon

Tipo de Electrodo	Composición Básica	Composición
A	Acido ortofosfórico-etanol	34 g H_3PO_4 por 100 cm ³ sol.
B	Acido nítrico-Metanol	28 g NO_3H " " " "
C1	Acido-perclórico-Acido acético	C1:5,7 g $HClO_4$ " " " "
a		C2:7,6 g " " " "
C5		C3:9-11 g " " " "
		C4:23,7 g " " " "
		C5:26,6 g " " " "
D	Acido perclórico-Metanol	16 g " " " "
E	Tiocianato de Potasio-Metanol	Tiocianato de Potasio:160 cc Etanol: 800 cc Glicerina: 80 cc Agua Destilada: 20 cc

C - Método operatorio

El tampón es conectado al cátodo de la fuente de tensión continua y la muestra a pulir al ánodo; este contacto puede realizarse con una pinza ad-hoc, una punta metálica o en el caso de metales magnéticos por un pequeño imán. La tensión a usar se fija en vacío, se moja el tampón en el electrolito correspondiente al metal o aleación a pulir y se comienza la operación.

D - Preparación previa de la muestra

Partiendo de una superficie pulida con esmeril 500 los resultados son excelentes, pero en el caso de electrolitos de alta densidad de corriente, la preparación puede ser más grosera. Cuando se trata de una superficie laminada el pulido puede realizarse directamente sobre ella, sin ninguna preparación previa, en la seguridad de obtener resultados correctos. La práctica en el método fija el criterio a seguir en cada caso.

VI - CONDICIONES DE PULIDO PARA DISTINTOS METALES Y ALEACIONES POR TAMPON

Cobre, Latones, mono y polifásicos, Bronces al Aluminio, Cobre-Niquel

Electrolito A: 10 a 15 V, desplazamiento continuo del tampón, los mejores

resultados entre 13-15 V. El único inconveniente es el redepósito de Cobre que se forma en el cátodo lo que obliga a lavar periódicamente el paño. Frecuencia de lavado: alrededor de 10'.-

Electrolito B: 15 a 20 V. Los mejores resultados con desplazamiento continuo del tampón y 20 V. Los problemas de redepósito son análogos al caso anterior. Los mejores resultados con Bronces al Aluminio.

2.- Aceros

Los aceros al C se pulen fácilmente con el reactivo C3 y una tensión de 30 V. El rápido calentamiento del electrolito hace que el área a pulir no sobrepase 1 ó 2 cm², debido a la oxidación. El mejor método es el de toques sucesivos con tampón de pequeño radio de curvatura.

En lo que se refiere a las fundiciones, la matriz se pule fácilmente, radicando el problema en el grafito, por lo que la preparación previa debe ser cuidadosa.

Los aceros inoxidables del tipo 18/8 se pulen perfectamente con el reactivo C3 y eventualmente con el C4.- Con este material es necesario tener en cuenta la mala conductividad, lo que puede producir fuerte calentamiento local, especialmente en chapas delgadas, lo que da como resultado la aparición de capas oscuras de óxido que enmascaran la estructura.-

3.- Aluminio y sus aleaciones

El reactivo D con un voltaje de 25 a 30 V y toques sucesivos pule correctamente el Aluminio y sus aleaciones. Sin embargo puede ocurrir que la trama de la envoltura quede marcada sobre la superficie de la muestra. Si el pulido se realiza con el menisco del electrolito, sin tocar la superficie con el paño, las marcas son prácticamente eliminadas. Otro factor que debe tenerse en cuenta es el calentamiento del electrolito, lo que hace necesario utilizar una cantidad apreciable para evitar el aumento súbito de la densidad de corriente.-

4.- Magnesio y sus aleaciones

Puede utilizarse el reactivo D con una tensión de 15 a 20 V, aunque la tensión exacta depende del radio de curvatura del tampón, composición de la aleación y velocidad de desplazamiento.

En nuestro Laboratorio hemos obtenido excelentes resultados con el reactivo E y voltajes de 35-40 V.-

5.- Zinc y sus aleaciones

Con reactivo E y voltaje 25-30 V, pulido con el menisco del electrolito.

6.- Niquel, Cobalto y aleaciones

Electrolito C3, con un voltaje de 20-30 V y toques sucesivos. También con el menisco del electrolito y desplazamiento continuo.

7.- Nimonic

Reactivo C3 con desplazamiento lento y un voltaje entre 25 y 30 V.

8.- Estaño y Plomo

Reactivo C3, los inconvenientes del redepósito catódico son muy grandes por lo que el tiempo debe ser corto entre lavado y lavado del paño.

9.- Titanio y alguna de sus aleaciones

Reactivo C3, 40-50 V con toques sucesivos bastante rápidos. Lavado con agua con frotamiento de algodón.

10.- Uranio y Zirconio

Reactivos D o C5 con voltajes de 20-25 V y desplazamiento continuo con el menisco del reactivo. En el caso del Uranio calentamiento local elevado.

Las Figs. 11 a 19 corresponden a distintos metales y aleaciones pulidos con el método del tampón.-

VII - APLICACION DEL TAMPON A LOS ATAQUES ELECTROLITICOS

La necesidad de hacer aparecer detalles estructurales complementarios a los de la superficie en el estado simplemente pulido obliga a la utilización del ataque químico o electrolítico. En el caso del tampón es posible realizar este último si después del pulido se disminuye rápidamente el voltaje. De esta manera se realizará la electrolisis en la zona de ataque de la curva $I:f(V)$ y quedarán reveladas las zonas de mayor reactividad (bordes de grano, subgranos, maclas, bandas de deformación, etc.) Fig. 20 y 21.-

TECNICA DE LA REPLICA

Con el fin de suplantar la réplica nitrocelulósica desarrollada por Jacquet en nuestros Laboratorios realizamos una serie de experiencias. Por último se obtuvieron excelentes resultados con una solución viscosa de acetato de celulosa en acetato de butilo, al que se le agrega una pequeña cantidad de detergente, el que parece actuar como plastificante.

a) Modo de aplicación del barniz

Antes de ser aplicado conviene que el barniz haya estado en reposo de manera que no posea gotas de aire, lo que conspira contra la calidad de la réplica y su facilidad de extracción. El modo de aplicar el barniz puede variar según las circunstancias y puede llevarse a cabo la operación por:

- a) Inmersión total de la muestra en el barniz.-
- b) Colocación sobre el lugar deseado por medio de un pincel ad-hoc.-

El espesor de la película debe ser del orden de 0,1 a 0,2 mm, lo que puede ser apreciado visualmente. Deben tomarse previsiones de manera de no introducir burbujas de aire durante la operación.-

b) Secado

La muestra, con el barniz colocado, debe quedar al abrigo del polvo, en lugar seco por espacio de 45' a 1 hora, tiempo necesario para la eliminación del solvente por evaporación. El tiempo de secado puede disminuirse si se la somete al calor de una lámpara incandescente común situada a unos 15-20 cm.-

c) Desprendimiento de la réplica

En general no ofrece dificultades; la mayor parte de

las veces es suficiente encuadrar la zona que se desea desprender, con el filo de una hoja de afeitar, levantar un extremo con una pinza del tipo de depilación de cejas y traccionar formando ángulo de 70-80° con la superficie.

En caso de réplicas grandes puede fijarse sobre uno de los extremos una tela adhesiva y traccionar sobre ella. Cuando el estado superficial haga dificultosa la extracción, es posible mejorar las condiciones, humedeciendo la réplica con agua.

d) Montado

Se utiliza el método común en biología de colocar la muestra entre un portaobjeto y un cubreobjeto. Es posible el almacenamiento al abrigo de polvo o accidentes, pegando el cubreobjeto sobre el portaobjeto por medio de una cinta adhesiva transparente.-

e) Observación microscópica

Se pueden utilizar dos métodos:

- a) Por reflexión, aumentando el contraste con un espejo situado debajo de la muestra.
- b) Por transparencia en un microscopio biológico.

El primer método dá excelentes resultados hasta aumentos del orden de los 500 x, mientras que el 2° permite la observación hasta el orden de los 2000 x.-

Las Figs. 22 y 23 corresponden a fotos de réplicas tomadas por reflexión.-

El uso de réplicas puede extenderse a la macrografía, pues es posible proyectarlas como a los diapositivos y observar de esta manera los detalles macrográficos, fisuras, estructura de colada o forjado, segregaciones, inclusiones macroscópicas, etc.

BIBLIOGRAFIA A CONSULTAR SOBRE PULIDO ELECTROLITICO

P.A.JACQUET: "Le polissage electrolytique des surfaces metalliques et ses applications" I-Aluminium, Magnesium, Alliages Legers, 1948, St.Germain en Laye, Edition Metaux.-

P.A.JACQUET: Electrolytic and Chemical Polishing. Metallurgical Review 1956, vol.1, parte 2, 157.-

W.J.McTEGART: "The electrolytic and Chemical Polishing" 1956, Pergamon press, London.-

P.A.JACQUET: "Methode rapide de preparation des surfaces pour les examens metallographiques. Polissage electrolytique local, Publicación ONERA N° 40, 1957.-

P.A.JACQUET: Revue de Metallurgie 54, N° 2, 1957, 127.-

P/A.JACQUET: Revue de Metallurgie 55, N° 6, 1958, 531.-

Daremos a continuación una Tabla con los distintos electrolitos utilizados para pulido electrolítico en el Laboratorio, aplicables en el caso de celda electrolítica y Aparato comercial de tipo automático.-

El presente índice de reactivos tiene como base el que figura en el Apéndice del trabajo de Jacquet, y en el de McTegart.-

Para mayor comprensión de la tabla debemos significar que:

- 1) Las referencias a ácido acético significan que se trata de ácido acético glacial no disuelto.-
- 2) Las abreviaturas significan: d = densidad; t = duración de la electrólisis; T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$); V = voltaje en las terminales de la celda; I. = corriente en amperios (en el caso de utilizar el Disa Electropol, con el área de la superficie anódica igual a $0,4 \text{ cm}^2$; D.C. = Densidad de corriente en el ánodo (A/cm^2); A = Amperios.-
- 3) En el caso de los electrolitos que contengan butilcelosolve, éste puede ser suplantado sin inconvenientes por glicerina.-

TABLA III

ELECTROLITOS USADOS PARA EL PULIDO
DE PEQUEÑAS MUESTRAS

1 - A L U M I N I O

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
200 cc ácido perclórico (d = 1,60) 700 cc anhídrido acético	C.D. = 0,2 - 0,4 (Según composición de la aleación)	Enriquecimiento previo del electrolito en Al^{+++} 5 g/l
345 cc ácido perclórico (d = 1,55-1,60) 655 cc anhídrido acético	T 25° V = 15-30 D.C. = 0,04	

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
125 cc ácido perclórico d = 1,60 875 cc anhídrido acético	T = 20-25° V = 15-25 t = varios minutos	La celda de acero inoxidable se utiliza como cátodo
230 cc ácido perclórico d = 1,54 770 ácido acético	T = 5° V = 15-32 (según composición de aleación)	
100 cc ácido perclórico 400-500 cc alcohol etílico	T = 30° V = 10-15 D.C. = 0,15-0,20	
200 cc ácido perclórico (d = 1,20) 700 cc alcohol etílico 100 cc butilcelosolve	V = 40-50 t = 15-30"	Disa Electropol
400 cc ácido ortofosfórico 380 cc alcohol etílico 200 cc agua	T = 30-40° V = 27-30 D.C. = 0,15-0,35	Condiciones bastante críticas que varían según la edad del baño. Aplicable a aleaciones Al-Ag. Posible formación de un film de Alúmina
En volumen: 53°/o ácido ortofosfórico (d = 1.69) 26°/o agua 20°/o carbitol 1°/o ácido fluorhídrico (48°/o)	V = inicialmente 80, luego 40 cuando DC = 0,6. Si D.C. es demasiado pequeña, se forma una espesa capa de alúmina -t=2-3 min.	Se requiere un gran volumen de baño y un agitado fuerte de la solución
En volumen: 60°/o ácido ortofosfórico (d = 1,69) 40°/o ácido sulfúrico (d = 1,84)	T > 70° D.C. = 0,7	

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
817 cc ácido ortofosfórico (d = 1,57) 134 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 156 g de ácido crómico 40 cc agua	T > 70° D.C. = 0,7	Para aleaciones Al-Cu Formación de una capa de Alúmina removible en una solución fosfocrómica fría.
100 cc ácido nítrico (68-70°/o) 200 cc alcohol metílico	V = 4-7 D.C. = 0,1-1 t = 10"-2'	En aparato Buehler o celda. Peligro de explosión (?)
100 cc ácido nítrico 100 cc alcohol metílico 4 cc ácido clorhídrico conc.	V = 5 cátodo de Al	Para producir disminución de sección por vía electrolítica el HCl disminuye la tendencia a la oxidación
70 cc ácido perclórico (d = 1,61) 1680 alcohol metílico 250 cc glicerina	V = 70-80 D.C. = 0,5-1,5 t = 10-20 seg.	Disa Electropol Usado para Al-Si. Deben tomarse precauciones con el sobrecalentamiento para evitar que se inflame

2 - B E R I L I O

28 cc ácido perclórico (d = 1,60) 200 cc anhídrido acet.	T < 28° D.C. = 0,1	Poca agitación del baño
200 cc ácido perclórico (d = 1,20) 700 cc alcohol etílico 100 cc butilcelosolve	V = 40-50 t = 20 seg. V = 50 D.C. 0,75-0,90 t = 30-40 seg.	Disa Electropol La celda tiene un ánodo horizontal, es necesario una agitación rápida

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
3 partes de ácido orto- fosfórico concentrado 1 parte de ácido crómi- co	V = 50 D.C. = 2,5	Cátodo de Pb o grafito Vapores venenosos
100 cc ácido ortofos- forico 30 cc de ácido sulfúri- co 30 cc glicerina 30 cc alcohol etílico	D.C. = 2-4	

3 - B I S M U T O

100 cc ácido ortofos- forico 200 cc ácido sulfúrico 200 cc agua	D.C. = 1	
100 cc ácido acético 100 cc ácido nítrico 400 cc glicerina	T = 24° V = 12 t = 1-5 min.	
Solución saturada de IK a la cual se le ha agregado 20 cc/l HCl	V = 7 D.C. = 0,2	
Tioacianato de amonio (60°/o)	D.C. = 0,5	

4 - C A D M I O

Y SUS ALEACIONES

200 cc ácido perclórico (d = 1,60) 800 cc anhídrido acético	T = 35-55° V = 25-35 D.C. = 0,6-1	Cátodo de Cd. Las condi- ciones dependen de la edad del baño.
---	---	---

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
200 cc ácido perclórico (d = 1,20) 700 cc alcohol etílico 100 cc butilcelosolve	V = 70-80 t = 12-15 seg,	Disa Electropol. Recomendable para aleaciones que contengan Ni, Ag ó Cu.
450 cc ácido ortofosfórico 550 cc agua	V = 2 D.C. = 0,05-1,5	Se recomienda agitación dela probeta
Por litro: 120 g de cianuro de potasio 20 g de hidróxido de cadmio	V = 2,8 D.C. = 0,12-0,25 t = 15 min.	Separación entre electrodos: 20-30 mm. Vigorosa evolución de gas.

5 - C R O M O

50 cc de ácido perclórico (d = 1,60) 1000 cc ácido acético	V = 35-45 D.C. = 0,15	
200-300 cc ácido perclórico (d = 1,60) 800-700 cc ácido acético	V = 10-12 D.C. = 0,2-0,4	Para soluciones sólidas de Fe y Cr.
En volumen: 64°/o ácido ortofosfórico 15°/o ácido sulfúrico 21°/o agua	T = 22-120° V = 18 D.C. = 1,5	Remoción del electrolito o agitación de la probeta

6 - C O B A L T O

y sus aleaciones

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
304 cc ácido perclórico (d=1,60) 696 cc anhídrido acético		Para aleaciones de Co-Ni reducir la concentración de ácido perclórico.
240 cc ácido perclórico 750 cc ácido acético 20-30 cc agua	V = 30	Para aleaciones tipo Alnico
Solución de ácido ortofosfórico (d=1,35)	V = 1,2	Película sólida de color negro removible, luego del pulido. Posible Pitting.

7 - C O B R E
Y SUS ALEACIONES

Solución de ácido ortofosfórico (d= 1,30-1,44)	V = 1,6-1,8 D.C. = 0,7-1	Anodo horizontal. El ánodo vertical puede ser usado en máquinas automáticas bajo condiciones especiales.
Solución de ácido ortofosfórico (d=1,70)	V = 1,75-1,80 D.C. = 0,015	Para latones al Pb.
Solución de ácido ortofosfórico (d=1,61)	V = 4,9 D.C. = 0,08 V = 2,-2,2	Para bronce al Aluminio. Para Níquel, Plata.
260 cc ácido ortofosfórico 740 cc glicerina	T = 40-50° V = 45-60 D.C. = 0,04 t = 14-20 min.	Para pulir Cu ₂ O
370 cc ácido ortofosfórico 560 cc glicerina 70 cc agua	T = 50-70° D.C. = 0,15	Para plata níquel

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
470-670 cc ácido orto- fosfórico 20-10 cc ácido sulfú- rico 33-23 cc agua	V = 1,8 - 2,2 D.C. = 0,1	Para bronce
100 cc ácido nítrico concentrado 200 cc alcohol metí- lico	D.C. = 0,7	Puede ser utilizado en el aparato Buehler- Warsman
Solución de ácido crómi- co (200 g/l)	D.C. = 1 - 2,5	

8 - E S T A Ñ O

Solución acuosa de ácido perclórico (60°/o) (d = 1,54)	D.C. = 0,4 t = 10-15 seg.	Cátodo de Aluminio re- frigerado. La muestra debe rotar.
194 cc ácido perclórico (d = 1,60) 806 cc ácido acético	D.C. = 0,09-0,15	Agitación moderada
200 cc ácido percló- rico (d = 1,20) 700 cc alcohol etí- lico 100 cc butilcelosolve	A = 1,5 t = 20 seg.	Disa Electropol
Solución de ácido fluo- bórico (40°/o)	V = 15-17 D.C. = 4,2 - 5,6 t = 3-5 seg.	Aplicable a aleaciones conteniendo Pb
Solución acuosa de áci- do sulfúrico (35°/o en peso)	V = 30 D.C. = 0,13	Cátodo de Al. Agita- ción

9 - G E R M A N I O

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
500 cc glicerina 50 cc alcohol etílico 50 cc agua Adicionar fluoruro de potasio hasta saturar solución	T = 20° D.C. = 0,01 t = 30 min. T = 80° D.C. = 0,1	
Solución de 0,1N de sulfato o cloruro de Indio (P.H. = 1,2-3,5)	D.C. = 3	Puede ser utilizado para probetas muy pequeñas (reducción de espesores en transistores)

10 - H A F N I O

100 cc ácido acético 5 cc ácido perclórico	V = 18 I = 0,4 (para muestras muy pequeñas)	Electrólisis repetidas de corta duración
---	---	---

11 - H I E R R O Y A C E R O S

185 cc ácido perclórico (d = 1,60) 765 cc anhídrido acético 50 cc agua	T < 30° D.C. = 0,04-0,06	La solución debe contener preferentemente una pequeña cantidad de Fe y Al.
480 cc ácido perclórico (d = 1,60) 520 cc anhídrido acético	T = 5°C V = 25 D.C. = 0,5 t = 2-4 min.	Para pulir O Fe
1000 cc ácido acético 50 cc ácido perclórico (d = 1,60)	T < 25° V = 25-45 D.C. = 0,1-0,2	Poca agitación. Las condiciones dependen de la edad del electrolito.

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
1000 cc anhídrido acético 140 cc ácido perclórico (d = 1,60)	V = 20-40	Poca agitación. La microestructura aparece levemente revelada.
100 ácido perclórico 400 cc alcohol metílico		Debe emplearse con refrigeración y agitación.
200 cc ácido perclórico 700 cc alcohol etílico 100 cc glicerina	V = 40-47 A = 1 t = 10-20 seg.	Disa-Electropol. Puede utilizarse para hierro silicio con alto contenido de Si.
36 cc ácido perclórico (d = 1,67) 97 cc agua 500 cc methylated-spirit	D.C. = 0,3 - 1	La muestra colocada horizontal arriba del cátodo.
En peso: 80°/o ácido acético 20°/o ácido crómico	D.C. = 0,5-2	
133 cc ácido acético, 25 g ácido crómico 7 cc agua	D.C. = 0,09-0,22 t = 6 min.	Para hierro-silicio
900 g ácido ortofosfórico (d = 1,69) 100 g ácido crómico	T = 90° D.C. = 1,55	Cátodo de cobre. Para hierro -4°/o Si
420 cc ácido ortofosfórico (d = 1,69) 340 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 240 cc agua	6.V. El recipiente de metal actúa como cátodo, 0,03 Amp por aguja	Para hacer finas agujas de acero inoxidable. Limpiar en HCl 10°/o
500 cc ácido nítrico concentrado 500 cc ácido acético	D.C. = 1,5-3 t = 10-20 seg.	

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
100 cc ácido ortofosfórico (concentración máxima) 100-150 g sulfato de amonio	$T \geq 200-350^{\circ}$ $V = 20$ $D.C. = 0,6$ $t = 10 \text{ seg}-3 \text{ min.}$	Pulido a alta temperatura de estructuras austeníticas, tratadas isotermicamente.
100 cc solución acuosa de cloruro de cobre amoniacal 10%/o 300 cc HCl concentrado	$V = 70$ $D.C. = 200$ $A = 1,4$	Para electropulido con máquinas automáticas

12 - I N D I O

100 cc ácido nítrico concentrado 200 cc alcohol metílico	$D.C. = 0,3$	
50 cc ácido nítrico concentrado 20 cc ácido clorhídrico concentrado 750 cc carbitol	$V = 40-60$ $D.C. = 0,3-0,6$	Cátodo de Al aplicable a aleaciones que contengan Ti

13 - M A G N E S I O

375 cc ácido ortofosfórico ($d=1,71$) 625 cc alcohol etílico	$V = 1,5$ $D.C. = 0,005$	Debe evitarse la adhesión a la probeta de burbujas gaseosas.
400 cc ácido ortofosfórico ($d=1,75$) 380 cc alcohol etílico abs. 200 cc agua	$V = 10$ $D.C. = 0,2$ $t = 2 \text{ min.}$	Cátodo de Mg

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
10°/o de ácido clorhídrico en solución de butilcelosolve	$T \leq 10$ $V = 10-15$ $D.C. = 0,015$	Aumento inicial de voltaje
10 cc ácido clorhídrico concentrado 135 cc carbitol	$D.C. = 0,10-0,15$	Luego de una electrólisis preliminar, disolver el film pasivado con KOH

14 - M A N G A N E S O
(ALEACIONES)

100 cc ácido ortofosfórico ($d=1,69$) 100 cc glicerina 200 cc alcohol etílico	$D.C. = 0,3-0,5$ $t = 15 \text{ min.}$	Para aleaciones con Cu
100 cc ácido ortofosfórico 200 cc ácido sulfúrico 200 cc agua		Para aleaciones con 2,5°/o at. de Uranio

15 - M O L I B D E N O

870 cc ácido sulfúrico ($d=1,84$) 30 cc agua	$D.C. = 0,5$	Película de óxido removable por solución CrO_3 al 3°/o
35 cc ácido sulfúrico ($d = 1,84$) 140 cc agua	$T = 50^\circ$ $V = 12$	Para Mo sinterizado sin C. Película de óxido removable con amoníaco
25 cc ácido sulfúrico ($d = 1,84$) 175 cc alcohol metílico	$T \leq 25^\circ$ $D.C. = 0,8-1,2$	Es necesario tomar precauciones para preparar la solución

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
50-60 cc ácido clorhídrico concent. 20-30 cc ácido sulfúrico (d=1,84) 150 cc alcohol metílico	T = 50° V = 12	Para Mo fundido, sin C.
Solución acuosa al 70% de Tiocianato de potasio	D.C. = 0,15	

16 - N I Q U E L

Y SUS ALEACIONES

210 cc ácido perclórico (d = 1,60) 790 cc ácido acético	D.C. = 0,5-0,8	
40 cc ácido perclórico (d=1,60) 450 cc ácido acético 15 cc agua	T < 25° V = 15 D.C. = 0,10	Para aleaciones NIMONIC
200 cc ácido perclórico (d=1,20) 700 cc alcohol etílico 100 cc glicerina	V = 40 A = 1	DISA ELECTROPOL
70% en peso ácido sulfúrico	V = 10-25 D.C. = 0,28-1	Agitado del baño
390 cc ácido sulfúrico (d= 1,84) 290 cc agua	T < 35° D.C. = 0,39 t = 4-6 min.	Mejores resultados que el baño anterior
390 cc ácido sulfúrico (d=1,84) 70 cc alcohol etílico	D.C. = 0,4	Deben tomarse precauciones en la preparación de la solución.

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
En peso: 15°/o ácido sulfúrico (d=1,84) 64°/o ácido ortofosfórico 21°/o agua	T = 70° V = 2,5-2,8	Para aleaciones NIMONIC
10 cc ácido nítrico concent. 20 cc alcohol metílico	D.C. = 0,75-1,5 t = varios seg.	DISA ELECTROPOL o una pequeña celda. Puede usarse para Inconel Monel y aleac. Ni-Cr
133 cc ácido acético 25 g ácido crómico 7 cc agua	D.C. = 0,23-0,29	Para aleaciones con alto contenido de Fe

17 - N I O B I O

175 cc ácido fluorhídrico (40°/o) 175 cc ácido nítrico (d=1,384) 650 cc agua	V = 12-30 D.C. = 0,2-0,5	La celda es un crisol de Pt que actúa de cátodo.
150 cc ácido fluorhídrico (48°/o) 850 cc ácido sulfúrico (d= 1,84)	T = 25-60° D.C. = 0,04	Cátodo de Pt

18 - O R O

Y SUS ALEACIONES

Por litro: 67,5 g cianuro de Potasio 15 g de sal Rochelle 18,5 cc ácido ortofosfórico (d=1,69) 2,5 cc amoníaco (d=0,9)	T ≥ 60° V = 5-10 D.C. = 1-1,5	Agitación violenta. Cátodo de cobre. Muy baja velocidad de solución.-
--	-------------------------------------	---

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
0,5°/o ácido clorhídrico 10°/o cianuro de Potasio	V = 1,5 D.C. = 0,15-0,20	Cátodo de grafito puro Agitación de la probeta; vapores venenosos
25 g de Thiourea 3 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 10 g ácido acético	T = 20-45° D.C. = 0,015-0,035	

19 - P A L A D I O

Cloruro de Sodio o Potasio	T = 950° V = 3 D.C. = 1	Celda cerrada. Trabajo ^{en} corriente de H
Cloruro de Sodio + 48°/o de cloruro de Potasio	T. = 700° V = 2	Se pueden pulir grandes áreas.

20 - P L A T I N O

Cloruro de Sodio o de Potasio	T = 1020° V = 1,5 D.C. = 0,15	La celda es un crisol de Ni que actúa como cátodo.
Cloruro de Sodio + 48 at.°/o de cloruro de Potasio	T = 700° V = 2	Cátodo de Pt.
Solución acuosa de cloruro de calcio (120 partes en peso) + 1 parte de ácido clorhídrico	C.A. (50 c/seg.) V = 3	Para pequeñas muestras.

21 - P L O M O Y SUS ALEACIONES

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
350 cc ácido perclórico (d=1,60) 625 cc anhídrido acético 25 cc agua	V = 5-8 D.C. = 0,09-0,14	Precaución en el lavado y secado de la muestra.
700 cc ácido acético 300 cc ácido perclórico (d = 1,67)	V = 10 D.C. = 0,4-0,6	Aplicable a aleaciones con bajo contenido de Ag.
100 ácido perclórico (d = 1,12) 400 cc alcohol etílico	T < 38° D.C. = 2-3	Condiciones variables que dependen de la composición de la muestra.
315 cc ácido acético 60 g acetato de sodio 80 cc agua (anhidro)	D.C. = 0,05-0,10 t ≥ 4 min.	Cátodo de Pt o grafito
Solución acuosa al 40°/o de ácido fluobórico	T = 20-40° V = 16-21 D.C. = 3,7-7 t = 3-5 seg.	Condiciones variables que dependen de la composición de la muestra
Solución acusosa de 70-80°/o de acetato de amonio	D.C. = 0,5-0,1	

22 - P L A T A

Solución de cianuro de Potasio al 9°/o	D.C. = 2	Fuerte agitación de la muestra. Lavarla 5 minutos en agua fría.
60 g de ferrocianuro de Potasio 60 g de cianuro de Sodio 1 l.de agua	V = 6 D.C. = 0,15-0,25	

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
Por litro: 35 g cianuro de Plata 37-70 g cianuro de Potasio 38-40 g. carbonato de Potasio	V = 2,5-3,5 D.C. = 0,02 t = 10 min.	Control estrecho de D. C. y agitación. Cátodo de Ag. Aplicable a aleaciones que contienen Sn.
200 cc ácido perclórico (d=1,20) 700 cc alcohol etílico 100 cc glicerina	A = 1,5 t = 20 seg.	DISA ELECTROPOL Máxima velocidad de agitación.

23 - T A N T A L I O

90 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 10 cc ácido fluorhídrico (48°/o)	T = 35-45° D.C. = 0,1	Cátodo de Pt o grafito
100 cc ácido fluorhídrico (48°/o) 100 cc ácido nítrico (d = 1,42) 350 cc agua	T = 35-50° D.C. = 0,02-0,15 T = 7-12 seg.	Oscilaciones periódicas de la corrientes debido a formación de una película sólida.

24 - T O R I O

70 cc ácido acético 20 cc ácido perclórico (d=1,64) 5 cc agua	T = 10°C D.C. = 0,6 t = 7-12 seg.	
20 cc ácido perclórico (d=1,54) 90 cc alcohol etílico 90 cc butilcelosolve	Condiciones variables.	Pulido y reducción de diámetros de alambres

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
500 cc ácido ortofosfó rico	D.C. > 0,16	
500 cc ácido acético		

25 - TITANIO Y SUS ALEACIONES

795 cc anhídrido acé- tico	V = 40-60	La probeta debe agitar- se suavemente. La cara a pulir horizontal por encima del cátodo.
185 cc ácido percló- rico (d=1,60)	D.C. = 0,2-0,3	
48 cc agua		
200 cc anhídrido acé- tico	T ≤ 40°	La superficie pulida en contacto con el aire se pasiva rápidamente.
10 cc ácido perclóri- co	D.C. = 1	
	t = 4 min.	
1000 cc ácido acético	D.C. = 0,3	Cátodo de Ti, grande. Es esencial un excelen- te contacto eléctrico con la muestra.
60 cc ácido percló- rico (d=1,60)	t = 3 min.	
200 cc ácido percló- rico (d=1,20)	V = 30	DISA ELECTROPOL O CELDA
350 cc alcohol etíli- co	D.C. = 0,018-0,035	
100 cc butilcelosolve	t = 20 seg.	
36 cc ácido perclórico (d = 1,67)	T = 5-10°	DISA ELECTROPOL
390 cc alcohol metílico	V = 30-50	
350 cc etilene glicol	t = 10-40 seg.	
24 cc agua		
90 cc alcohol etílico	T = 25-30°	Solución muy corrosiva (no debe emplearse en aparatos comerciales). Requiere agitación)
10 cc M-butyl alcohol	V = 30-60	
6 g cloruro de Al (an- hidro)	D.C. = 0,16-0,8	
20 g cloruro de Zn		

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
Por peso: 6°/o ácido fluorhídrico 88°/o etilen glicol 6°/o agua	T = 25-40° D.C. = 0,08-0,1	Aplicable a aleaciones que contienen Mn y Al
160 cc/l ácido fluorhídrico (50°/o) 500 g/l ácido crómico	T $\leq$ 15-20° V = 3-7 D.C. = 0,2-0,5	Es posible utilizarlo en escala comercial
80 cc glicerina 5 g fluoruro de Bario 5 cc ácido sulfúrico (d = 1,84)	V = 90 D.C. = 0,4	

26 - TUNGSTENO

Solución acuosa de soda cáustica 10-120 g/l	V y D.C. son variables, dependiendo de la concentración del baño y del aparato	Cátodo: acero inoxidable o Pt. Aplicable a la producción de puntas finas y en la reducción de diámetros de alambre.
Ortofosfato de Sodio 160 g/l	t = 43 + 3° D.C. = 0,39	Para reducción de diámetro de alambre.

27 - URANIO Y SUS ALEACIONES

200 cc ácido perclórico (d = 1,20) 700 cc alcohol etílico 100 cc butilcelosolve	V = 40 I = 0,50 t = 20 seg.	DISA ELECTROPOL
---	-----------------------------------	-----------------

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
20 cc ácido perclórico (d = 1,54) 90 cc alcohol etílico 90 cc butilcelosolve	Condiciones varia bles	Para reducción de diá- metros de alambre.
50 cc ácido ortofosfó- rico 100 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 100 cc agua	T = 15° D.C. = 0,1-0,75	Es necesario la agita- ción o limpiado de la superficie. Puede uti- lizarse con el DISA ELECTROPOL
100 cc ácido ortofosfó- rico 100 cc alcohol etílico 100 cc glicerina	D.C. = 0,1-0,2	
50 cc ácido ortofosfó- rico 80 cc alcohol etílico 50 cc etilen-glicol	T = 21° V = 18-20 D.C. = 0,01 t = 5-15 min.	
20 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 80 cc alcohol metílico unas pocas gotas de agua	V = 10-20 t = unos pocos segundos	Para aleaciones conte- niendo >30°/o V
100 cc solución de áci- do crómico (84 g/100 cc agua) 300 cc ácido acético	V = 50 D.C. = 3,20 t = 30-60 seg.	Para aleaciones con <30°/o V y Ti
10 g ácido pirofosfó- rico 10 g ácido crómico 40 cc ácido ortofosfó- rico (d = 1,71) 100 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 200 cc agua	D.C. = 0,5 t = 5 min.	Inclusiones de óxido relativamente inata- cables.

28 - VANADIO

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
5-10% ácido perclórico en solución de ácido acético	D.C. = 0,15-0,23 t = 1-2 min.	
10 cc ácido perclórico (d = 1,60) 100 cc alcohol metílico 60 cc butilcelosolve	V = 30 t = 7 periodos de 3 segundos	DISA ELECTROPOL Max.veloc. agitación
20 cc ácido sulfúrico (d = 1,84) 80 cc alcohol metílico unas gotas de agua	V = 10-20 t = unos pocos segundos	

29 - ZINC Y SUS ALEACIONES

100 cc ácido perclórico (d = 1,48) 900 cc ácido acético	D.C. = 0,15-0,20	D.C. relativamente crítica.
100 cc ácido perclórico 400 cc alcohol etílico	T < 38° D.C. = 0,8 para Zn puro. Variable para las aleaciones	Aplicable a aleaciones conteniendo Al, Cu, Pb
Solución acuosa de ácido ortofosfórico (d = 1,375)	V = 2,5 t = 5 min.	Indica la presencia de Pb en Zn
375 cc ácido ortofosfórico (d=1,71) 625 cc alcohol etílico	V = 2-3.5 D.C. = 0,015-0,020 V = 6 D.C. = 0,05	Muy baja velocidad de solución.
Solución acuosa de ácido crómico a 200 g/l	D.C. = 2,6	

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
200 g/l. ácido crómico 15 g/l sulfato de sodio	D.C. 2,6 - 7	Solución refrigerada. Electrodos separados a 12-25 mm .
Solución acuosa de potasa caústica 25°/o	T = 24-30° V = 2,5 - 6 D.C. = 0,15-0,5 t = 5 min.	Agitación por medio de aire o N. Condiciones muy críticas.

30 - ZIRCONIO Y SUS ALEACIONES

100 cc ácido acético 50 cc ácido perclórico (d=1,60)	V = 60 D.C. = 0,6 - 0,8	Vigorosa agitación de la muestra
175 cc ácido acético 50 cc ácido perclórico (d=1,60) 100 cc etilen glicol	D.C. > 1	
10 cc ácido perclórico 100 cc alcohol metílico 60 cc butilcelosolve	V = 30 A = 1 t = 3-15 seg.	DISA ELECTROPOL Máxima agitación del baño
20 cc ácido perclórico (d=1,54) 90 cc alcohol etílico 90 cc butilcelosolve	Condiciones variables	Para reducción de diametro de alambres.
Solución al 20°/o de ácido fluorhídrico en alcohol etílico		Para aleaciones que contienen U
20 cc ácido fluorhídrico 10 cc ácido nítrico 200 cc glicerina	T = 24° V = 9-12	

COMPOSICION	CONDICIONES	OBSERVACIONES
100 cc ácido clorhídrico 300 cc alcohol etílico	D.C. = 1 t = 10-20 seg.	

VIII - PULIDO QUIMICO

Es conocido que las superficies metálicas pueden ser pulidas por inmersión en una solución determinada, sin aplicación de potencial. Este proceso es llamado pulido químico. Los resultados obtenidos pueden variar y las superficies pueden aparecer desde sobreatacadas a abrillantadas. Poco se sabe del mecanismo del pulido químico. Las características parecen ser similares al pulido electrolítico y la existencia de una capa viscosa que se desarrolla sobre el metal durante el proceso, parece ser la razón clave de sobreataque y abrillantado que se obtiene. Existe una serie numerosa de fórmulas para aplicar a gran cantidad de metales y aleaciones, las que figuran en la Tabla IV.-

Las ventajas manifiestas del pulido químico son: simplicidad, economía y posibilidad de tratar simultáneamente numerosas muestras y pulir grandes superficies. La Fig. 24 ilustra una muestra de Al 2S pulido químicamente.

Bibliografía sobre pulido químico

JACQUET, "Electrolitic and chemical polishing" Metallurgical Review. 1956, vol I, parte 2a, 157.

McTEGART, "The electrolytic and chemical polishing" 1956.

HERENGUEL Y SECOND, Le polissage chimique de l'aluminium et ses alliages. Revue de Metallurgie 48, 14, 262, 195.

VARSAWSKY, BOSCHI, SABATO: Methode rapide de preparation des echantillons par controle micrografique usuel: Cuivre, Latons, Alleages. 1955 (23), 45.

TABLA IV - Comparación de los métodos mecánicos, electrolíticos y químicos en la preparación de muestras metalográficas.-

	<u>PULIDO MECANICO.-</u>	<u>PULIDO ELECTROLITICO.-</u>	<u>PULIDO QUIMICO.-</u>
<u>Aparatos</u>	Máquina de pulir de discos rotativos. (3 discos mín.)	Fuente de c.c. (generador, rectificador, acumuladores, etc.) Voltímetro y amperímetro Cuba con mecanismo agitador, soporte y contacto de la muestra, etc.	Vaso de vidrio Dispositivo de calentamiento (eléctrico, gas, etc.) Termómetro Sistema adecuado de soporte de las muestras
<u>Operaciones necesarias p/ pulir Cu y latón</u>	Cortado Desbastado Pulido a esmeriles y con paño	Cortado Desbastado Pulido con esmeriles Electrólisis en la cuba electrolítica	Cortado de la muestra Inmersión durante algunos segundos en el reactivo
<u>Tiempo necesario</u>	10 min por muestra	10 seg á 30 min por muestra, según el grado de preparación previa y el método empleado	5 seg á 2 min, según el grado de preparación previa Pueden ser tratados fácilmente 5 á 10 m por vez
<u>Personal necesario</u>	Muy especializado	Poco especializado	Ninguna especialización

La Tabla V se refiere a los reactivos químicos utilizados para pulido químico y han sido tomados de la recopilación realizada por Jacquet y Mc Tegart.-

TABLA V - MÉTODOS PRINCIPALES DE PULIDO QUIMICO

1 - ALUMINIO

COMPOSICION DEL BAÑO	CONDICIONES OPERATIVAS
En volumen: 70°/o ácido ortofosfórico (d = 1,5) 12°/o ácido acético 15°/o agua	T = 100 - 120° t = 2 - 6 min.
En volumen: 30-60°/o ácido ortofosfórico (d = 1,71) 60-30°/o ácido sulfúrico (d = 1,84) 5-10°/o ácido nítrico (d = 1,50) 70-90°/o ácido ortofosfórico (d = 1,71) 25-5°/o ácido sulfúrico (d = 1,84) 3-8°/o ácido nítrico (d = 1,50)	T = 95-120°, de acuerdo a la composición. Copiosa formación de gas. Recomendable para pulido preliminar. T = 85-110° (de acuerdo a la composición). Formación de una capa viscosa. Recomendable para pulido final.
3 partes de ácido ortofosfórico (d = 1,59) 1 parte ácido sulfúrico (d = 1,84)	T = 100-120° t = 2 min. Luego de la operación Al_2O_3 es disuelta en H_2SO_4 3°/o (volumen) + CrO_3 112 g/l. T = 60-80°
En volumen: 80°/o ácido ortofosfórico (d = 1,70) 15°/o ácido acético (d = 1,05) 5°/o ácido nítrico (d = 1,42) 0,2 g/l cetylpyridine bromide	T = 80-90° t = 2-5 min. Recipiente = acero inoxidable

COMPOSICION DEL BAÑO	CONDICIONES OPERATIVAS
1000 cc ácido ortofosfórico (d = 1,60)	T = 90-100°
100 cc peróxido de hidrógeno (30°/o)	t = 2-3 min.

2 - BERILIO

En peso:	T = 49°.- Velocidad de disolu-
75°/o ácido ortofosfórico	ción 1,5 μ /min. La película
5°/o ácido sulfúrico	pasivada se remueve con áci
7°/o ácido crómico	do sulfúrico al 10°/o a 25°C.
Restos = agua	

3 - CADMIO

Por litro de agua
45 g peróxido de hidrógeno
(30°/o)
7,5 g ácido sulfúrico
(d = 1,84)

4 - COBRE

En volumen:	
55°/o ácido ortofosfórico (d = 1,75)	
25°/o ácido acético	55° < T < 80°
20°/o ácido nítrico (d=1,40)	

En volumen:	T = 85°
55°/o ácido acético	Para cobre: velocidad de
15°/o ácido ortofosfórico (d = 1,71)	disolución 0,07-0,1 mm/min.
30°/o ácido nítrico (d=1,40)	

COMPOSICION DEL BAÑO

CONDICIONES OPERATIVAS

En volumen:

66°/o ácido acético

17°/o ácido ortofosfórico
(d = 1,71)

17°/o ácido nítrico (d=1,40)

T = 50°

Para latones con 58-90°/o
Cu y 1°/o Sn. Velocidad de
disolución 0,003-0,005 mm/min.

5 - GERMANIO

5 partes de ácido nítrico conc.

3 partes de ácido fluorhídrico (48°/o)

3 partes de ácido acético

0,1 partes bromo

T = ambiente

t = 1-2 min.

6 - HAFNIO

45 cc ácido nítrico conc.

8-10 cc ácido fluorhídrico (48°/o)

45 cc agua

7 - HIERRO Y ACERO

Por litro:

500 g ácido crómico

150 cc ácido sulfúrico

T = ambiente o levemente su-
perior. Velocidad de di-
solución = 0,03 mm/hr.
aplicable hasta 0,5°/oC.

En volumen:

30 partes de ácido nítrico
(d = 1,33)

70 partes de ácido fluorhídrico
(d = 1,12)

300 partes de agua

T = 60°

COMPOSICION DEL BAÑO	CONDICIONES OPERATIVAS
2,5 g ácido oxálico 1,3 g peróxido de hidrógeno 0,01 g de ácido sulfúrico Agua hasta 100 cc	T ambiente t = 1 hora, velocidad de disolución 0,01 mm/hr. Aplicable hasta 0,4°/o C.
En peso: 30°/o ácido clorhídrico 40°/o ácido sulfúrico 5,5°/o tetracloruro de Titanio 24,5 agua (°/o)	Para aceros inoxidables T = 70-80° TiCl ₄ actúa como depolarizador frente al H. La superficie obtenida no es pasiva.

8 - MAGNESIO

10°/o ácido nítrico en alcohol
metílico
Acido nítrico o ácido clorhídrico concentrado

9 - NIQUEL

En volumen:
100 partes:

42,5°/o ácido ortofosfórico
(d = 1,71)
42,5°/o ácido acético
15°/o ácido nítrico (d=1,42)
3 partes de ácido sulfúrico
(d = 1,84)
15 partes de agua

T = 80-100°

En volumen:
60-70°/o ácido acético
40-30°/o ácido nítrico conc.
0,5°/o ácido clorhídrico conc.

T = ambiente
t = 15-30 seg.

COMPOSICION DEL BAÑO	CONDICIONES OPERATIVAS
20 cc ácido acético 10 cc ácido nítrico 4 cc ácido clorhídrico	Para aleación: 77°/o Ni - 14°/o Fe 5°/o Cu - 4°/o Mo

10 - PLATA

Solución acuosa de cianuro de Sodio + peróxido de Hidrógeno (preparar inmediatamente antes del uso)	$T < 32^{\circ}$ Inmersión alternativa en el baño y en cianuro de sodio (37,5 g/l)
---	---

11 - PLOMO

70 partes de ácido acético 30 partes de peróxido de hidrógeno
--

12 - TANTALIO

2 partes de ácido acético 5 partes de ácido sulfúrico 1 parte de ácido fluorhídrico

13 - TITANIO

8-10 cc ácido fluorhídrico (48°/o) 60 cc peróxido de hidrógeno (30°/o) 30 cc agua	$t = 30 - 60 \text{ seg.}$
---	----------------------------

COMPOSICION DEL BAÑO	CONDICIONES OPERATIVAS
Acido pirofosfórico	$T = 270 \pm 10^\circ$ Luego del pulido, sumergir en ácido ortofosfórico ($d=1,74$) frío, y luego en agua fría.

14 - ZINC

En peso: 22°/o ácido crómico 2,5°/o ácido sulfúrico 1,5°/o ácido acético 74°/o agua	Luego de 2 min. en la solución, sumergirlo por 10 seg. en hidróxido de sodio al 10°/o.-
160 g ácido crómico 20 g sulfato de sodio (cris- tales) 500 cc agua	$T = \text{ambiente}$ $t = 10 \text{ seg.}$ Suave agitación de la muestra.-
Por litro: 200 g ácido crómico 15-30 g sulfato de sodio 50-85 cc ácido nítrico	$T = 20^\circ$ $t = 3 \text{ min.}$ Velocidad de disolución: 0,4 mm/hr. La solución debe reemplazarse frecuentemente.
En peso: 2-5°/o peróxido de hidrógeno 2-5°/o ácido sulfúrico	$t = 30 \text{ seg.}$

15 - ZIRCONIO

45 cc ácido nítrico conc. 8-10 ácido fluorhídrico (48°/o) 45 cc glicerina	$t = 5-10 \text{ seg.}$ después de la aparición de vapores. Para Zr y aleaciones de bajo contenido.
---	--

COMPOSICION DEL BAÑO	CONDICIONES OPERATIVAS
45 cc peróxido de hidrógeno 45 cc ácido nítrico conc. 8-10 cc ácido fluorhídrico (48°/o)	Para Zr y aleaciones de alto contenido
Por litro 100 g fluoruro de amonio 400 cc ácido nítrico conc. 200 cc ácido fluorsilícico Resto: agua	La velocidad de disolución depende de la temperatura: 15 μ /min. a 24° 100 μ /min. a 46°C
40-45 cc ácido nítrico 40-45 cc agua 10 cc ácido fluorhídrico	

IX - SISTEMAS DE PULIDO COMBINADOS

Ya se ha hecho referencia de que una de las limitaciones del pulido electrolítico se presenta cuando la muestra posee fases e inclusiones fuertemente anódicas o catódicas respecto a la matriz. En el caso de las inclusiones es importante conocer su verdadero tamaño pues és te puede jugar un papel importante sobre las propiedades mecánicas del ma terial y un exceso de relieve o una disolución exagerada con respecto a la matriz, puede inducir a errores. Paralelamente, el pulido mecánico, a demás de ser trabajoso y de distorsionar fuertemente las capas superficiales de la muestra, puede arrancar las inclusiones durante la operación, si es que no se toman precauciones muy especiales. Para eliminar estos incon venientes se han desarrollado métodos combinados de pulido mecánico y ata que químico que se describen brevemente.-

A - Pulido Ataque

El método consiste esencialmente en embeber el paño uti lizado para el pulido final, con un reactivo adecuado, o acidular ligeramente la suspensión de Alúmina utilizada.- El resultado obtenido consiste en una disminución del tiempo de pulido, por una parte, ya que durante la operación el ataque químico colabora en la eliminación de las rayas produ cidas por el esmeril, además de producir una disolución progresiva que a tenúa los efectos de la distorsión mecánica. El pulido mecánico conjunto evita una fuerte disolución preferencial de la fase más anódica, eliminan do de esta manera los efectos de relieve.

B - Pulido Mecánico Electrolítico

El método se basa en los mismos principios que en el caso anterior, pero la disolución progresiva se realiza en forma más efec tiva por medio de la electrólisis. En este caso el plato de pulido actúa como cátodo, siendo la muestra el ánodo. Sobre el plato hay un paño embe bido en el electrolito y se combina el efecto del frotamiento sobre el paño, que evita el efecto de relieve con la electrólisis que disuelve las ca pas superficiales eliminando rápidamente las rayas provenientes de la pre paración mecánica previa.

X - METALOGRAFIA DE ORIENTACION

El pulido electrolítico, al desnudar la estructura real del metal permite la aplicación de una serie de técnicas complementarias que pueden revelar detalles estructurales, de otra manera no observables.

Aún la determinación de los contornos granulares, una de las operaciones más comunes en Metalografía, puede ser una operación difícil de realizar en determinados casos, por ejemplo, en Aluminio y sus

aleaciones. Es sabido que el borde de grano es una zona de transición entre las redes de los granos vecinos que se unen y donde la cantidad de defectos lineales (dislocaciones) y puntuales (vacancias, intersticiales, impurezas) es grande. Ello produce un estado de energía diferente al del interior del grano, por lo que la reactividad química ha de ser también distinta. Los ataques químicos comunes para determinación del tamaño de grano, aprovechan estas propiedades del límite de grano. Sin embargo, los reactivos de ataque intergranular son incapaces de revelar la estructura en los casos particulares siguientes:

- Conjunto de granos con orientación vecina
- Conjunto de granos en posición de macla real
- Conjunto de granos en posición de simetría inferior a la de macla.

Ello es debido a que a medida que la diferencia de orientación entre los granos es menor, el número de defectos también será menor y por consiguiente, menor la posibilidad de ataque químico diferencial. En el caso de granos vecinos en posición de macla, las orientaciones de ambas redes serán especulares por lo que se corresponderán perfectamente. Cuando el caso corresponda a una textura preferencial, ya sea de deformación o de recristalización, la orientación similar del conjunto de granos, hace muy difícil determinar sus límites por los métodos convencionales.

Además de este caso simple de identificación de contornos granulares, se hace muy difícil distinguir por medio de los reactivos clásicos los siguientes estados estructurales: deformado, restaurado, poligonizado y recristalizado, cuando ellos coexisten en una misma zona del metal.-

En los casos de segregaciones o heterogeneidades de composición química, también es necesario la aplicación de técnicas que puedan detectar pequeños gradientes de composición que escapen a la precisión del método electrolítico de disolución selectiva en función de la composición química local.

La Metalografía moderna que trata de no ser solamente un método cualitativo morfológico, se orienta cada vez más hacia una micrografía tridimensional, buscando determinar además los límites granulares y el tamaño de los elementos que constituyen el agregado cristalino, las relaciones de orientación que guardan los granos, así como el estado estructural en que se encuentran.

Los métodos son los siguientes: Luz polarizada, en el caso de metales anisotrópicos (cuyo detalle se verá en el punto correspondiente a esa técnica), capas epitáxicas, método de "grabado" y figuras de corrosión.-

1.- CAPAS EPITAXICAS

Consiste en desarrollar sobre la superficie del metal, con la ayuda de un reactivo adecuado, un producto de reacción bajo la forma de una capa transparente que da lugar, ya sea a fenómenos de interferencia o polarización. Los colores obtenidos por estos métodos son de particular hermosura y dan un panorama amplio sobre el estado estructural del material. La preparación previa de la muestra es muy importante y solamente el pulido electrolítico puede utilizarse. Es importante, sin embargo, que el electrolito a utilizar no sea oxidante, esto es, no debe dejar la muestra cubierta por una capa de óxido de espesor uniforme, la que se superpondría a las capas desarrolladas ulteriormente. Así, por ejemplo, en el caso del Aluminio se preconiza el baño acetoper-clórico de Jacquet (666 cc de anhídrido acético y 333 cc de ácido perclórico).

Las capas epitaxicas pueden ser de dos tipos: aquellas que dan colores por interferencia y las que utilizan de la luz polarizada (con una lámina de cuarzo intermedia en el caso de desear obtener colores). Los métodos de obtención de las capas en cualquiera de los dos métodos pueden ser: químicos, electrolíticos o térmicos.

a) Métodos por Interferencia

La película que se desarrolla sobre el metal es epitaxica es decir, su espesor está determinado por la orientación cristalina del metal subyacente o por su composición química. La coloración se debe a las interferencias formadas entre los rayos reflejados en la superficie externa de la capa y otra reflejada en la interface capa-metal. El color aparece por una diferencia de marcha óptica igual a ne , donde n es el índice de refracción de la capa transparente y e es su espesor, variable según la composición local y orientación del cristal. En todo lo dicho se supone que n es constante y que la variable es e . El espesor de las capas epitaxicas utilizadas para dar colores por interferencia, siempre es menor que 1 micrón, lo que hace algo crítico el método para obtenerlas, pero ello es ampliamente compensado por la cantidad de detalles estructurales que pueden brindar.

b) Métodos por Polarización

En el caso de los metales isótropos, se puede utilizar la luz polarizada si se recubre el metal de una capa de óxido, sulfuro u otro compuesto, por un procedimiento análogo al explicado en el caso de las capas epitaxicas delgadas. Si la capa superpuesta es fuertemente absorbente y anisotrópica se observarán defectos de polarización análogos a los observados con un metal anisotrópico como el Uranio o el Zn, por ejemplo. Si, por el contrario, la película es transparente y birrefringente se podrá actuar sobre su espesor para modificar la importancia del grado de elipicidad de la luz polarizada reflejada y aumentar el contraste entre los cristales diferentemente orientados del metal subyacente.-

La birrefragerancia de una película transparente puede ser debida a su estructura cristalina anisótropa o a la existencia de microporos, cuyas formas y dimensiones determinan una birrefragerancia llamada "de forma".

En este caso el espesor de las capas es siempre mayor de 10 micrones y por consiguiente, su obtención es menos crítica que la formación de capas delgadas. Sin embargo la sensibilidad es mucho menor, no permitiendo por ejemplo, apreciar diferencias locales de composición.

Las figuras 25 y 26 corresponden a capas epitaxiales delgadas y gruesas respectivamente, en Cobre y Aluminio.

Para convertir en colores las gamas del gris obtenidas por polarización, es suficiente intercalar una lámina de cuarzo tallada paralelamente al eje óptico y de espesor tal que la diferencia de marcha entre los rayos ordinario y extraordinario, sea igual a un largo de onda situado en medio del espectro visible, es decir la luz verde.

2.- MÉTODOS DE GRABADO

Con la ayuda de ciertos reactivos utilizados por vía química o electrolítica, se forma sobre la superficie de los cristales figuras de corrosión muy pequeñas que graban el cristal en forma diferente según su orientación cristalina. Observado con luz incidente entre nicols cruzados, la superficie policristalina aparece con distintos tintes según la orientación del cristal. Se trata en este caso de una polarización que depende del microperfil de la superficie, que varía de grano a grano. Tal es así que Jacquet ha obtenido polarización en réplicas nitrocelulósicas, toda vez que éstas repiten fielmente el microperfil de la superficie.-

El interés de este método radica en que es aplicable a todos los metales isótropos o anisótropos, a condición de que se pueda encontrar un reactivo que forme un número muy grande de figuras de corrosión. Otra solución más general es el "grabado electrolítico" obtenido en el mismo baño de pulido electrolítico cortocircuitando el ánodo y el cátodo al final del pulido. La disimetría existente en la composición del baño en las vecindades del ánodo y el cátodo, es suficiente para crear una corriente de algunos miliamperes que provocan el grabado del ánodo, Jacquet lo ha aplicado por primera vez en el Cobre.-

3.- FIGURAS DE CORROSION

El método de las figuras de corrosión constituye un serio esfuerzo para revelar el estado estructural del material, así como un aporte importante a la metalografía de orientación. Esencialmente consis

te en sumergir una muestra pulida electrolíticamente en un reactivo adecuado, el que en vez de un ataque generalizado sobre cada uno de los granos, o el borde de los mismos, desarrolla un ataque localizado en determinadas zonas de cada uno de ellos. La forma geométrica de las figuras de corrosión que se forman, guarda estrecha relación con la orientación cristalina del grano.-

El origen de la formación de las figuras de corrosión está estrechamente relacionado con la existencia de dislocaciones, hecho puntualizado por Cahn en 1949. Los métodos de las figuras de corrosión están ampliamente difundidos en la decoración de cristales, toda vez que este método ha dado excelentes resultados en la determinación de este tipo de imperfecciones.-

Veremos brevemente los métodos de figuras de corrosión desarrollados en el Aluminio y el aporte dado a la micrografía de orientación. Los trabajos de Wyon y Lacombe, han demostrado que las figuras de corrosión producidas por inmersión de la muestra en el reactivo de agua regia fluorada^{se} deben a la existencia de asociaciones, impurezas, dislocaciones, en la que el átomo responsable es el de Fe. Luego en las zonas donde los átomos de Fe forman atmósferas condensadas alrededor de las imperfecciones cristalinas, el reactivo produce una disolución selectiva según los planos 100 de la red, por lo que las figuras resultantes serán secciones de cubos. La Fig. 27 indica esquemáticamente la forma posible de las figuras de corrosión observables en el microscopio.

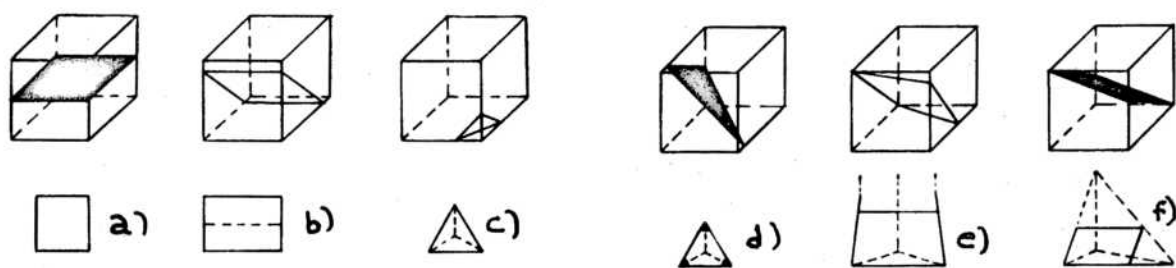


Fig.27: Formación de figuras de corrosión simples por intersección de planos seccionantes (rayados) con el cubo de la red, y forma de las figuras observadas bajo el microscopio. Las líneas de punto indican las aristas inferiores del cubo. a) dos ejes en el plano seccionante tipo (001).

b) un eje en el plano seccionante tipo (011). c) Ningún eje en el plano seccionante, tipo (111). d, e y f) formación de figuras de corrosión observables en el microscopio. Las líneas cortadas indican el triángulo ideal, las líneas de puntos las aristas inferiores del cubo. d) tipo (111) truncado, e) tipo "casi" (011) truncado, f) tipo rómbico-truncado (112).-

Las aplicaciones de las figuras de corrosión en la Metalografía de orientación son evidentes, darán un panorama de la orientación cristalina de la muestra y de la existencia o no de texturas, ya sea de deformación o de recristalización. Es ampliamente conocido que al laminar el Aluminio, los planos (100) se colocarán paralelamente al plano de laminación. La recristalización posterior puede conservar ese motivo, dando lugar a la estructura "en dado" fuertemente anisotrópica en lo que respecta a las propiedades mecánicas. Al realizar un ataque de figuras de corrosión, aparecerán en los granos, que guardan entre sí diferencias de orientación muy pequeñas, figuras de corrosión cuadradas toda vez que el reactivo ha corroído paralelamente a la familia de planos 100 Fig. 28 -

4.- Aplicación conjunta de las figuras de corrosión y las capas epitáxicas.

La aplicación conjunta de las figuras de corrosión y las capas epitáxicas, constituye un excelente complemento para dar, ya sea una mayor visión del estado de orientación del metal (por ejemplo en el caso de las estructuras "en dado", en la que los granos presentarán una coloración muy parecida y las figuras poseerán prácticamente la misma forma) o la relación existente entre las dislocaciones (revelables por las figuras de corrosión) y las segregaciones presentes detectables por las capas epitáxicas.

5.- Metalografía de Orientación: Resumen Bibliográfico y Aplicaciones a diferentes metales y aleaciones.-

a) Material general de consulta:

P.LACOMBE y M.MOUFLARD: Les applications de la micrographie en couleurs par formation de pellicules minces épitaxiques a teintes d'interference a l'etude de l'aluminium, du fer et du cuivre: Metaux et Corrosion No. 340, Dic. 1953.-

J.HERENGUEL: Determination micrographique de la grosseur des grains de L'aluminium et de ses alliages: Revue de L'Aluminium, 29 (189), Junio 1952, 221-229.-

G.WYON et P.LACOMBE: Les applications des figures de corrosion: Congres International de L'Aluminium 1954, Tomo I, 289.-

TUCKER y MURPHY: J.Inst. of Metals 81, (1952-53) 235.-

b) Capas epitáxicas delgadas que dan colores de interferencia observadas bajo luz natural (normal u oblicua)

Obtenidos por vía:

1) QUIMICA: Inmersión en un reactivo

-Capas de óxido sobre aleaciones de Aluminio por 4% $\text{MnO}_4\text{K} + 2\% \text{CO}_3\text{Na}$ (Mme. C. Buckle, Mle. C. Changarnie et J. Calvet. Comptes Rendus, 235 (1952), 1040.-

-Capas de sulfuro sobre el Cu por solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (P. Jacquet: Sur un nouveau réactif micrographique du cuivre. Rev. de Métallurgie, 42, 1945, 133.-

-Capa de óxido sobre el Fe y los aceros por solución de bicromato de Sodio, de Nitrato y Sodio (L. Beaujard, Comptes Rendus, 233 (1951), 653. Rev. Metallurgie 49, 1951, 531.-

Beaujard preconiza en este caso tres tipos de reactivos cuyas composiciones son las siguientes:

- | | | |
|----|----------------------|------|
| 1) | Soda..... | 45 g |
| | Agua..... | 55 g |
| | Bicromato de sodio.. | 10 g |
| 2) | Soda..... | 40 g |
| | Agua..... | 60 g |
| | Nitrato de sodio.... | 15 g |
| 3) | Soda..... | 35 g |
| | Agua..... | 50 g |
| | Nitrato de sodio.... | 15 g |

En los tres casos la Temperatura de operación es 100°C.-

También puede utilizarse una solución saturada hirviente de bicromato de Potasio.

-Capa coloreada sobre aleaciones Ni-Cr 80/20 por $\text{HF} + \text{HCl} + \text{Alcohol}$ (Buckle et J. Poulignier. Comptes Rendus 233, 1951, 869. Rev. de Métallurgie 48, 1951, 957.-

-Capa coloreada sobre el Zn por Bicromato de Potasio (A. Portevin et Bastien: Reactifs d'attaque metallographiques. Dunod, Paris, 1937.-

-Capa coloreada sobre Austenita (aceros con 12% Mn) por ácido pícrico (cita anterior).-

-Capa de OCu en aleaciones de Al con altos porcentajes de Cobre por inmersión en solución al 1% de NaOH a 70° (M. Leoni; Alluminio 1957, 26(1), 5.-

-Capa de óxido sobre el Uranio y sus aleaciones por inmersión en solución saturada de Nitrato de Sodio (Monti y Bloch: Metaux et Corrosion, No. 375 (1956) 444.-

Se realiza a partir de una superficie pulida electrolíticamente y consiste en sumergir la muestra en una solución hirviente de soda saturada durante 4-5'.

2.- ELECTROQUIMICA, Deposición anódica

-Oxidación anódica del Aluminio y sus aleaciones (P. Lacombe et Beaujard: Metaux et Corrosion N° 340, 1953).-

El método consiste en la formación por oxidación anódica, de una película anhidra de Al_2O_3 en una superficie pulida electrolíticamente en el reactivo aceto perclórico de Jacquet, con el cual se obtienen los mejores resultados. La oxidación se realiza en una solución de SO_4H_2 al 5-10% con una densidad de corriente de $1,5 A/dm^2$. Fijando el voltaje en 30 V el tiempo es del mismo orden (30 a 60" según el estado superficial y estructural de la muestra).- El espesor de las capas epitaxicas a obtener para ^{que} la interferencia ocurra, es del orden de 2500 Å por lo que es necesario tener cierto cuidado en la operación. Sin embargo, el hecho de que los tiempos sean aditivos hace que una vez puesto el método a punto, sea relativamente fácil lograr el máximo contraste. En este caso la utilización de la luz oblicua mejora notablemente la formación de colores de interferencia.-

-Oxidación anódica del Zinc (K.Huber Helv.Chim.Acta 28, 1945, 1416).-

-Sulfuración anódica del Cobre y sus aleaciones por medio del hiposulfito de Sodio (P.Jacquet: Comptes Rendus 228, 1949,1027).-

En este caso nuestras experiencias indican que es posible utilizar el tampón para realizar el pulido y luego la oxidación anódica in situ. La composición utilizada fué: Hiposulfito de sodio: 7 g., H_2O - 100 cc y el Voltaje 2 a 3 V, durante 1 minuto.-

-Desplazamiento electrolítico: ataque del duraluminio por el reactivo de Keller (Lacombe y Mouflard: Métaux et Corrosion N°340 1953).- En el caso del duraluminio es posible obtener colores de interferencia por inmersión de la muestra pulida en el reactivo de Keller: HF: 1 cc. HCl: 1,5 cc, H_2O 95 cc, HNO_3 2,5 cc, cargado de iones cobre por ataques anteriores. El ataque dura algunos segundos durante los cuales hay una redeposición de cobre metálico por desplazamiento electrolítico. Sin embargo en este caso los films coloreados obtenidos son muy frágiles y su fisuración puede dar lugar a errores.-

-Oxidación electrolítica del Uranio y sus aleaciones (A.Robillard, R.Boucher y P. Lacombe: Métaux et corrosion N° 375, 1956,433).

3.- TERMICA

-Oxidación por el oxígeno o el aire caliente (Cu, Fe, U etc.) (Bennard y J. Bardolle: Comptes Rendus 1952,234,2200).-

-Oxidación en caliente combinada o superpuesta a una oxidación anódica. Caso del aluminio y sus aleaciones.-

Empleo de la luz polarizada en el caso de films transparentes demasiado espesos para dar colores de interferencia pero que poseen:

A.- Una birrefringencia de naturaleza cristalográfica

-ZnO sobre Zn (Capdecombe y Schob: Metaux et Corrosion, 28,1943, 173.-

-Cd(OH)₂ sobre Cd(misma cita)

B.- Una birrefringencia "de forma"

-Oxidos anódicos espesos sobre Aluminio (Lacombe et Mouflard N° 340, 1953).

En este caso las condiciones de oxidación son las mismas que en el caso de las capas epitáxicas delgadas, salvo en lo que se refiere al tiempo que oscila entre los 20 y 45'.-

-Sulfuración de cobre y sus aleaciones: análogo a la obtención de capas epitáxicas delgadas salvo que el tiempo es mayor.-

-Latones Alfa: se utiliza el siguiente reactivo:
CrO₃: 40 g; NH₄Cl: 7,5 g; NO₃H (conc.): 50 cc; SO₄H₂ (conc.): 50 cc; H₂O: hasta 1000 cc (P.Lombardi: Metal. Ital. 1957, 12(3) 181.-

-Latones Alfa + Beta: Fe Cl₃: 5-10 g; HCl: 10-25 cc; H₂O: 100 cc (misma cita anterior).-

Métodos por "grabado", sea químico o electrolítico y observados en luz polarizada

-Aluminio sumergido en: NO₃H: 48°/o, HF: 2°/o, H₂O: 50°/o, tiempo: alrededor de 1-2 minutos.-

-Cobre grabado por ataque en cortocircuito al fin del pulido electrolítico en PO₄H₃ (P.Jacquet: Rev. de Metallurgie 42, 1945, 133).-

-Uranio grabado electrolíticamente luego de pulido en el mismo baño (Pruna Lehr y Chaudron: Rev.de Met. 51, 1954, 591).-

Figuras de corrosión.-

Ya se ha dicho que las figuras de corrosión corresponden a la existencia de asociaciones, impurezas - dislocaciones. A continuación transcribimos los reactivos más comunes de decoración de dislocaciones por medio de figuras de corrosión. Dicha tabla corresponde al Metal Progress de Mayo de 1959. En cada técnica daremos la cita correspondiente.-

-Aluminio (99,99%/o)

45%/o NO_3H (que posee 3%/o HF)

25%/o HCl

30%/o etílico

(Congress International de L'Aluminium 1954, Tomo I, 289)

Más recientemente, Wyon, Marchin y Lacombe detallan los trabajos sobre puestas a punto de reactivos que producen ya sea microfiguras o figuras geométricas en función de la composición del baño y de la adición de diferentes cationes. (Wyon, Marchin y Lacombe: Memoires Cientifiques de la Revue de Metallurgie 56, N° 6 1959, 549-566).-

-Aluminio impuro

HF diluido: Luego de decorado en vacío a 600°F

(Direct Observations of the arrangements and motion of dislocations in Aluminium" P.B.Hirsch y colaboradores Philosophical Magazine Vol.1, N° 7, julio 1956, 677-684.-

-Antimonio

1 parte de HF, 1 parte de superoxol, 4 partes de H_2O ;
t: 1 seg.

"Dislocations etch pits in Antimony" J.N.Hobstetter, J.H.Wernick, Journal of Appl.Phys. 29, 1958, 1013.-

-Bismuto

1%/o I_2 en metanol, 15 seg.

-Latones

0,2%/o SO_4Na_2 , 60 seg. La densidad de corriente es de 0,6 A/pulg² Es necesario remover el film que se forma con HCl.-

(The presence of preferred Micro-domains of attack in a copper-Zn polycrystalline solid solution very slightly deformed by tension" P.A.Jacquet, Comptes Rendus Vol.237, N° 20, 1953, 1248-1250).

-Columbio (Niobio)

10 cc H_2O , 10 cc H_2SO_4 , 10 cc HF, algunas gotas de Spuper-oxol

("Observations on etch pits and subboundaries in Columbianum" A.B.Michael y F.J. Hueguel, Acta Metalúrgica Vol.5 1957, 339-341).-

-Cobre(impuro)

60°/o PO_4H_3 en agua, 10 seg. (ataque electrolítico) Decorado por recocado a 930° F por varias horas antes del ataque.

(Partial polygonization in impure Cu crystals" F.W.Joung and N. Cambrera Journal of Appl.Phys. Vol. 28, 1957, 3390797).-

-Cobre (puro)

4 partes sat Fe Cl_3 en solución, 4 partes de HCl ,
1 parte de ácido acético más unas gotas de Br_2 . Lavar en NH_4OH

(Dislocations etch pits and polygonization in High purity Copper". L.C. Lowell y J.H. Wernick. Journal of Apply Phys. April 1959).

Germanio

8 g $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 12 g KOH ; 100 cc H_2O ; t: 2 a 5 min, Pulido hasta papel 600.-

("Some defects in Crystals Grown from the Melt.I.Defects caused by thermal stresses" by E. Billig. Royal Society, Proceedings, Vol.235, Ser.A Apr.10, 1956, p.37 to 55).-

-Hierro (99,96°/o)

4°/o ácido metanitrobenzol-sulfúrico en etanol; t: prolongado. Lavar en etanol. Resultados regulares.-

("Persistence of Networks of impurities an imperfections in a pure iron after various heat treatments" by Pierre Coulomb, Comptes Rendus, Vol.245 Aug.12, 1957, p. 799 to 802).-

-Hierro

Paso 1: 1°/o HNO_3 en etanol. t: 1 min.

Paso 2: Enjuagar en metanol

Paso 3: 0,5°/o ácido pícrico en metanol, t: 5 min.

Cuidado. Reactivo inestable. Pits aparecen solamente en probetas enfriadas lentamente desde 1400 hasta 1550° F.

("Observations of dislocation sites in iron" by F.W.C. Boswell. Metal Progress, Vol. 72, Dec. 1957, p.92 y 93).

-Hierro

Reactivo de Fry. t: 10 seg.

Superficie pulida químicamente.

(Etching reagents for the microscopic examination of iron and steel". Metals Handbook, 1948, p.396).-

-Hierro: 99,99%/o

Solución A-2 Disa Electropol. Ataque electrolítico.
Observación con microscopio electrónico.

(idem anterior)

Hierro

2°/o Nital conteniendo 2°/o picral saturado. t: 15 min.

("Investigation of pure iron and soft steel with the electron microscope" by F. Van Wijk and J.A.B. Van Kijck. Acta Metalúrgica. Vol.4, 1956, p.657 a 659).-

Hierro

Picral saturado. t: 4 min.
Recocer a 1750°F para destacar dislocaciones.

-Hierro-silicio

133 ml ácido acético, 25 g CrO_3 , 7 ml H_2O . t: 5 a 20 min.
ataque electrolítico
C.D. = 0.18 amp. por pulgada cuadrada. Destacar con 0.004
°/o carbón a 1420°F o más en atmósfera de acetileno de baja presión (63 a 66°F)

("A study of (112) edge dislocations in bent silicon-iron single crystals" por W.R. Hibbard, Jr., C.G. Dunn, Acta Metalúrgica, Vol.4, 1956, p. 305 a 306; "Electropolishing of steel in Chrome-Acetic Acid electrolyte" by E.C. Morris, Metall Progress, Vol.56, Nov. 1949, p.696 a 699).-

-Nikel-Manganeso

100 cc H_3PO_4 ; 100 etanol; t: 2 min.
ataque electrolítico.
C.D = 13 amp. por pulg. cuadrada. Cátodo de cobre (105°F)

("Electron microscopic study on the structure of mosaic boundaries in Ni-Mn single crystal" by Tadami Taoka and Shoichiro Aoyagi. Physical Society of Japan Journal, Vol.II, N° 5, May 1956, p.522 a 527).-

-Silicio

1 parte HF; 3 partes HNO_3 , 12 partes de ácido acético
t: 15 min. o más. Superficie pulida químicamente.

("Copper precipitation on Dislocations in Silica" by W.C.Dash. Journal of Applied Physics, Vol.27, 1956, p.193 a 1195).-

-Silicio

4 partes HF, 2 partes HNO_3 , 4 partes de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en dilución al 3% o.-

Pulida mecánicamente hasta papel 600.-

(Paper by J.W.Faust, Jr., Abstract N° 90, Electrochemical Society Bulletin May 1955).-

-Silicio

3 partes de HF, 5 partes HNO_3 , 3 partes de ácido acético, 1.5-2 partes de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ al 3% acuoso. t: 2 min.

Pulido hasta papel 600. Use agua destilada. Utensillos y espécimen deben estar secos.

("Dislocation etch pits in Silicon Crystals" by F.L. Vogel, Jr. and Clarence Lovell. Journal of Applied Physics. Vol. 27, Dec.1956, p.1413 a 1415).-

-Silicio

160 cc HF, 80 cc HNO_3 , 160 cc H_2O conteniendo 8 g AgNO_3 . Pulida mecánicamente hasta papel 600.-

("Preferential etch for use in optical determination of germanium crystal orientation" by R.H.Wynne and Colman Goldberg. Journal of Metals, Vol.5 marzo 1953; Transactions of American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. Vol. 197, 1953, p.436).

-Tantalio

5 partes H_2SO_4 , 2 partes HNO_3 , 2 partes HF
Destacar dislocaciones por oxidación en aire durante 30 min. a 1400°F. Desgasar en vacío 30 a 40 min. uso a 3450°F.

("Dislocation Configurations and Densities in Tantalum Crystals". by R.Bakish. Acta Metalúrgica, Vol.6, 1958, p.120 a 122).

-Telurio

3 partes HF, 5 partes HNO_3 , 6 partes ácido acético
t: 1 min.

("Dislocation etch pits in tellurium" by L.C.Lovell, J.H.Wernick and R.E.Benson. Acta Metallurgica" Vol.6, 1958, p.716).-

-Zinc

160 cc CrO_3 , 60 seg.; 50 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 500 cc H_2O , 1 min. Agitar suavemente. Film marrón amarillento puede ser removido introduciendo en 160 g CrO_3 en 500 cc H_2O . Decorar el espécimen con 0,1 at % Cd. Recocer a 570-750°F. Envejecer 1 semana a temperatura ambiente

("Etch pits and Dislocations in Zinc Monocrystals" by J.J.Gilman, Journal of Metals, Vol.8, 1958, p.998.-

XI - EMPLEO DEL MICROSCOPIO DE LUZ POLARIZADA

Se tratarán acá las aplicaciones del microscopio de luz polarizada. Para los conceptos básicos de polarización se remite a la bibliografía general sobre el tema y al libro de Conn y Bradshaw "Polarized Light in Metalography".-

Las aplicaciones comprenden: Observación de superficies metálicas, observación de fases y observación de inclusiones.-

1.- EXAMEN DE SUPERFICIES METALICAS

Las superficies metálicas pueden ser divididas en: ópticamente isotrópica y ópticamente anisotrópicas.-

Si una superficie ópticamente isotrópica es iluminada con luz polarizada plana con incidencia normal, la luz se refleja sin cambio ninguno y puede ser extinguida completamente rotando el analizador. Sin embargo, si la luz no incide normalmente como en el caso del microscopio metalográfico la luz reflejada está polarizada elípticamente aumentando la elipicidad con la apertura numérica del objetivo. De este modo no es posible obtener completa extinción con polarizador y analizador cruzados.

Si la superficie es ópticamente anisótropa la luz polarizada plana que incide normalmente sobre dicha superficie puede ser resuelta en dos componentes polarizadas en planos paralelos o perpendiculares a ciertas direcciones cristalográficas y las fases e intensidades de estos dos componentes pueden variar de magnitud.- Esta diferencia de fase convierte la luz polarizada plana en elíptica y un relativo cambio de intensidad rota el plano de polarización.- El efecto neto es que una componente es producida con su plano de polarización perpendicular al de la luz incidente, transmitida a través del segundo nicol.-

La intensidad de esta luz transmitida depende del ángulo entre el eje de simetría de la superficie y el plano de polarización de la luz incidente.-

Si el espécimen es rotado alrededor de un eje normal a la superficie, un material anisótropo mostrará cuatro posiciones de brillo mínimo y cuatro posiciones de brillo máximo entre ellas.

La cantidad de elipicidad o rotación del plano es algunas veces pequeña, resultando esto en pequeñas variaciones de brillo durante la rotación del espécimen.-

Para que el efecto sea más marcado se recurre a dos artificios:

a) Se coloca una lámina de tinta sensible entre el polarizador y el analizador.-

b) Se coloca un diafragma apropiado para reducir los efectos causados por la incidencia oblicua, que es ubicado al frente del diafragma iris en el tren iluminador.-

2.- Preparación de Especímenes:

Varios autores han hecho notar la necesidad de un buen pulido, libre de rayaduras, cuando se examinan superficies bajo luz polarizada, debido a que cualquier raya que haya quedado es indebidamente magnificada con nicoles cruzados.-

Si la estructura contiene una o más fases es preferible que todas ellas sean perfectamente planas, de otro modo el material de pulido puede quedar atrapado en los bordes de estas fases y de destruir la verdadera estructura vista bajo la luz polarizada.-

H.L.Walker (1) usando condiciones de pulido que conducían a la formación de un film deformado, observó que el contraste de grano aumentaba con tiempos crecientes de pulido para los metales estudiados por él y que las propiedades anisotrópicas variaban inversamente con la reflectividad del metal.- Sin embargo, Ferryman y Lack (2) encontraron que superficies pulidas electrolíticamente daban mayor contraste de grano bajo luz polarizada que las pulidas mecánicamente.- Esto puede ser de bido a que las superficies pulidas electrolíticamente están perfectamente libres de rayas o a que se forma una película óptica anisotrópica durante el pulido electrolítico.-

3.- Aplicaciones

a) Estructuras:

De lo visto anteriormente se deduce que cuando se observa un metal policristalino ópticamente anisótropo entre nicoles cruzados la intensidad de la luz reflejada por cada grano dependerá de su orientación y se obtendrá un contraste entre granos desigualmente orienta dos.- Fig. 29.

En vista que los metales cúbicos no reaccionan a la luz polarizada en incidencia normal, mientras que los anisótropos si lo hacen parece ser que la anisotropía óptica de los metales es debida a los metales mismos.- Sin otra evidencia sin embargo, no es posible ignorar la posibilidad de que el carácter anisotrópico de la superficie sea debido a un óxido o film similar que se forma durante la preparación de la superficie.-

Aunque la mayoría de los metales anisotrópicos examinados han reaccionado a la luz polarizada, ha habido dudas respecto al titanio y a una solución sólida de berilio en zirconio.- Posiblemente la falla en detectar la anisotropía óptica en esos casos se deba a mala preparación de los especímenes.-

Muchos autores han sostenido que la luz polarizada revela la estructura granular de aceros perlíticos y martensíticos, aunque las causas parecen ser debidas a un fenómeno diferente a la anisotropía óptica y que se verá luego.-

Cuando se examinan especímenes con luz polarizada, debe recordarse que la estructura completa no aparece en una sola posición de la platina. Por lo tanto debe rotarse ésta cuando se desean observar las características en toda la superficie de la probeta. Esta técnica es muy útil cuando se desea revelar la estructura de un metal del cual no se conoce reactivo de ataque.-

b) Metales Isótropos:

Los metales ópticamente isótropos, inertes a la luz polarizada, pueden ser transformados en reactivos mediante el "ataque profundo" ("deep etching"), por microfiguras de corrosión y la deposición de películas sobre la superficie.- Veremos el por qué del efecto polarizador.-

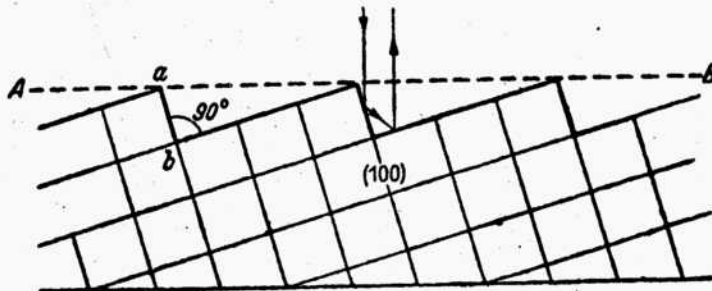


Fig. 30

La razón de este comportamiento se puede explicar mediante la ayuda de la Fig. 30.- Los reactivos empleados atacan solamente determinados planos cristalográficos (en este caso el (100)).- Como el ángulo ABC es de 90° , la luz incidente normalmente sobre AB retorna paralela a su dirección original, sufriendo dos reflexiones oblicuas.- Estas producen polarización oblicua que impiden completa extinción con nicoles cruzados.- Esto sólo ocurrirá cuando los planos (100) sean normales a los rayos incidentes.-

Esta sería la causa por la cual se revelarían los granos de perlita y martensita en aceros luego de ataque.-

El otro método consiste en depositar una película de material anisótropo en epitaxia.-

La causa por la cual estas películas polarizan la luz, parece residir en su topografía que presenta estriaciones.- Estas se comportarían de modo similar al ejemplo visto de las estructuras perlíticas.

Se pudo demostrar esta teoría depositando una película de plata por evaporación, sobre un film de alúmina que presentaba polarización.- Luego del plateado se seguía observando anisotropía óptica y siendo como es, la plata isótropa, la causa de su actividad óptica debió ser la copia en el perfil de la superficie reflectante.-

c) Detección de Orientación Preferencial:

Se mencionó antes que con la luz polarizada, la intensidad del haz reflejado y transmitido a través del analizador es característica de la orientación cristalográfica.- Esto provee un medio para detectar orientación preferencial porque si hay grupos de granos que poseen una determinada orientación, el brillo o color de estos granos será similar.-

d) Recubrimientos metálicos y de Oxidos:

El uso de luz polarizada para el examen de capas de óxidos protectores, han sido descriptos por Foster y Wilson ⁽³⁾. Estos óxidos poseen generalmente entre 0,00005 y 0,0001" de espesor y para determinar su espesor, continuidad y otras características es mejor el examen en secciones transversales.-

Estas capas de óxido, sin embargo, reflejan poco la luz y en consecuencia bajo condiciones de iluminación normal, aparecen como bandas estrechas vecinas, de difícil observación.- Cuando se emplea luz polarizada aparecen como bandas coloreadas en una matriz oscura y las medidas de espesor pueden realizarse con facilidad.-

Por otro lado, las protecciones anódicas hechas con diferentes electrolitos tienen desiguales características ópticas y es posible reconocer el electrolito usado mediante un examen con luz polarizada.- Algunas veces, las superficies anodizadas reciben un acabado de pintura y en condiciones de examen normal no es posible diferenciar ambos recubrimientos.- El empleo de luz polarizada puede solucionar el problema.-

Con respecto al estudio de los recubrimientos metálicos se han realizado pocos trabajos.- Schafmeister y Moll⁽⁴⁾ han estudiado capas electrodepositadas de estaño, zinc y cadmio sobre acero dulce y encontraron que el empleo de luz polarizada no ofrece ventajas sobre la iluminación normal, pero sin embargo mencionan que cuando se examinan galvanizados con nicoles cruzados, la capa de zinc aparece brillante y el metal base oscuro.-

e) Deformaciones internas y Deformaciones plásticas:

Es bien sabido que si un cuerpo isótropo transparente es sometido a tensión, se transforma en anisótropo y reacciona a la luz polarizada (plasticidad).-

Esto ha llevado al intento de detectar y medir deformaciones en metales mediante el uso de luz polarizada.-

Si esto es posible o no, está aún sujeto a discusión.-

Se cita el caso de que la perlita en tensión brilla más que sin tensión, cuando se la observa luego de un ataque micrográfico, con luz polarizada, pero este mayor brillo puede deberse a una reactividad mayor hacia los productos de ataque en las zonas tensionadas.- Algunos autores (2) sostienen que la anisotropía es muy pequeña como para poder ser detectada.-

Con respecto a metales plásticamente deformados se ha comprobado que debido a que dentro de un mismo grano se encuentran áreas de orientación no uniforme, éstas se comportan de manera diferente frente a la luz polarizada y aparecerán iluminadas con diferente intensidad.- Esto se ha podido comprobar en metal monel, en bronce forforoso, en berilio y en aluminio.-

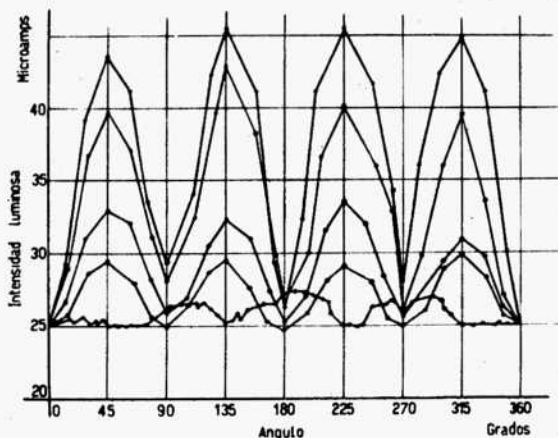


Fig. 31

Aunque hay poca información respecto a la sensibilidad del método, es interesante notar que Woodard observó efectos en especímenes comprimidos 2%.- Woodard investigó también cómo la intensidad de la luz reflejada por el espécimen y que pasa a través del analizador varía con el plano de polarización o con el espécimen, si éste es rotado.- Estos cambios fueron medidos con un fotómetro y los resultados se muestran en la Fig.31.- Debido a que un grano da su máxima intensidad cuatro veces para cada revolución completa de la platina está claro que la intensidad integrada sobre muchos granos mostrará cuatro máximas a medida que más granos se aproximan a la misma orientación.- La Fig. 31 muestra que hay un progresivo aumento de orientación preferencial a medida que aumenta la cantidad de deformación plástica.-

f) Identificación de Fases:

Hay dos métodos posibles para identificar fases en aleaciones, mediante el uso de luz polarizada.- El primero es cualitativo y consiste en el examen del espécimen bajo nicoles cruzados para observar si la fase bajo estudio alterna en brillo y oscuridad durante la rotación de la platina.- En algunos casos puede ocurrir que el cristal anisótropo esté orientado de tal manera que su intersección con la superficie pulida sea perpendicular al eje de simetría.- Cuando esto ocurre el metal aparece como isótropo.-

El segundo método es más cuantitativo y consiste en las medidas de las propiedades ópticas de la fase en estudio.- Este método está dificultado por las complicaciones en obtener una superficie pulida standard.- Esto es más complicado aún cuando se trabaja con estructuras multifásicas, pues debido a sus diferentes propiedades mecánicas no estarán sujetas a igual grado de trabajado en frío.- Para solucionar esto se ha sugerido un pulido electrolítico, pero el diferente grado de potencial de disolución de cada fase trae como consecuencia ataques preferenciales, además de la formación de films anódicos durante el pulido, lo que dificulta la obtención de resultados reproducibles.- Como última dificultad cabe notar que una fase isótropa puede aparecer como anisótropa a causa de tensiones y deformaciones internas dentro de la misma fase.-

g) Método cualitativo:

La identificación de componentes estructurales en hierro y acero por medio de luz polarizada, ha sido estudiada con algún detalle por Schafmeister y Moll (4), quienes observaron que el grafito (hexagonal), la cementita (Fe_3C rómbico), el carburo de cromo (Cr_7C_3 trigonal), el carburo de tungsteno (WC y WC_2 hexagonal), el siliciuro de hierro (FeSi_2) y la fase gamma en el sistema hierro-manganeso (hexagonal), reaccionaban a la luz polarizada.- Dayton, sin embargo, dice que el carburo de cromo no exhibe anisotropía detectable.- Ya se mencionó antes el caso de la cementita.-

Un buen ejemplo del empleo de la luz polarizada es la identificación de los componentes estructurales en las aleaciones de hierro-silicio, en las que puede haber fase gamma anisótropa y fase alfa isótropa. Por los métodos clásicos no es posible diferenciar ambas fases, lo que se obtiene empleando luz polarizada.-

Uso similar se ha hecho en aleaciones no ferrosas, por ejemplo en aleaciones de cobre-silicio, cobre-arsénico, cobre-manganeso, cobre-fósforo y en aleaciones ternarias cobre-níquel-estaño, y otras, y del que se encuentran ejemplos en la bibliografía.-

Con respecto a las aleaciones de aluminio, Foster y Wilson (3) sostienen que muchos de los constituyentes en estas aleaciones muestran colores de polarización cuando se los examina con nicols cruzados.- Cada constituyente desarrolla un color característico, que ayuda a su identificación. Un ejemplo de su uso en una aleación fundida de aluminio-cobre-silicio-hierro, es el que se condensa en la Tabla VI en la que aparecen los diferentes colores de constituyentes de la aleación con luz ordinaria y luz polarizada (según Pharagmen).-

T A B L A VI

Fase Nomenclatura de Pharagmen (5)	C O L O R E N	
	Luz Ordinaria	Luz Polarizada (rotando con nicols cruzados)
Si	Violeta oscuro; transparente	Sin cambio
Al ₂ Cu	Claro	Anaranjado; azul verdoso
Al ₂ CuMg	Oscurece en pulido	Púrpura-gris amarillento
c - AlCuMg	Claro; oscurece en pulido	Sin cambio
β - AlMg	Claro	Sin cambio
Mg ₂ Si	Claro; azul luego de pulido en húmedo	Sin cambio
Al ₇ Cu ₂ Fe	Gris	Gris oscuro-gris claro
r - AlCuMn	Gris claro	Se nota cambio
h - AlCuMgSi	Gris oscuro	Púrpura oscuro-amarillo claro
h - AlMgFeSi	Claro	Amarillo brillante-celeste
(AlCu) ₆ (MnFeCu)	Gris claro	Amarillo castaño-gris azulado
Al ₃ Fe	Gris	Algunos cambios
c - Al (MnFe)Si	Gris claro	Sin cambio
m - AlFeSi	Gris amarillento	Se nota cambio
t - AlFeSi	Gris claro	Se nota cambio
z - AlCuMgMn	Claro	Sin cambio

XII - EL EXAMEN E IDENTIFICACION DE INCLUSIONES EN METALES Y ALEACIONES

Aunque hay discusiones sobre su definición, se entiende generalmente por inclusión a las impurezas que son frecuentemente, aunque no siempre, de carácter no metálico.- Están generalmente presentes en pequeñas cantidades y son por lo tanto visibles sólo con ayuda del microscopio bajo la apariencia de pequeñas partículas.- Las inclusiones pueden ser partículas extrañas de efecto detrimento o pueden contribuir en una manera importante a las propiedades de la aleación o a los cambios de fase que puede sufrir ésta.- La distinción entre inclusiones foráneas y fases menores no es muy clara.-

Se ha prestado considerable atención a la importancia de las inclusiones en metales y aleaciones y esto ha sido causa de que los metalógrafos hayan estudiado métodos para su identificación y reconocimiento.- Siendo las inclusiones muy pequeñas, su identificación no es fácil, y muchas inclusiones son sólo visibles con los objetivos más potentes.- Se han desarrollado muchos procedimientos un tanto inciertos y complicados basados en procedimientos de ataque que dependen de las diferentes propiedades químicas de las inclusiones entre sí y del modo como ellas difieren de la matriz metálica.-

Siendo muchas inclusiones de carácter no metálicas y frecuentemente anisótropas, mientras que la matriz metálica es ópticamente isótropa, es natural que se hayan hecho intentos para identificar inclusiones por el uso de un microscopio polarizante.-

La aplicación de las técnicas de luz polarizada sin embargo, ha sido demorada por un número de factores.- Frecuentemente hay falta de información sobre la óptica física necesaria para la apreciación y aplicación de la técnica y aún más frecuentemente no se trabaja con microscopios polarizantes apropiados.- Indudablemente el examen de sustancias opacas con luz polarizada involucra muchos hechos complejos y además el equipo e implementos para luz polarizada no han sido totalmente desarrollados aún para suplir las necesidades del metalógrafo.-

Como resultado de esta situación el microscopio polarizante ha sido usado algo para la identificación de inclusiones, pero sólo de una manera simplemente empírica.-

Recientemente sin embargo ha aumentado el interés y el método sin duda encontrará aplicación en un más amplio campo.-

1.- Pleocroismo

En la mayoría de los casos el estudio de inclusiones bajo luz polarizada ha sido limitada a observar su comportamiento durante rotación del espécimen con nicols cruzados.- Este procedimiento permite el re-

conocimiento de anisotropía pero además se puede obtener mucha información útil mediante el exámen bajo luz polarizada plana incidente sin el uso del analizador.- Recordemos que cuando se usa un microscopio metalográfico común de la manera usual sin el agregado de un polarizador, el espécimen es examinado con luz parcialmente polarizada debido a que el equipo iluminador vertical, en la mayoría de los microscopios, emplea una lámina reflectora de vidrio.- El rayo de luz proveniente del tren iluminador es reflejado en una lámina de vidrio y enviado a la lente del objetivo.- Se sabe que cuando un rayo de luz es reflejado por una sustancia isótropa transparente, el rayo reflejado está parcialmente polarizado en forma plana en dirección paralela a la superficie reflectante.- De este modo en la mayoría de los microscopios metalúrgicos el exámen de rutina es llevado a cabo con luz parcialmente polarizada.- Mientras que la cantidad de polarización no es suficiente para un exámen cuidadoso, algunos de los efectos de la anisotropía pueden ser detectados sin ningún implemento especial.- Para mejorar el sistema puede insertarse un polarizador en el tren iluminador, colocado de tal manera que el plano de polarización sea paralelo a la superficie reflectante de la película de vidrio.-

Con propósitos prácticos, al examinar la superficie metálica bajo luz polarizada plana se puede obtener colocación satisfactoria del polarizador, si se observa un metal isótropo pulido a través del microscopio y el polarizador es rotado lentamente.- Se verá el campo oscurecerse e iluminarse alternativamente.- La ubicación correcta del polarizador es la de máximo brillo.- Si el microscopio posee un analizador rotable, no será necesario sacarlo para el exámen con luz polarizada plana y sólo bastará rotarlo hasta que su plano de polarización corresponda al del plano del vidrio reflector y al del polarizador.-

Ahora, cuando se examina una sustancia opaca con luz polarizada plana, ésta, con algunas importantes excepciones, reflejará una porción de luz y absorberá otra y la cantidad y longitud de onda absorbida no variará con cambios en la orientación de la sustancia con respecto al plano de polarización de la luz.- Cuando un rayo de luz es reflejado por una sustancia coloreada son absorbidas ciertas porciones del espectro. Así, examinando la mayoría de las fases de los sistemas metálicos con luz polarizada plana, no hay cambio de intensidad o color rotando la platina.- Hay sin embargo, un importante grupo de sustancias anisótropas en los cuales la absorción y el color de la luz reflejada dependen de la orientación del eje óptico del cristal de la sustancia con respecto al plano de polarización de la luz incidente.- Así, examinando un cristal de tal sustancia con luz polarizada plana y rotando la platina se observa un cambio de color.- Esta propiedad en virtud de la cual el color absorbido varía con la orientación del cristal se llama "pleocroismo por relexión".- Muchas inclusiones importantes exhiben pleocroismo y en consecuencia el exámen con luz plana polarizada sin uso del analizador es una importante etapa previa.-

2.- Geometría Superficial de las Inclusiones

Antes del estudio de la observación con luz polarizada con nicols cruzados, se verán posibles errores de interpretación que se pueden cometer con el microscopio polarizante.-

Las inclusiones pueden ser mucho más blandas o mucho más duras que la matriz metálica que la rodea.- Cuando la inclusión es más dura que la matriz y cuando se emplean las técnicas convencionales de pulido hay tendencia a que estas inclusiones aparezcan en relieve.- Cuando por el contrario, la inclusión es más blanda aparece mordida respecto a la superficie de la probeta.- Con inclusiones muy duras o muy blandas, especialmente con las primeras, debido al efecto de relieve en la periferia de las inclusiones, se producen reflexiones múltiples y cuando la luz incidente es polarizada plana, la luz reflejada es en general elípticamente polarizada.- Cuando una inclusión como ésta es examinada con nicoles cruzados, algunas porciones de la periferia aparecen brillantes y hay peligro que este efecto sea confundido y considerado como proveniente de la anisotropía de la inclusión.- Este efecto ocurrirá sin embargo en inclusiones isotropas y anisotropas.-

3.- Inclusiones Transparentes

a) Luz Ordinaria:

La luz que incide sobre una inclusión transparente será parcialmente reflejada en la interfase inclusión-aire o inclusión-aceite, pero una gran parte será transmitida a la base de la inclusión en donde sufrirá reflexión y absorción.- La luz reflejada puede sufrir múltiples reflexiones antes de alcanzar la interfase inclusión-aire de nuevo.- Si la inclusión es transparente a todas las longitudes de onda, habrá una pérdida de intensidad y la inclusión tenderá a aparecer más oscura que el metal circundante.- Si por el contrario, la inclusión es transparente sólo a una cierta longitud de onda, pueden suceder varias cosas.- La luz reflejada por la base de la inclusión y recogida por el objetivo mostrará los colores de transmisión típicas de las sustancias y esto dependerá del espesor de la inclusión, del que también dependerá la intensidad del color.- El color de la luz transmitida por la inclusión puede aparecer enmascarado por la luz reflejada directamente por la interfase inclusión-aire.- El modo como el color transmitido sea enmascarado, depende de la intensidad de la luz transmitida relativa a la intensidad de la luz directamente reflejada, la que a su vez depende del espesor de la inclusión y del ángulo de incidencia.- El color de la luz directamente reflejada puede diferir considerablemente del de la luz transmitida.- En el caso de inclusiones transparentes, que son muy finas, puede haber interferencia entre el rayo directamente reflejado y el transmitido, con formación de bandas de interferencia.- Fig. 32

b) Nicoles cruzados:

Cuando la inclusión es isótropa la luz reflejada en la interfase no cambia y es interrumpida por el analizador.- La luz transmitida y que sufre múltiples reflexiones, en general sufrirá una polarización elíptica y se podrán ver los colores de transmisión.- Por lo tanto, para inclusiones isotropas que son transparentes, el examen entre nicoles cruzados puede indicar los colores de transmisión y eliminar el color que da la luz directamente reflejado.-

Cuando las inclusiones isotropas transparentes, son aproximadamente esféricas, entre nicoles cruzados aparecen una cruz oscura y una serie de anillos concéntricos claros y oscuros que corresponden a aquellas regiones donde las reflexiones múltiples son de ángulos azimutales diferentes de 0° a 90° .- La luz oscura corresponde a las direcciones donde tienen lugar reflexiones múltiples (por ejemplo ángulos de azimut 0° y 90° y donde no se produce polarización elíptica.- Los brazos de la luz oscura corresponde a direcciones de polarización del analizador y polarizador y por lo tanto permanecen estacionarias cuando el espécimen es rotado entre nicoles cruzados.- Cuando se mantiene el espécimen fijo y se rotan el polarizador, el mismo ángulo en el mismo sentido simultáneamente, los brazos de la cruz rotarán también el mismo ángulo.- Fig. 33

Cuando la inclusión es transparente y anisótropa, los efectos de doble refracción que ocurren durante la transmisión están siempre enmascarados por la polarización elíptica producida por las reflexiones múltiples.-

4.- Inclusiones Opacas

Cuando una inclusión es opaca e isotropa, aparece oscura entre nicoles cruzados, excepto cuando la superficie es rugosa o está en relieve, en cuyo caso pueden observarse los efectos de polarización elíptica ya citado.-

Si una inclusión opaca es anisótropa será posible detectar la anisotropía con nicoles cruzados.- La luz que incide sobre la inclusión penetrará algunos planos atómicos durante la reflexión y el efecto producido dependerá en gran manera de la profundidad penetrada. Esto parece depender del tipo de cristal.- Es mucho más difícil detectar anisotropía en cristales metálicos que en cristales no metálicos.- Por ejemplo la detección de anisotropía es más fácil y los efectos son más marcados en algunos sulfuros y óxidos que en algunos carburos y fosfuros. El hecho que una fase sea conocida como de estructura cristalina anisótropa no significa necesariamente que esta anisotropía pueda ser detectada por un simple microscopio metalográfico polarizador.- En el futuro se podrá desarrollar en instrumento óptico en el cual los menores efectos de anisotropía puedan ser detectados.-

La luz polarizada plana incidente sobre una inclusión opaca y anisótropa puede ser resuelta en dos componentes, polarizados paralela y perpendicularmente a ciertas direcciones cristalográficas.- En el caso de inclusiones idiomórficas estas direcciones cristalográficas pueden relacionarse frecuentemente a la simetría externa.- Las fases e intensidades de estas componentes pueden hacerse variar en cantidades variables.- El efecto de esto durante la rotación de la inclusión a través de 360° entre nicoles cruzados será el de aparecer oscuros y brillantes cuatro veces alternativamente.- Este efecto es debido no a la rotación del plano de polarización, sino a la formación de luz polarizada elípticamente ya que la rotación del analizador en cualquier dirección desde la posición de cruzado, no oscurece la inclusión cuando ésta está en la posición brillante con nicoles cruzados.- Las posiciones oscuras corresponden a aquellas en que el plano de polarización de la luz incidente coincide con la dirección cristalográfica referida antes.- Cuando el plano de polarización de la luz incidente está en posición normal a una de estas direcciones, la luz no es reflejada y cuando está paralela a una de estas direcciones es reflejada sin resolución en las componentes.-

Cuando las inclusiones exhiben pleocroismo de reflexión las direcciones de absorción pleocroica máxima o característica corresponden a las direcciones cristalográficas referidas más arriba.- Así, cuando el plano de polarización de la luz incidente es paralelo a una de estas direcciones la absorción pleocroica será la característica de esa dirección.- Cuando la luz polarizada plana incidente no es paralela o forma ángulo recto con aquellas direcciones cristalográficas es resuelta en dos componentes, cada una de las cuales habrá sufrido la absorción pleocroica característica para esa dirección cristalográfica particular. Así, la luz transmitida por el analizador cuando la inclusión aparece brillante entre nicoles cruzados consiste en dos componentes vibrando en ángulo recto, cada una teniendo el color pleocroico característico y la luz aparecerá blanca si la fuente de luz dá luz blanca, ya que los colores absorbidos en la reflexión de un componente son reflejados en el otro componente y vice-versa.- Teniendo en cuenta esto es posible usar una pequeña rotación del analizador a cada lado de la posición cruzada como un medio muy sencillo de ensayar el pleocroismo de reflexión.-

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) H.L.WALKER, Metal Progr. 35 (1939) 562.-
- (2) PERRYMAN y LACK, Nature, Lond. 167 (1951) 479.-
- (3) FOSTER y WILSON, Proc. Amer.Sos.Test.Mater 38(2) 1938, 315.-
- (4) SCHAFMEISTER y MOLL, Arch.Eisenhüttenw, 10 (1936) 155.-

XIII - MICRODUROMETRIA

1.- INTRODUCCION - EL CONCEPTO DE LA DUREZA

En general, una definición precisa depende enteramente del método de medida con el cual se determine la escala.- Tratando de evitar ese escollo quizá la mejor definición de dureza sea la de Ashby, según el cual es "la medida de la resistencia a la deformación permanente o al daño".-

Ningún método de medida de dureza depende de una sola propiedad física, sino que involucra las características de deformación tanto plástica como elástica, de modo que el límite elástico, el módulo de elasticidad, el punto de fluencia, la tensión de rotura, la fragilidad, etc. juegan un papel importante de los resultados obtenidos.-

Es muy importante comprender que la "dureza" de un material puede cambiar apreciablemente con el tipo de ensayo empleado.- No obstante esto son muy usados debido a la facilidad de realización y al hecho de ser no destructivos.-

2.- MICRODUREZA

Debido a que el concepto de dureza por microindentación no ha sido aún comunmente aceptado, ni tampoco lo ha sido ninguna definición, es conveniente rever el desarrollo y el estado presente de ensayos de dureza con cargas livianas y decir algo sobre la terminología.-

Los ensayos de dureza por penetración son conocidos desde hace más de una centuria y hoy abarcan un amplio rango de cargas y técnicas.- Sin embargo, los ensayos de dureza con cargas livianas, aunque practicados desde hace algunos años, se ha pensado que dan resultados no suficientemente exactos y su desarrollo ha sido muy lento.- Esta falta de

exactitud fué primeramente atribuida a una inadecuada precisión mecánica en los aparatos usados y se hicieron intentos para remediar esto diseñando máquinas especiales.-

Desde 1940 en adelante, expresiones derivadas del término genérico de "microdureza" aparecen frecuentemente en la literatura.- En contraposición a la descripción general de "ensayo de microdureza", se encuentra el término "ensayo de dureza por microindentación" o "ensayo de dureza con cargas livianas".- Todo esto trae confusión pues generalmente no se especifica el rango de cargas bajo las cuales caen las denominaciones anteriores.-

Esta falta de uniformidad es aún más lamentable debido a que los ensayos realizados con cargas muy pequeñas presentan particularidades, como se verá más adelante, que los diferencian de los otros ensayos.- Esta región está gobernada por leyes especiales y su estudio requiere técnicas y aparatos adecuados y tiene además aplicaciones específicas.-

Aquí se tratará preferentemente este tipo de ensayo, al que Bückle designa específicamente como "microdureza" y que se definirá más adelante con precisión.-

3.- DEFINICIONES

a) Bases Experimentales:

Los resultados obtenidos con los primeros modelos de máquinas de ensayo de microdureza adaptados para usar con el microscopio metalográfico fueron considerados como de un éxito sensacional.- Fué entonces posible determinar la dureza de puntas de aguja, de inclusiones tales como carburos, etc.- En verdad, los valores de dureza no eran comparables con aquellos de microdureza obtenidos con máquinas standard pero ya en 1941 Nanemann había llegado a una fórmula que se creyó permitiría la comparación de valores de microdureza Vickers.- Esta fórmula relacionaba la carga P con el diámetro de la impresión d .-

$$P = a d^n \quad (1) \quad \text{en la que } a \text{ y } n \text{ son constantes que dependen del material.}$$

En la región de cargas livianas n tiene generalmente un valor menor que 2 en contradicción con la ley de Kick que postula un valor constante de $n = 2$ para todos los indentadores que dan impresiones geoméricamente similares una de otra.- El valor de $n = 2$ implica un valor de dureza constante (mientras que con $n \neq 2$ el valor de microdureza depende de la carga).- En general ($n < 2$) la microdureza es mayor a medida que la carga decrece.- En realidad la expresión (1) es válida sólo de un modo aproximado, pero representa el estado de conocimiento en el período 1940-1950.-

De acuerdo a este concepto todos los valores de microdureza de un material dado podrían ser definidos por medio de las constantes a y n; siendo a la dureza standard para una indentación de diámetro fijado y n una medida de la variación de dureza como función de d o de P.--

Se pensó que el valor de dureza standard así determinado era reproducible y representativo de la microdureza del material en cuestión.- Se creyó que estableciendo este valor standard, todas las dificultades habían sido superadas y se había hallado una respuesta a la inesperada divergencia de resultados que había desacreditado los ensayos de microdureza.- La literatura de los años 1945-1950 refleja vivamente el optimismo que se sintió cuando se creyeron superadas las dificultades involucradas en estos ensayos.- Se publicaron numerosas tablas que daban valores de microdureza de varios metales, aleaciones y compuestos, con el objeto de servir como referencias para la identificación de fases y otras aplicaciones.-

En esta etapa del desarrollo (1950-1955) comenzaron a aparecer graves dudas sobre lo expresado antes.- Comparaciones de los resultados de varios observadores, cada uno de los cuales creía haber encontrado el único valor verdadero de microdureza, revelaban disparidades que llegaban al 30-50% y aún hasta varios cientos por ciento.-

Esta falta de exactitud llevó a realizar un estudio sistemático de las bases fundamentales del procedimiento, pero es sólo en los años recientes que ha sido posible obtener un cuadro más claro de la situación.-

Dejando los detalles a un lado, se resumen más abajo los principales resultados que llevan a la definición de una región independiente llamada con propiedad de microdureza.- Este concepto guía la presente exposición.-

En la región de cargas livianas, cuyo límite se definirá más adelante los ensayos de dureza dejan de ser un ensayo clásico realizado en escala reducida, sino que éste se transforma en una técnica experimental especial.- En esta región es esencial una elevada precisión mecánica de los aparatos pero esto sólo no es suficiente para eliminar la divergencia de resultados.- Esta divergencia es atribuida a 3 causas principales.-

- 1) La ecuación (1) no es válida.- Los valores standard que se mencionaron antes fueron establecidos sobre la base de la ecuación (1), partiendo de medidas hechas con rangos de cargas muy diferentes.- Esto es inadmisibles.-
- 2) Algunos errores experimentales aumentan rápidamente a medida que la carga o el diámetro de la indentación decrecen.- Las principales fuentes de error en orden de importancia son:
 - a) Preparación del espécimen, en especial el pulido mecánico.
 - b) Vibración.

- c) Medida de las impresiones.
- d) Velocidad de carga.
- e) Forma de indentador.

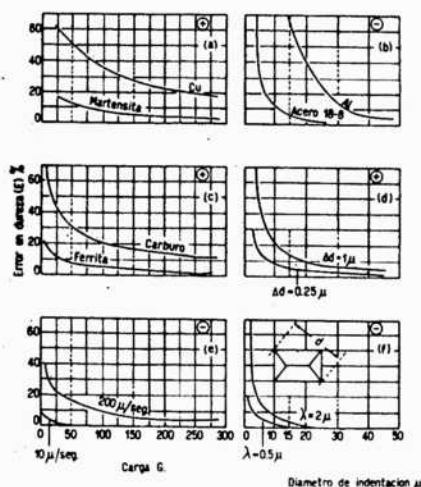


Fig. 34.- Influencia relativa de varias fuentes de error en los valores de microdureza como función del diámetro de indentación y de la carga.- La variación en dureza se muestra como un porcentaje del valor verdadero, a) pulido mecánico; b) Vibración; c) variación en el diámetro ($\Delta d = 1 \mu$) d) variación en el diámetro (Δd); e) Inercia ($m = 100 \text{ g}$; $H = 1000 \text{ Kg/mm}^2$); f) Arista (λ) del indentador (calculado).-

La Fig.34 ilustra el error % de dureza como función de la carga o del diámetro de la indentación.- Los errores son serios por debajo de los 150 gr o de los 30 μ y alcanzan un nivel inaceptable debajo de 50 g o 15 μ .-

- 3) La microestructura del espécimen ejerce una considerable influencia en las medidas de improntas muy pequeñas.- La localización extremada de las microindentaciones introduce una cierta cantidad de dispersión "natural", si los diámetros de las improntas son iguales o menores que los de los microconstituyentes (granos, fases, segregaciones, inclusiones, etc.).- En algunos casos, la influencia de estos factores puede ser decisiva.- El diámetro de los microconstituyentes es generalmente menos de 20 μ o como máximo 30 μ .-

b) Definición de Microdureza

Puede verse con claridad de lo anteriormente expuesto sobre causas de error, que los ensayos de dureza hechos con indentaciones menores de 30 μ de diámetro difieren fundamentalmente de ensayos llevados a cabo con cargas medianas que producen indentaciones mayores. Es por lo tanto imperativo hacer una distinción entre las dos regiones mencionadas antes para definir sus respectivos límites y ascribir a la primera (la de cargas muy pequeñas) un concepto independiente de dureza.- El uso del término microdureza quedará restringido a este nuevo concepto y los ensayos realizados en el rango de las cargas medianas y que no implican ninguna nueva concepción de dureza se llamarán "ensayos de dureza con cargas livianas".- El límite entre las dos regiones se encuentra aproximadamente en las cargas que producen indentaciones de 30 μ de diámetro pero evidentemente no existe un límite estricto.- El rango apropiado de cargas se extiende hasta los 100-200 g.- No se ha logrado un acuerdo oficial pero parece que 200 g sería el límite más aceptable.- Como límite superior de la región de "cargas livianas" es muy adecuado 3 Kg; este límite está caracterizado por el hecho que los valores de dureza determinados con cargas mayores no dependen de la carga aplicada.- Con esta base es posible definir tres regiones de ensayos de indentación con la pirámide de diamante Vickers:

- 1) Microdureza: las menores cargas posibles hasta un máximo de 200 g.; diámetro de indentaciones hasta 30-50 μ ; la región más característica comprende cargas de 1-50 g (5-15 μ) de diámetro de indentación).-
- 2) Durezas de carga liviana: cargas de 200 g. a 3 Kg.; diámetro de indentaciones hasta alrededor de 300 μ . La región más característica comprende cargas desde 200 g. hasta 1 Kg.
- 3) Dureza "standard": cargas superiores a 3 Kg.-

La experiencia ha demostrado que la separación de los ensayos en la región 1) y 2) permite la siguiente clasificación:

El comportamiento del ensayo de microdureza le da el carácter de un método nuevo de investigación científica.- Su ejecución demanda aparatos especialmente diseñados y un personal especialmente entrenado con un buen conocimiento de las técnicas de microscopía y metalografía.- Este ensayo elude cualquier intento de normalización.-

Cuando la región 1) ha sido excluida, el ensayo de dureza con cargas livianas se transforma en una versión refinada del ensayo de dureza clásico.- Puede llevarse a cabo, sin riesgo de errores anormales por el personal técnico ordinario y es el método de ensayo de rutina más adecuado.- Su estandarización es posible aunque aún no se ha realizado.-

Si se recuerda que las dimensiones de todos los microconstituyentes y de todas las regularidades superficiales en las aleaciones comerciales caen dentro de los límites de los tamaños de las indenta-

ciones de microdureza, se hace claro que es necesario prestar especial atención a esta región de medidas.-

Hay que reconocer que esta división en dos regiones está lejos de haber recibido reconocimiento universal.-

4.- APARATOS

En vista de las grandes diferencias entre los conceptos de "microdureza" y "ensayo con cargas livianas", es lógico y deseable distinguir también entre los dos tipos de aparatos correspondientes a las regiones 1) y 2) definidas anteriormente.- Estos son:

"Aparatos para ensayo de microdureza" adaptados para el uso con el microscopio metalúrgico y especialmente diseñados para cargas muy livianas.- Son instrumentos científicos que deben ser manejados por expertos.-

"Aparatos para ensayos con cargas livianas" diseñados para cargas medianas desde 200 g. hacia arriba.- Habiendo sido excluidas las cargas muy livianas, estos instrumentos pueden ser de construcción más robusta y pueden estar provistos de su propio microscopio de magnificación mediana.- Son aparatos de rutina de carácter menos delicado, pero son capaces de dar, aún en manos de personal no especializado, valores exactos en el rango de cargas previsto.-

Estos dos tipos de instrumentos son obtenibles comercialmente pero hay también un cierto número de máquinas cuyo rango de cargas se extiende desde unos pocos gramos hasta algunos kilogramos.- Estas deben ser clasificadas como máquinas para "cargas livianas" pues su uso con cargas muy pequeñas dará resultados aceptables sólo bajo ciertas condiciones que sólo un experto en microdureza es capaz de determinar.- Es comprensible que un instrumento usado repetidamente con cargas del orden de 1 Kg. pierda la alta precisión necesaria para realizar ensayos con cargas del orden de 1 gr.-

Es posible distinguir 3 tipos de instrumentos sobre la base del método usado para aplicar la carga:

- 1) Instrumentos cargados con resorte: la carga es aplicada por compresión de un resorte.- Ventajas: ausencia de fricción; aparatos compacto; los componentes delicados están protegidos por una caja.- Desventajas: necesidad de calibración individual; riesgo de tensiones parásitas.-
- 2) Instrumentos con carga directa: la carga es aplicada directamente en forma de pesos por medio de un mecanismo apropiado de guía.- Ventajas: depende del tipo de mecanismo de guía.-

- 3) Instrumentos con carga a palanca: la carga es transmitida con una palanca por uno o varios mecanismos.- Ventajas: facilidad de mantenimiento, calibración simple.- Desventajas: aparato voluminoso y delicado; riesgo de fricción o juego en el pivote.-

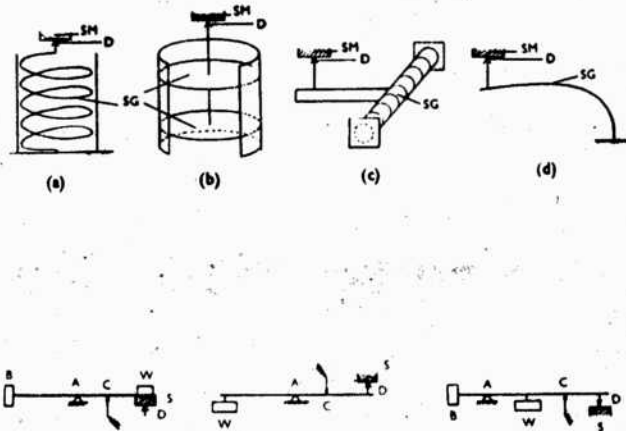


Fig. 35: Diagrama esquemático de los aparatos de ensayo que utilizan componentes elásticos: a) resorte espiral; b) resorte plano circular; c) barra de torsión; d) resorte de cinta.- SM: espécimen; D: diamante; SG: resorte.-

Y diagrama esquemático de los aparatos de ensayo que usan palanca; A: Pivote; D: diamante; B: contrapeso; W: carga; C: contacto eléctrico; S: espécimen.-

Algunos tipos especiales de aparatos se han diseñado para trabajar a altas temperaturas en atmósfera controlada, otros tipos poseen un control de aplicación de la carga automático y progresivo, o registro automático de la profundidad de indentación.- Estas ventajas sin embargo pueden traer una disminución de la exactitud en la región de cargas muy livianas.-

Los indentadores más ampliamente usados son la pirámide de Vickers y el diamante de Knoop.- Berkovich y Krushev recomiendan el uso de un diamante con la forma de pirámide de tres caras, la cual necesariamente termina en un punto agudo.- Se dice que esta forma permite el examen de materiales extremadamente duros, incluso el diamante. El diamante de Knoop es especialmente usado en el campo de los trabajos de rutina con cargas de 100-200 g. En esta región la dureza Knoop es comparable con la dureza Vickers, dentro de los límites normales de dispersión.- Sin embargo, en la región de verdadera microdureza el diámetro de Vickers da resultados más reproducibles.-

5.- TECNICAS DE MEDICIÓN: ERRORES QUE AFECTAN LOS VALORES DE DUREZA Y

LAS CURVAS LOG P/LOG d.-

Además de los factores estructurales vistos antes, existen errores involucrados en la preparación de las probetas, en la aplicación de las cargas y errores de medida que se verán en la presente sección y que afectan los valores de las durezas y las curvas log P/ log d.-

a) Preparación de los Especímenes.-

1) Pulido: En el muestreo y preparación de especímenes debe tenerse en cuenta el endurecimiento por trabajado que se produce cuando se aplican métodos mecánicos.-

El mejor método de preparación de superficies es el electrolítico, pero aquí la capa endurecida por trabajado a eliminar es mucho más profunda que la necesaria para realizar una observación micrográfica.-

2) Ataque: Deben evitarse los ataques previos a los ensayos pues o bien forman una película de compuestos que falsean las medidas de dureza o bien crean una rugosidad en la superficie que dificulta las mediciones.-

3) Montaje: Los especímenes deben montarse en posición normal al eje del indentador.- Debe evitarse que los especímenes puedan deformarse plástica o elásticamente bajo la carga.- Algunos métodos de montaje introducen posibilidades de endurecimiento por trabajado.- El empleo de resinas sintéticas que fraguan a alta temperatura debe ser evitado en el caso de especímenes delicados.-

b) Errores de la carga:

1) Causados por el indentador y control de la carga: Las cuatro caras de la pirámide de Vickers no se encuentran en un punto agudo sino que forman una arista.- La longitud de esta arista tiene importancia en las medidas.- Su longitud no debe exceder 0,5 μ .- Asimismo, las imperfecciones de las aristas de las caras no deben exceder de 0,5 μ .-

El error relativo en la carga es proporcional al error relativo en la dureza, de modo que esta fuente de error es comparativamente poco importante.- Sin embargo, el error absoluto en la carga puede llevar a errores apreciables como puede observarse en la Fig. 36 en que la curva llena muestra medidas correctas y las de puntos han sido calculadas a partir de los diámetros verdaderos pero con cargas 0,5 g y 1 g. mayores o menores que las realmente aplicadas.-

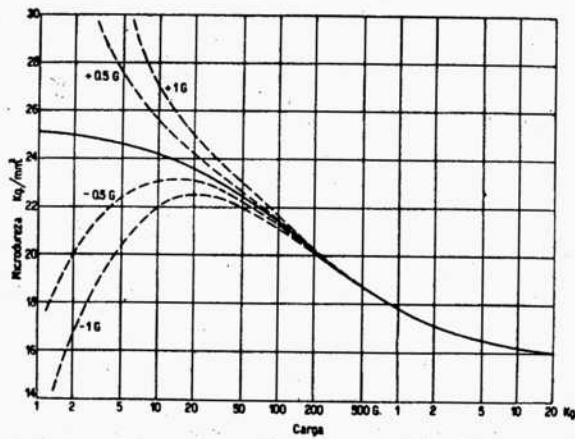


Fig.36: Efecto de los errores en la carga sobre los valores de microdureza (línea llena). Las curvas que muestran la variación (curvas de líneas interrumpidas) se han obtenido por cálculo.-

La suciedad del equipo puede llevar a cometer errores de este tipo, especialmente cuando se emplean cargas muy livianas.-

2) Velocidad de carga: La velocidad de aplicación de la carga introduce una energía cinética que tiende a producir indentaciones grandes.- En ensayos de microdureza la velocidad de penetración debe mantenerse entre 1 y 20 μ /seg., mientras que en el caso "dureza con cargas livianas" se permiten velocidades de 50-100 μ /seg.

3) Vibración: Esta causa de error es particularmente peligrosa e importante.- Es muy común y muy difícil de detectar.- Imparte energía adicional y produce improntas mayores.-

4) Tiempo de aplicación de la carga: No hay duda que el metal fluye bajo la acción de la carga, pero los resultados cuantitativos varían ampliamente.- Muy frecuentemente se recomienda un período standard de 15 o 30 seg.- En el rango de la microdureza esta estandarización no es válida pues por lo visto anteriormente, los valores de microdureza no pueden estandarizarse.- Más aún, si el tiempo de indentación es muy largo, existe el peligro del aumento del error por vibración y de pérdida de tiempo.- Un período de 3 a 5 segundos es perfectamente adecuado.-

c) Errores de medida

La Fig. 37 ilustra el efecto de la falta de exactitud en la determinación del diámetro de las improntas.- La curva llena es la misma que la de la Fig.36 y muestra los valores verdaderos.- Las curvas de

guiones han sido calculadas a partir de las cargas verdaderas pero con diámetros de indentación 0,5 y 1 μ más pequeños o más grandes.-

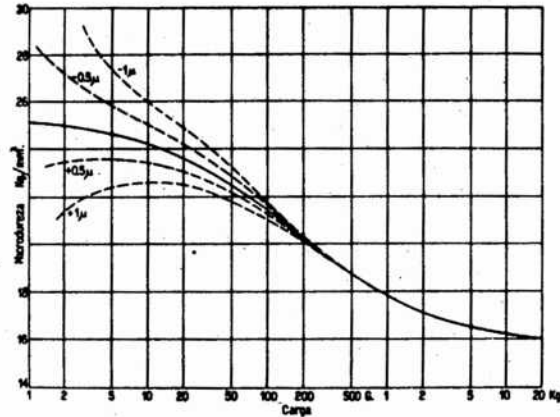


Fig. 37: Efecto de los errores en la determinación del diámetro de las improntas sobre la curva de microdureza.

La Fig. 38 ilustra sobre el porcentaje de error en la dureza debido a un error absoluto de 0,5 μ (valor muy común) en los diámetros de las improntas. El diagrama muestra claramente la necesidad de distinguir con exactitud las regiones de microdureza y de cargas livianas.-

1) Aparatos: No se tendrán en cuenta los errores debidos a malas propiedades mecánicas u ópticas de los aparatos de medida.- Los diferentes tipos de micrómetros oculares pueden dividirse en dos grupos: aquellos en los cuales la diagonal de la indentación puede ser encuadrada por las líneas del retículo y aquellos en los cuales el área de la indentación está encuadrada por líneas quebradas formando un cuadrado.- Este último tipo, con el cual es posible medir también las diagonales es el más adecuado para los estudios de microdureza.-

El método de posicionar las líneas del retículo afecta la longitud aparente medida.- El error puede llegar a sumar 0,5 a 1 μ , dependiendo del aumento y del espesor de la línea.- Este error puede evitarse por calibración personal del operador para lo cual conviene más el uso de redes de difracción que el empleo de micrómetros-objeto por su mayor precisión.-

2) Errores ópticos: Debido al límite de poder resolvente del microscopio, las medidas de las longitudes de los diámetros de las improntas son siempre menores que los valores verdaderos.-

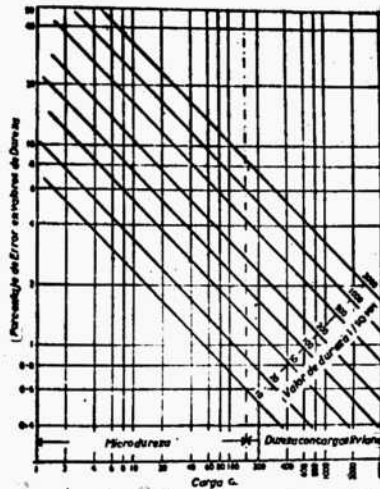


Fig.38: Error relativo en los valores de dureza como función de la carga provenientes de un error constante ($\Delta d = 0,5 \mu$) de lectura.- Los valores de dureza del material se representan en forma paramétrica.-

El uso del microscopio electrónico reduce este error en aproximadamente dos tercios, aunque a costa de un procedimiento largo y tedioso. Teóricamente la reducción aparente del diámetro de la indentación es

$$d = \lambda \frac{\cotg \alpha/2}{2 N}$$

donde λ es la longitud de onda de la luz, α es el ángulo formado por las aristas de las esquinas de la indentación y N es la apertura numérica del sistema óptico.- Este error es disminuido por el error de contraste que tiende a aumentar la imagen de la impronta

El estado de la superficie puede también afectar los resultados debido a efectos de interferencia.-

3) El elemento personal: En la práctica, el tamaño de la imagen está limitado por el límite fisiológico de contraste, que está afectado, además de los factores mencionados antes, por el brillo del campo de observación y sus alrededores, por la vista del observador y aún por el grado de fatiga o el estado de sus nervios. El error resultante puede tener signo positivo o negativo y su grado de importancia puede variar a lo largo de una jornada de trabajo o también sobre períodos más largos. Sin embargo se sabe que la suma total de todos estos errores no excede de $0,5 \mu$ si se excluyen los errores debidos a falta de experiencia o competencia.-

Se puede sacar como conclusión de esto que las medidas hechas por diferentes observadores usando instrumentos diferentes, pueden mostrar una dispersión inevitable e impredecible del orden de $0,5 \mu$ y que puede llegar a 1μ . De la Fig.38 se puede ver que esta falta de exactitud es de pequeña importancia en la región de cargas livianas pero tiene un efecto decisivo sobre los valores de microdureza.-

Sin embargo es posible el empleo de la microdureometría en aplicaciones que requieran mucha exactitud, pues se ha comprobado que un operador experimentado puede determinar diferencias en los diámetros de las indentaciones de $\pm 0,1 \mu$.-

6) APLICACIONES

a) Consideraciones generales

El objetivo clásico de los ensayos de dureza es establecer un valor numérico reproducible que exprese la "dureza práctica" del material examinado.- Este objetivo se alcanza fácilmente en la zona de macrodureza y muy frecuentemente se está tentado a creer que la única aplicación de la microdureza consiste en obtener el mismo objetivo en especímenes muy pequeños.- Sin embargo, éste no es el caso. El exámen de especímenes de pequeño tamaño es un importante campo de estudios de la microdureometría pero no tiene nada en común con los ensayos de rutina.-

La Tabla VII ilustra la aplicabilidad de las mediciones de microdureza como una consecuencia de sus características particulares.-

T A B L A VII

Consecuencias en relación con la determinación práctica de dureza	Características especiales de la microdureza.-	Consecuencia con relación a los estudios comparativos basados en las variaciones de dureza.-
Gran dispersión debido a la heterogeneidad de las aleaciones comerciales.	Las microindentaciones están muy localizadas.	La facilidad de ubicación es una ventaja ya que el objeto de la investigación es precisamente la variación de la dureza.-
El error de los valores de dureza aumenta rápidamente a medida que el diámetro de la indentación disminuye.	El error absoluto de lectura de las medidas es alto.-	No se intenta encontrar un valor absoluto de medida. El efecto del error en la lectura es eliminado por el principio de comparación.-

No se puede tener un valor de referencia.	Los valores de microdureza dependen grandemente de la carga aplicada.	El efecto de la carga no tiene importancia pues su valor permanece constante en cada serie de medidas.
La pequeñez del error relativo no ofrece ventajas ya que no tiene efecto sobre el valor absoluto de dureza.	Los errores relativos son muy pequeños.	La exactitud obtenida en el resultado está enteramente determinado por el error relativo; el hecho que éste sea pequeño ofrece una gran ventaja.-

a) Relación entre microdureza y macrodureza.-

Desde el principio se trató de obtener con la microduremetría valores de dureza de la escala usual de macrodureza mediante lecturas directas o el uso de las ecuaciones adecuadas.- Es muy importante sin embargo, estar prevenido contra las extrapolaciones pues muchos resultados son erróneos por no distinguir entre las zonas de "microdureza" y de "ensayos con cargas livianas".- Estudios recientes han permitido comprobar que:

- 1) No hay ninguna fórmula existente mediante la cual sea posible determinar un verdadero valor de macrodureza a partir de medidas hechas solamente en la región de microdureza.-
- 2) Puede obtenerse un valor aceptable de macrodureza a partir de medidas hechas en la región de "cargas livianas" por extrapolación usando las fórmulas adecuadas. Sin embargo, no siempre se obtienen buenos resultados por extrapolación.-
- 3) Si el rango de mediciones incluye ambas regiones mencionadas, sólo deben usarse para extrapolación los valores obtenidos con "cargas livianas".-

Resumiendo: en ningún caso se puede garantizar que la extrapolación dé un resultado correcto en la zona de cargas livianas y además no se puede predecir cuando se obtendrán resultados correctos.- En el rango de la microdureza, la extrapolación es inadmisibile.-

En la práctica industrial, si es necesario comprobar si ciertos tratamientos realizados con especímenes muy pequeños son correctos, un mismo observador, usando el mismo aparato y en idénticas con

diciones experimentales puede obtener valores comparables unos con otros con gran exactitud.-

Es además posible dibujar una especie de curva de calibración entre estos valores y valores de macrodureza.- Para ello se preparan una serie de especímenes de la misma aleación pero suficientemente grandes como para poder hacer medidas de macrodureza.- Se someten a los diferentes tratamientos correspondientes a las operaciones de manufactura y en cada espécimen se realizan ensayos de macrodureza y de microdureza.- En los resultados obtenidos se puede trazar curvas de calibración como la de la Fig.39 en la cual no aparecen los valores de micro

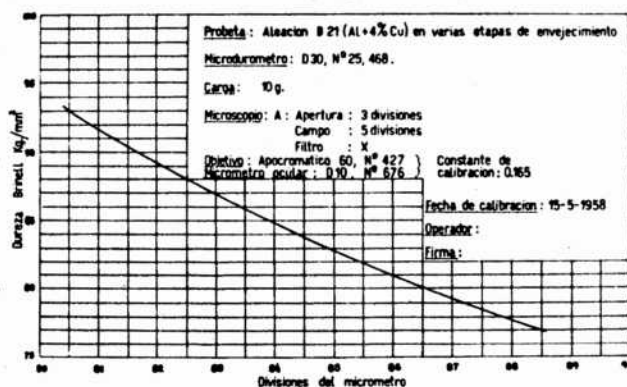


Fig. 39

dureza sino simplemente la lectura del ocular.- Debe comprenderse que cada partida de metal requiere una calibración propia.-

b) Valores de microdureza standard: Se trata del problema siguiente: no se requiere un valor standard de macrodureza, sino que se desea establecer un valor reproducible en una escala de microdureza.- Con un conocimiento de la influencia de los factores estructurales y de los errores humanos y experimentales se puede responder al problema del siguiente modo.-

- 1) Fuera de duda, es absolutamente imposible establecer un valor standard de microdureza.- Aún en las mejores condiciones posibles el error humano puede ser del orden de 0,5 μ y esto introduce un elemento de incertidumbre en cualquier intento de comparar resultados de varios observadores.- Además si se incluyen los errores debidos a los aparatos, a la naturaleza del espécimen y su preparación se confirma lo dicho antes.-
- 2) La "zona de cargas livianas" está definida de tal modo que en principio sería posible establecer valores de referencia.- Se ha tratado de llegar a un acuerdo sobre las cargas de referencia a usar, pero poco se ha obtenido en el campo de standarización de los aparatos.-

c) Determinaciones de las variaciones de dureza: El problema es determinar las variaciones de dureza ya sea en una superficie o en una sección de un determinado espécimen. Estas medidas se realizan con una carga fija adecuada para el estudio del problema. En este caso (para "microdureza" o "cargas livianas"), los errores humanos y experimentales son eliminados usando el método de comparación.-

La Tabla VIII resume las conclusiones a que se llega en las subsecciones anteriores.

T A B L A VIII

Objeto Rango de cargas	Determinación de macrodurezas.-	Establecimiento de un valor stan- dard en la esca- la de microdure- za.	Medidas comparati- vas de mediciones de dureza.
Ensayo de dure- za con cargas livianas	Las fórmulas de extrapolación deben usarse con gran cuida- do; curvas de calibración.	Requiere cargas de referencia fijas y condicio- nes de ensayo es- tandarizadas.	Cargas y condicio- nes de ensayos constantes.-
Microdureza	Sólo curvas per- sonales de cali- bración.-	Imposible, excep- to en casos de condiciones idén- ticas de ensayo.	Cargas y condicio- nes de ensayo cons- tantes.-

2.- Aplicaciones en el Campo de la Inspección de Rutina.-

a) Ensayos no destructivos: Capas superficiales. Como regla general no debe dudarse en aumentar la carga hasta límites impuestos por el tamaño o la fragilidad del espécimen de manera de tratar de entrar en la zona de "cargas livianas". Sin embargo, el uso de microindentaciones es esencial cuando se desean verificar durezas superficiales de componentes en servicio sin afectar su uso posterior (ejes, pistones, etc.). En el exámen de alambres, filetes, cojinetes a bolas, etc. el diámetro de la indentación no debe exceder de $1/5$ del radio de curvatura.-

Las capas superficiales de piezas terminados, muy generalmente han sufrido alguna alteración (endurecimiento por trabajado, descarburación, etc.). En algunos casos esta alteración ha sido deliberada (difusión, electrodepósitos).-En todos estos casos puede ser de interés averiguar las posibilidades de alteración o el espesor de la capa superficial y su dureza.- Con el objeto de realizar un ensayo no destructivo, de esto se ha dado el siguiente método empírico. Se considera que la capa en estudio tiene una dureza constante H_0 y un espesor E y que el metal base tiene dureza H_1 .-

Se supone generalmente que cuando la profundidad de la

impronta es menor que $E/10$, se está midiendo la dureza H_0 mientras que para indentaciones de profundidad igual o mayor que E los valores obtenidos son los de H_1 .- Esta regla afecta la curva $\log P/\log d$ con dos desplazamientos en las abscisas, correspondiendo respectivamente a $d_1 = 7 h_1 = 7 E/10$ y $d_2 = 7 h_2 = 7 E$, de modo que hay dos maneras de evaluar el espesor E .- $E = 1,43 d_1 = 0,143 d_2$ tal como se ilustra en la Fig. 40.- La curva permite la determinación simultánea de la dureza y la profundidad de la capa así como la dureza del material de fase.-

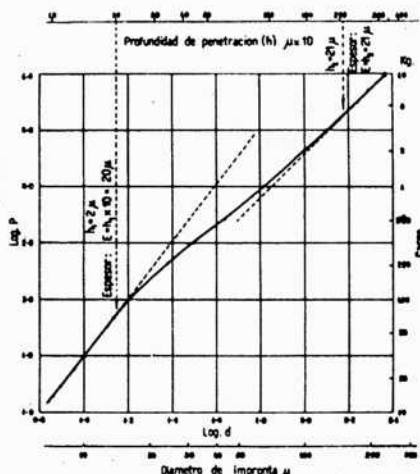


Fig. 40

b) Análisis Destructivo. Variación de Dureza.-

Si se prepara adecuadamente una sección metalográfica, se obtendrán resultados más exactos de la medida de dureza que aquellos hechos en la superficie.-

De esta manera se pueden determinar las variaciones de dureza en piezas cementadas, nitruradas, etc. y en las que no interesa tanto la obtención de valores absolutos de dureza, sino la variación de la misma de punto a punto.-

3.- Aplicación en el Campo de la Investigación Científica

a) Difusión y solubilidad sólida: Las aplicaciones de la presente sección se relacionan con los estudios científicos de difusión en fases puras. La dureza de una solución sólida que tiene por base el metal A es aproximadamente una función lineal de la cantidad de elemento B agregado. El método de determinación consiste en establecer una curva de calibración que relacione los valores de microdureza de especímenes analizados con las correspondientes composiciones químicas. Si un espécimen en que se ha realizado un ensayo de difusión es examinado bajo condiciones estrictamente comparables con aquellas empleadas en la calibración, es posible determinar la com

posición media de un pequeño volúmen (la zona de influencia de la indentación) en la zona de difusión.-

La principal ventaja es la gran precisión con que se pueden localizar las indentaciones y en consecuencia los puntos de análisis. El grado de exactitud obtenible en la determinación de la composición generalmente aumenta a medida que el metal es más blando.-

Este método puede también emplearse en el estudio de estructuras que presentan segregación dendrítica.-

b) Análisis metalográfico y propiedades estructurales: La identificación, por medio de ensayos de microdureza de las diversas fases e inclusiones de aleaciones heterogéneas ha sido siempre considerado como un objetivo para el cual estos ensayos eran especialmente apropiados.- De hecho esta es la más delicada y menos confiable de todas las aplicaciones si el único criterio de identificación que se emplea es el de los valores standard. A las fuentes de error ya citadas debe agregarse la dispersión debido al espesor desconocido y variable de los constituyentes. Para obtener un valor medio que pueda considerarse aproximadamente correcto, el diámetro de la impronta no debe exceder $1/5$ del diámetro del constituyente en exámen. Sin embargo, una tabla de calibraciones individual usada sólo por el observador en conjunción con estudios metalográficos, puede rendir muy útiles servicios. Fre cuentemente un conocimiento del orden de magnitud de la dureza de un constituyente ha sido muy valioso.-

Otro campo de aplicación es el relacionado con el estudio del endurecimiento estructural o de tensiones internas por análisis de las curvas $\log P/\log d$ (P: carga; d: Diámetro de impronta). El único método válido es el de comparación de especímenes idénticos que han sufrido diferentes tratamientos.-

En algunos casos las líneas de slip que rodean las indentaciones, capacitan para determinar la orientación cristalina de un grano individual.- Para completar el análisis es necesario el conocimiento de tres direcciones diferentes.-

Finalmente, un estudio detallado de la forma de la indentación puede proveer información respecto a las propiedades físico-mecánicas del cristal examinado.-



Fig. 6. - Muestra de aleación de Al con 0,2% Cr. ensayada por espresio de 6 hs. a 250°C en agua a presión. Pulida electrofíticamente en el baño acetoperclórico de Jacquet. Corrosión intergranular. x 80

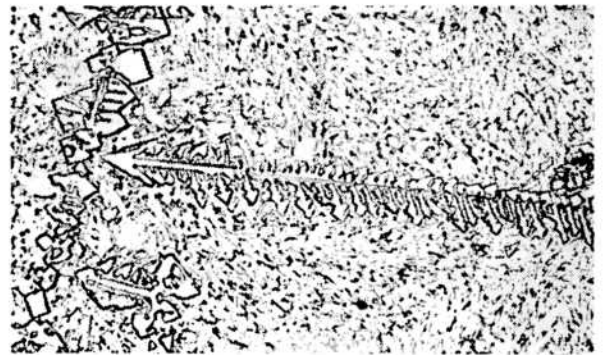


Fig. 8. - Aleación Al-20% Si colada en coque, y disueltos en Al_2 con su forma característica de "escalas de pescado". Matriz constituida por el eutéctico Al- Al_4 . x 80



Fig. 11. - Cobre tough pitch laminado en frío. Partículas de Cu_2O en matriz deformada. x 400



Fig. 12. - Estructura de fundición de metal Munz. x 150

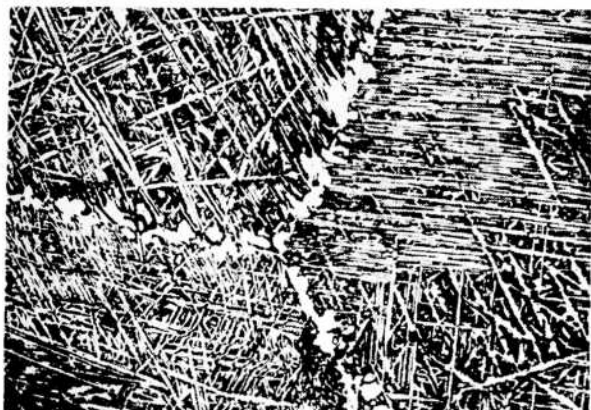


Fig. 13. - Aleación Cu:90%, Al: 10% templada desde 1000°C y revenida a 550°C durante 30'. Comienzo de la descomposición Alfa + Beta a partir de la estructura martensítica obtenida por temple.
x 150

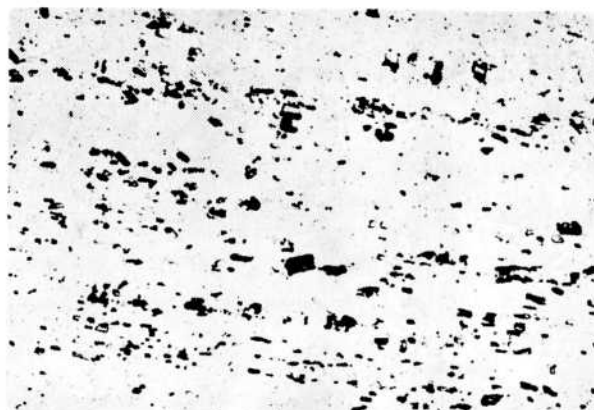


Fig. 14. - Chapa de Al, 1% Mn laminada. Alineamiento de Al_6Mn en la dirección de laminado.
x 150



Fig. 15. - Aleación de Al-Mg-Si utilizada en los elementos combustibles RA-1. La fase precipitada es Mg_2Si .
x 500

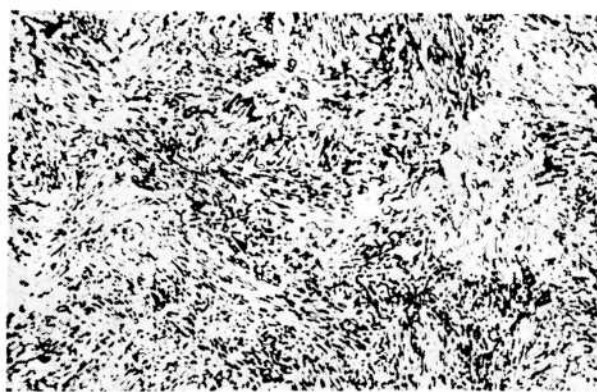


Fig. 16. - Acero eutectoideo. Estructura perlítica muy fina.
x 500



Fig. 17. - Zinc de pureza 99,99% fuertemente maclado. x 150

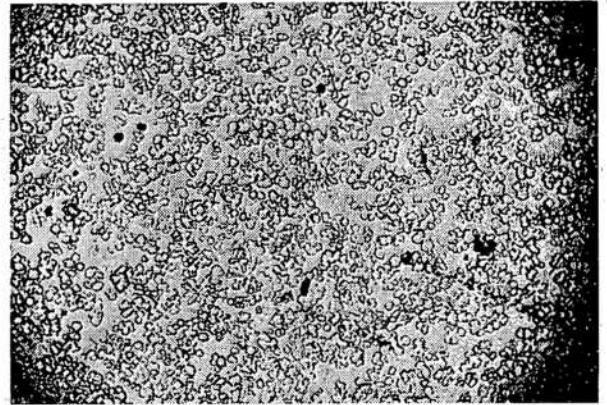


Fig. 18. - Aleación de Zn-4% Al-0,04% Mg (Zamak) fundida a inyección. Estructura formada por fase Beta proeutéctica en una matriz eutéctica formada por fases Alfa y Beta. x 150

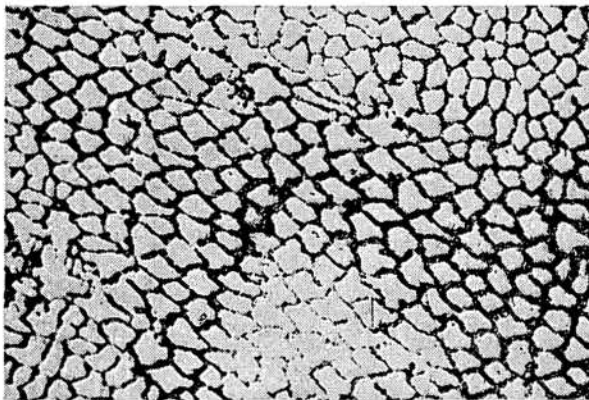


Fig. 19. - Estructura correspondiente a plomo duro. La subestructura que aparece es la de segregación producida durante la solidificación (sub-estructura de Smialowski). Los bordes de las células son ricos en Sb. x 150

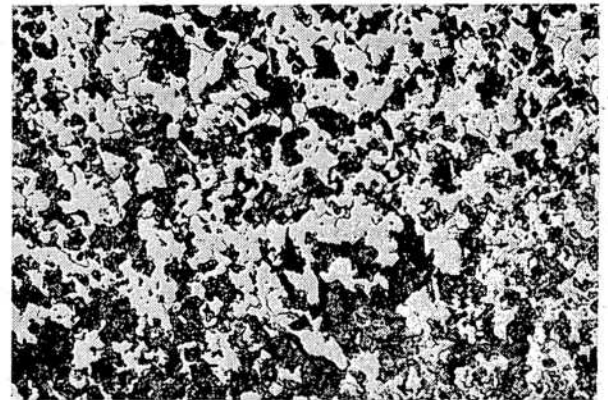


Fig. 20. - Muestra de acero carburado pulido y atacado con el método de Tampón. x 150

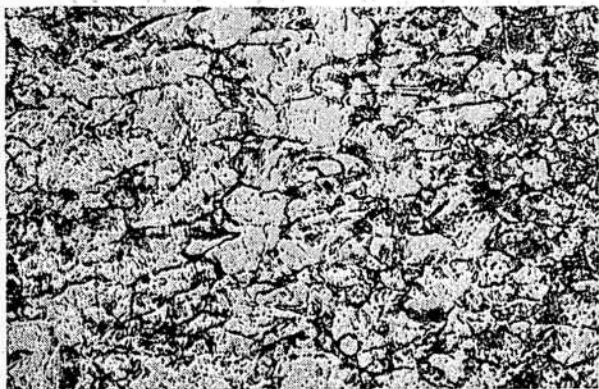


Fig. 21. - Latón 70/30 fuertemente laminado; pulido y atacado electroquímicamente por el método del tampón. Se aprecian los granos alargados en la dirección de laminación así como las bandas de deformación perpendiculares a dicha dirección.
x 150

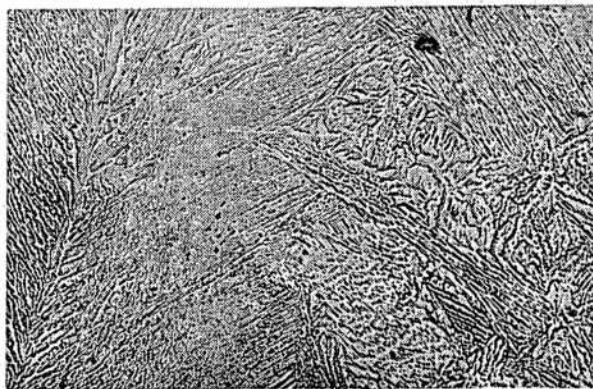


Fig. 22. - Muestra de metal Munz, pulida con el método del tampón, y de la cual se ha extraído una réplica nitrocelulósica.
x 150

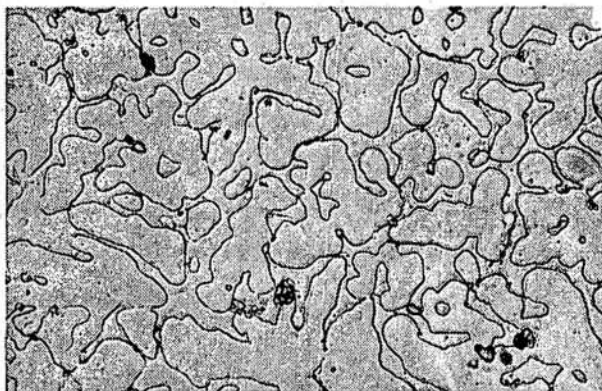


Fig. 23. - Aleación Al-Mg. Fotografía tomada sobre la réplica. Fase Beta en los espacios interdendríticos de Alfa.
x 150

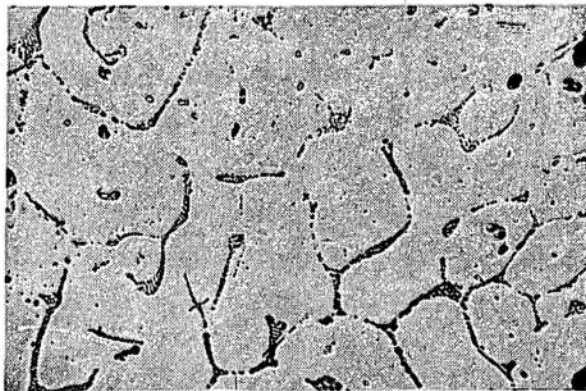


Fig. 24. - Muestra de Al 2S pulida químicamente.
x 150



Fig. 25. - Muestra de latón 70/30 pulido electrolíticamente y sulfurado anódicamente por el método del tampón. Capas epitáxicas delgadas. Los diferentes grises corresponden a diferencia de colores de interferencia. x 400

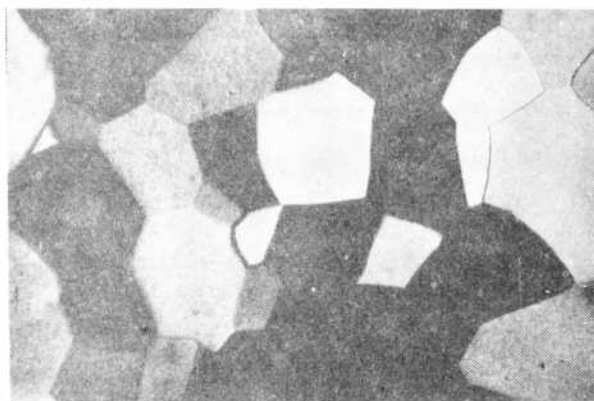


Fig. 26. - Aluminio oxidado anódicamente de manera de producir capas epitáxicas gruesas. Observado bajo luz polarizada.

x 100

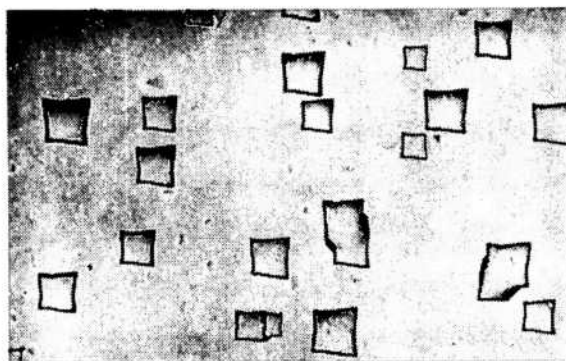


Fig. 28. - Aluminio 99,5% laminado y recocido, textura preferencial "en dado" revelada por las figuras de corrosión. x 600



Fig. 29. - Zinc - Estructura de formado y parcialmente recristalizada.

x 100



Fig. 32. - Franjas de interferencia en una inclusión de SMn en una fundición. x 1200

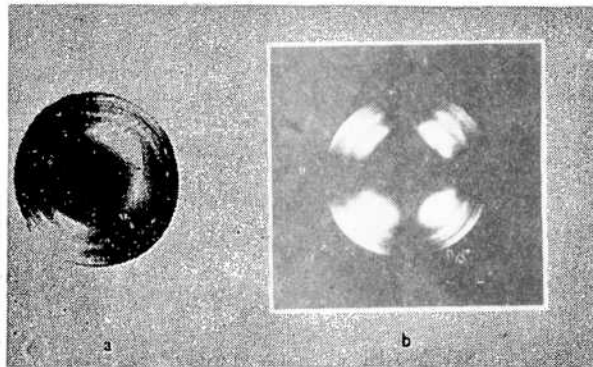


Fig. 33 a. - Inclusión de silicato en una muestra de acero entre nicols paralelos. x 1000

Fig. 33 b. - La misma inclusión entre nicols cruzados x 1000