

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 2	AÑO 1974

01.74.19

CNEA-IN 11/153

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

PRECIPITACION DE LA FASE METAESTABLE θ' EN LAS ALEACIONES
EUTECTICAS DEL SISTEMA Al-Al₂Cu

Ana M. Monti

Abraham D. Banchik

VI Jornadas Metalúrgicas
I Jornadas Latinoamericanas
Sociedad Argentina de Metales

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires - Argentina
1974

PRECIPITACION DE LA FASE METAESTABLE θ' EN LAS ALEACIONES
EUTECTICAS DEL SISTEMA Al-Al₂Cu

Ana M. Monti y Abraham D. Banchik (*)

R E S U M E N:

Se ha determinado, con microscopía electrónica de barrido, la precipitación de θ' en la fase alfa de aleaciones de composición eutéctica Al-Al₂Cu con diferentes microestructuras de solidificación y luego de ser dichas aleaciones solubilizadas a 520°C, templadas y envejecidas a 160°C, 200°C y 250°C.

La fase θ' precipita en los eutécticos con microestructuras de colonias y de fundición, con la misma distribución que la ya observada en aleaciones de Al-Cu, ricas en Al y en eutécticos laminares.

La presencia de θ' en estructuras de colonias y de fundición, indicaría que también en estas estructuras se desarrolla la misma secuencia de precipitación que la determinada en eutécticos laminares.

Se ha analizado también el efecto de la velocidad de templado en la distribución de θ' a lo largo de la fase alfa, encontrándose que el número de precipitados disminuye con la velocidad de templado y con el ancho medio de la fase alfa. En particular, para la estructura de fundición y para velocidades del orden de 500°C/seg. y 3°C/seg. se ha observado una disminución brusca del número de precipitados cuando el ancho medio de alfa es menor que un cierto L_C .

Estos resultados pueden ser explicados suponiendo que la fracción de Cu retenida por templado depende de la velocidad de enfriamiento, del ancho medio de las partículas de fase alfa y del grado de coherencia cristalina de la interfase $\alpha : \theta$.

Se propone también un modelo matemático simple, para describir la disminución de la concentración de Cu, contralada por difusión, que se produce durante el templado.

(*) Departamento de Metalurgia - Comisión Nacional de Energía Atómica.

1. INTRODUCCION

El control de las condiciones de solidificación de aleaciones metálicas de composición eutéctica formadas por una fase dúctil y otra tenaz, pero frágil, permite obtener materiales compuestos de alto límite de fluencia. Un incremento adicional de la resistencia mecánica, puede ser obtenido en aquellos sistemas en los cuales la fase dúctil es susceptible de endurecer por medio de tratamientos térmicos convenientes. Tal es el caso del sistema Al-Cu, en el cual Yue, Crossman, Vidoz y Jacobson(1) y Crossman, Yue y Vidoz(2) han observado dicho efecto en aleaciones eutécticas laminares Al-Al₂Cu térmicamente tratadas y sometidas a esfuerzos de compresión y tracción, respectivamente. Recientemente, Bertorello y Biloni(3) han confirmado dichos resultados, observándolos también en aleaciones eutécticas con estructura de colonias.

Rhodes y Garmon(4) y Banchik y Bonfiglioli(5) han determinado con experiencias de microscopía electrónica y difracción de Rayos X, respectivamente, que el fenómeno de endurecimiento por envejecimiento se debe a la formación, en el seno de las láminas de Al, de ciertas estructuras metaestables, similares a las observadas en aleaciones diluidas y sobresaturadas de Al-Cu; las cuales son denominadas zonas de GP, θ'' y θ' . En particular el máximo endurecimiento se observa durante la formación de θ'' (5).

En aleaciones diluidas de Al-Cu, la fracción de precipitación de θ'' y por ende, la magnitud del endurecimiento depende de la concentración de Cu en solución. Una dependencia similar es de esperar en las aleaciones de composición eutéctica, ya que en realidad las láminas de Al son una solución sólida de Al-Cu con una solubilidad del Cu que disminuye rápidamente con la temperatura de homogeneización del material(6) (*).

Diferentes estimaciones del grado de sobresaturación de la fase alfa han sido publicadas en la literatura. Spalding, Villagrana y Chadwick(7) han observado, con microscopía electrónica, que durante un proceso de enfriamiento lento desde la temperatura eutéctica, los átomos de Cu precipitan en las láminas de Al₂Cu mediante difusión hacia la interfase laminar, reduciendo de esta manera la concentración de Cu en solución a valores comprendidos entre 0 y 1% en peso. Resultados similares fueron obtenidos por estos autores en probetas decantadas y templadas.

(*) En lo que sigue se denominará a las láminas de Al, fase alfa.

das en agua. Sin embargo, para probetas térmicamente tratadas a continuación del proceso de solidificación, Rhodes et al.(4) han propuesto que la concentración de Cu retenida por templado en agua, es del orden del 2,5% en peso; sugiriendo que la reducción de Cu respecto al valor de equilibrio a la temperatura de homogeneización, $T_H = 535^\circ\text{C}$, se debe también a la precipitación en las láminas de Al_2Cu de los átomos de Cu que difunden a la interfase laminar durante el templado. Por otra parte, Banchik et al.(5) proponen un valor de la concentración de Cu retenida en fase alfa prácticamente coincidente al de equilibrio a la temperatura $T_H = 520^\circ\text{C}$, esto es 4% en peso.

Las únicas medidas directas de la concentración de Cu fueron realizadas por Spalding et al.(7) mediante análisis de la pérdida de energía de los electrones que atraviesan las láminas delgadas, siendo sus resultados en probetas templadas en agua, marcadamente diferentes de los descritos en (4) y (5). Sin embargo, y debido a que el desarrollo de fases metaestables es sólo posible en soluciones sólidas sobresaturadas, es necesario aceptar que un proceso de templado en agua permite retener en solución, una fracción importante de la concentración del soluto en equilibrio a la temperatura de homogeneización.

Las diferencias entre los resultados propuestos en (4) y (5) podrían deberse al método indirecto de estimación de la concentración o a diferencias reales de la velocidad de enfriamiento, ya que al aumentar ésta, el tiempo disponible por los átomos de Cu para difundir hacia la interfase es menor.

En el presente trabajo se pretende determinar la posibilidad de desarrollo de las estructuras metaestables, ya observadas en el eutéctico laminar, en las otras dos microestructuras típicas de solidificación: la de fundición y la de colonias. Por otra parte, se ha de analizar el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la concentración de Cu retenida por templado, estimada esta última a través de la variación de densidad de precipitación de la fase θ' . Se propone también un modelo matemático simple para describir la disminución de la concentración de Cu durante el templado.

2. TECNICA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las probetas

Las aleaciones de composición eutéctica (Al-33% en peso de Cu) fueron preparadas a partir de Al y Cu de alta pureza (99,999). Las probetas laminares fueron obtenidas de la parte central de un lingote crecido unidireccionalmente en un horno de resistencia y bajo atmósfera de Argón ultrapura. La técnica experimental de crecimiento está descripta en(8). Las probetas de estructura de colonias corresponden a la porción final de dicho lingote, lugar donde la estructura laminar degenera en una de colonias. Las probetas con estructura de fundición fueron obtenidas de otro lingote, colado directamente en una lingotera de hierro. Las dimensiones de las probetas utilizadas fueron de 0.5 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor.

Las micrografías 1, 2 y 3 muestran aspectos típicos de las estructuras de solidificación.

2.2. Tratamientos térmicos

La temperatura del horno de homogeneización se controló mediante una termocupla de cromel-alumen de 0,8 mm situada entre las espiras del horno y el tubo cerámico de este último, y conectada a un regulador termoelectrico proporcional. La temperatura de las probetas se midió con otra termocupla similar y un registrador Honeywell-Electronic-19, calibrado. Para mejorar el contacto térmico entre la termocupla y las probetas, se envolvió termocupla y probetas en papel de aluminio.

Los medios de templados fueron: agua a 20°C, aceite a igual temperatura y aire. Se graficaron las curvas de enfriamiento en estos dos últimos medios, en el registrador arriba indicado. Se obtuvieron curvas exponenciales de enfriamiento del tipo:

$$T = T_o \cdot \exp \cdot (- \beta \cdot t) + T_a \quad (1)$$

donde $T_o = 500^\circ\text{K}$, $T_a = 293^\circ\text{K}$ y β dependiente del medio ($\beta_{\text{aire}} = 0,06$ y $\beta_{\text{aceite}} = 1$).

Las probetas de diferentes estructuras fueron templadas simultáneamente,

desde una temperatura de homogeneización $T_H = 520 \pm 2^\circ\text{C}$. Según el diagrama de equilibrio(6), corresponde dicha temperatura a una concentración de Cu de 4,7% en peso.

Los tratamientos de envejecimiento fueron los siguientes: 65 hs. a $160 \pm 1^\circ\text{C}$, 24 hs. a $200 \pm 1^\circ\text{C}$ y 8, 20 y 48 hs. a $250 \pm 1^\circ\text{C}$. Estos tratamientos fueron aplicados simultáneamente a las probetas correspondientes a un dado enfriamiento y luego de cada templado.

2.3. Preparación superficial y observación metalográfica

Luego de cada tratamiento térmico, las probetas fueron desbastadas con papel esmeril hasta el N° 600 y pulidas electrolíticamente en un baño de Butilcelo solve al 90% y Acido Perclórico al 10%. La tensión de trabajo fue de 30 volt y el tiempo de pulido 2 minutos.

El pulido electrolítico utilizado sobreataca los bordes de los precipitados de la fase θ' , pudiéndose obtener buenas imágenes electrónicas con el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-V3 empleado para observar la superficie; las micrografías fueron obtenidas con un voltaje de aceleración de 25 Kvol~~t~~ y aumentos comprendidos entre 100x y 10.000x.

2.4. Técnica de medida de la densidad de precipitación

Para estimar la densidad de precipitación de θ' se midió el número de precipitados y la longitud total de los mismos por unidad de área de la fase alfa. A dicha longitud en lo sucesivo se la denominará P/A. Las medidas fueron efectuadas en áreas de 2 micrones de largo y un ancho L variable entre 1 y 10 micrones. En la estructura laminar, L es directamente el ancho de las láminas de fase alfa en el punto estudiado; mientras que en la estructura de fundición y en los bordes de las colonias, se tomó como ancho L la distancia existente entre zonas vecinas de la fase θ .

Para mejorar la exactitud de las mediciones del número de precipitados y de su longitud total, se reprodujo sobre papel de calco las zonas de interés de las micrografías, sumándose posteriormente la longitud total de los precipitados contenidos en un área dada y la fracción total de longitud de aquellos que intersecan los bordes del área elegida.

3. RESULTADOS

3.1. Desarrollo de la fase θ'

En las tres estructuras de solidificación analizadas, se observa una estructura de Widmanstätten en la fase alfa de las probetas térmicamente tratadas. (Fotografías N° 4, 5, 6, 7, 8 y 9). Esta disposición es similar a la observada en las láminas de fase alfa del eutéctico laminar Al-Al₂Cu cuando precipita la fase θ' (5). Efectos similares se observan en las "lagunas" de fase alfa de la estructura de fundición de la aleación eutéctica. (Fotografía N° 10). Por esta razón, los precipitados que forman la estructura de Widmanstätten en la estructura de fundición y en la de colonias deben ser las de la fase θ' .

La Tabla I muestra los tratamientos térmicos a partir de los cuales se detecta metalográficamente la presencia de θ' en el seno de la fase alfa.

TABLA I

TRATAMIENTOS TERMICOS

Medio de templado	Estructura de fundición	Estructura de colonias	Estructura laminar
agua	7 hs. a 250°C	24 hs. a 200°C	24 hs. a 200°C
aceite	24 hs. a 200°C	24 hs. a 200°C	24 hs. a 200°C
aire	65 hs. a 165°C	7 hs. a 250°C	7 hs. a 250°C

3.2. Densidad de precipitación de θ'

Las fotografías arriba indicadas muestran que en general la densidad de precipitación de θ' depende de la velocidad de enfriamiento, tal como se puede comprobar comparando las fotografías 6 y 9. Por otra parte, en la estructura de fundición (fotografías 7 y 8) se puede observar que dicha densidad depende también del ancho L de la fase alfa, llegándose a encontrar zonas de la fase alfa libres de precipitados para anchos $L_c \leq 1$ micrón, aproximadamente. Resultados similares se encuentran en probetas con estructura de colonias templadas en aceite

y aire (fotografía 5).

La variación de la densidad de precipitación con el ancho L fue estimada mediante la medición de la longitud total de precipitación de θ' por unidad de área, la cual se denominará P/A . En los gráficos 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se ha representado el logaritmo natural de P/A en función de la inversa del cuadrado del ancho L ; indicando cada valor respresentado, el promedio de 10 mediciones realizadas al azar sobre las micrografías electrónicas correspondientes a los diferentes tratamientos térmicos. También se representa la dispersión media de cada promedio y la cota superior del error del ancho L .

El rango más amplio de variación de L corresponde a la estructura de fundición, habiéndose obtenido sólo tres valores para la estructura laminar, debido a la regularidad de su geometría.

En la Figura 1 se han representado los resultados correspondientes a las estructuras laminar y de fundición templadas en aire. En la primera estructura, P/A disminuye 0,5 micrones / micrón² cuando $1/L^2$ varía entre 0,25 y 0,8 micrones⁻² ($L = 2$ y 1,1 micrones, respectivamente). En la segunda, la disminución es de 0,4 micrones / micrón² cuando $1/L^2$ varía de 0,04 a 0,44 micrones⁻² (5 y 1,5 micrones, respectivamente), estabilizándose para valores mayores de $1/L^2$. La diferencia entre ambas curvas es del orden de 0,5 micrones / micrón².

La Figura 2 corresponde a las mismas estructuras templadas en aceite. Se observa que la forma de las curvas son similares a las anteriores, con una disminución de P/A del orden de 0,2 micrones/micrón² en la correspondiente a la laminar y de 0,6 micrones/micrón² en la correspondiente a la de fundición. La diferencia entre ambas curvas es de 0,6 micrones/micrón², aproximadamente.

Los resultados correspondientes al templeado en agua de dichas estructuras están representados en la Figura 3. La variación de P/A en el eutéctico laminar es sólo de 0,1 micrón/micrón², igualmente la estructura de fundición no muestra variaciones mayores de 0,2 micrones/micrón² hasta $1/L^2$ igual a 0,6 micrones⁻² (1,3 micrones), disminuyendo rápidamente para mayores valores de $1/L^2$. En este caso, la diferencia entre estas curvas es de 0,5 micrones/micrón².

Las Figuras 4, 5 y 6 representan los resultados correspondientes a la estructura de colonias. A fin de visualizar las diferencias entre estos resultados y los arriba descritos se ha vuelto a representar las curvas de la estructura laminar. La Figura 4, correspondiente a un templeado en aire, muestra que los valores de P/A de la estructura de colonias son aproximadamente constantes e igua

les a 1 micrón/micrón² hasta $1/L^2 = 0,3 \text{ micrones}^{-2}$ (1,8 micrones), disminuyendo en 0,4 micrones/micrón² para valores de $1/L^2$ mayores de $0,6 \text{ micrones}^{-2}$ (1,3 micrones), siendo en este último rango P/A menor en 0,2 micrones/micrón² con respecto a los valores de la estructura laminar.

La Figura 5 muestra un evidente paralelismo entre las curvas de las dos estructuras templadas en aceite, observándose, sin embargo, una diferencia de 0,2 micrones/micrón².

Por último, la Figura 6 (templado en agua) no muestra diferencias apreciables entre los resultados de las dos estructuras hasta valores de $1/L^2$ superiores a $0,44 \text{ micrones}^{-2}$ (1,5 micrones), manteniéndose P/A constante y aproximadamente igual a $1,5 \text{ micrones/micrón}^2$. Sin embargo, para $1/L^2$ inferior a $0,4 \text{ micrones}^{-2}$ los valores de P/A de la estructura de colonias disminuyen en 0,3 micrones/micrón², recuperando su primitivo valor para $1/L^2 = 0,04 \text{ micrones}^{-2}$ ($L = 5 \text{ micrones}$).

4. DISCUSION

4.1. Existencia de θ' en las estructuras de colonias y de fundición

En el párrafo 3.1 se ha indicado que la fase θ' precipita en las estructuras de colonias y de fundición con la misma estructura de Widmanstätten que la observada en la estructura laminar y en aleaciones diluidas de Al-Cu. En estas dos últimas, la estructura de Widmanstätten es resultado directo de la existencia de una relación de orientación definida entre matriz y precipitado, la cual se representa por (9,5):

$$\{001\}_{\alpha} // \{001\}_{\theta'}, \quad (1-a)$$

$$\langle 100 \rangle_{\alpha} // \langle 100 \rangle_{\theta'}, \quad (1-b)$$

La misma morfología de precipitación de θ' en la fase alfa de las estructuras de fundición y de colonias permite predecir la existencia de una relación similar de orientaciones en dichas estructuras de solidificación.

Bertorello et al.(3) han observado un fenómeno de endurecimiento por envejecimiento en la estructura de colonias del Al-Al₂Cu a la misma temperatura y tiempo de envejecimiento para los cuales la estructura laminar endurece por precipitación de la fase θ'' (5). Además, se ha observado el desarrollo de la misma secuencia de precipitación GP $\rightarrow$ θ'' $\rightarrow$ θ' , de las aleaciones diluidas de Al-Cu, en la fase alfa del eutéctico laminar Al-Al₂Cu. Ambas observaciones, sumadas a la detección de θ' en las colonias, permite predecir el desarrollo en la fase alfa de esta última estructura de la misma secuencia de precipitación arriba indicada. En particular, el fenómeno de envejecimiento observado por Bertorello et al.(3), dependería del desarrollo de θ'' .

4.2. Densidad de precipitación

Tal como fue indicado en 2.4 las variaciones de P/A indican variaciones proporcionales de la densidad de precipitación de θ' .

De todas las curvas descriptas en 3.2 se deduce que la densidad de precipitación depende del ancho L de la fase alfa, puesto que P/A disminuye a medida que decrece L. Esta relación es afectada por la velocidad de enfriamiento y por

la estructura de solidificación, ya que:

- 1) Los valores absolutos de P/A de la estructura laminar son siempre superiores a los correspondientes de la de fundición. La diferencia registrada es de 0,5 micrones/micrón² y esta no depende de la velocidad de templado.
- 2) Los valores de P/A correspondientes a la estructura de colonias están comprendidos entre los respectivos valores de las otras dos estructuras, observándose una marcada tendencia a igualar el comportamiento laminar a medida que aumenta la velocidad de templado.
- 3) En la estructura laminar y en la de colonias se ha encontrado una relación aproximadamente lineal entre el logaritmo de P/A y la inversa del cuadrado de L ; además, la pendiente correspondiente a esta recta disminuye al aumentar la velocidad de templado. Por otra parte, la variación de P/A con $1/L^2$ en la estructura de fundición también se reduce al aumentar la velocidad de templado.

4.3. Concentración de soluto en la matriz sobresaturada

La densidad de precipitación de una fase metaestable depende de la concentración de soluto en la matriz sobresaturada. Por esta razón, en el presente caso se ha tomado como medida de la variación de la concentración de Cu en fase alfa, la de la densidad de precipitación de θ' ; de lo cual se deduce que las observaciones resumidas en 4.2 son igualmente ciertas para la concentración de soluto en la matriz.

En condiciones de equilibrio termodinámico el diagrama de equilibrio del sistema Al-Cu(6) determina que la concentración de Cu en solución sólida en la fase alfa, disminuye rápidamente al reducirse la temperatura. La concentración de soluto en exceso incrementa proporcionalmente la fracción de precipitación de la fase θ .

La dependencia de la concentración de Cu con el ancho L de la fase alfa, la velocidad de templado y la estructura de solidificación, observadas en el presente trabajo, indican que, también en condiciones apartadas de las de equilibrio, se mantiene la tendencia a disminuir la concentración de Cu. Este proceso puede ocurrir durante el enfriamiento de la aleación desde la temperatura de homogeneización T_H y/o durante el tratamiento térmico posterior, empleado en el presente

caso para que la fase θ' precipite. Sin embargo, la dependencia de la concentración con la velocidad de templado indica que la disminución de la concentración se produce fundamentalmente durante el enfriamiento.

Es posible entender cualitativamente las razones de dicha dependencia. La precipitación en la fase θ de los átomos distribuidos en la fase alfa debe ocurrir mediante un proceso de difusión hacia la interfase alfa: θ . Suponiendo que los átomos más cercanos a la interfase alfa: θ precipitan en la fase θ cuando la temperatura disminuye, se formará un gradiente de concentraciones y por ende un flujo atómico hacia la interfase. Estos átomos precipitan en la fase θ incrementando su fracción volumétrica, reduciendo simultáneamente la concentración de soluto en la fase alfa. Este proceso opera si el tiempo Δt en que permanece la aleación en un intervalo ΔT de temperatura es del orden del tiempo para que un átomo difunda una distancia igual al semiancho de la fase alfa. En caso contrario se retendrá una fracción de Cu en solución sólida, la cual dependerá de la velocidad de enfriamiento, pues ésta determina el intervalo de tiempo Δt . Este mecanismo controlado por difusión permite explicar, también, la dependencia de (P/A) con el ancho L .

Por otra parte, es posible explicar cualitativamente la dependencia de la concentración retenida con la estructura de solidificación recordando que la estructura laminar tiene una interfase semicoherente con una relación definida de orientaciones cristalográficas entre las láminas de fase alfa y θ .

Este tipo de interfase semicoherente reduce la velocidad de precipitación de los átomos de Cu y, por lo tanto, la posibilidad de que la concentración de soluto disminuya. Por otra parte, siendo la interfase alfa: θ de la estructura de fundición incoherente o por lo menos, de menor grado de coherencia, la precipitación sobre la fase θ no se ve dificultada y en consecuencia, la concentración de Cu retenida es menor que la correspondiente a la estructura laminar. La estructura de colonias muestra un comportamiento intermedio pues su zona central, laminar, es semicoherente, mientras que las interfases de los bordes de colonias deben ser similares a las de la estructura de fundición. Esto explica la forma de la curva de la Figura 6.

4.4. Modelo matemático de la reducción de Cu durante el templado

4.4.1. Expresión analítica de la concentración media

Se ha simulado matemáticamente el proceso de reducción de la concentración de Cu en las zonas de fase alfa durante el templado mediante la ecuación:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} e^{-t/\tau_0} \quad (1)$$

donde $\bar{C}$ es la concentración media de una zona de ancho "L" luego de un tiempo "t", C_0 es la concentración inicial de la zona ($t = 0$) y τ_0 es el tiempo de relajación del sistema(4). Esta solución de la ecuación diferencial de transporte de materia supone que en los contornos de la zona la concentración es $C = 0$ para todo tiempo.

Como suponemos que el proceso está controlado por la difusión del soluto hacia los contornos de las zonas podemos poner:

$$\tau_0 = \frac{L^2}{\pi^2 D(T)} \quad (2)$$

donde $D(T)$ es el coeficiente de difusión a una cierta temperatura T. Las mediciones experimentales de la curva de enfriamiento permiten expresar la siguiente relación exponencial entre la temperatura y el tiempo de enfriamiento:

$$T = T_0 e^{-\beta t} + T_a \quad (3)$$

Despejando el tiempo en función de la temperatura se obtiene:

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{T - T_a}{T_0 - T_a} \right) = -t \quad (4)$$

En las expresiones (3) y (4) βT_0 es la velocidad inicial de enfriamiento, T_a la temperatura ambiente y T_0 la diferencia entre la temperatura de homogeneización T_H y T_a .

Reemplazando (2) y (4) en la ecuación (1) se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\bar{C}}{C_0} \frac{\pi^2}{8} \right) = \frac{\pi^2}{I_f^2} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot D(T) \cdot \ln \left(\frac{T - T_a}{T_0} \right) \quad (5)$$

La ecuación (5) puede ser calculada analíticamente proponiendo una expresión de la variación del coeficiente de difusión con la temperatura. El valor de este coeficiente de difusión depende de la concentración de vacancias, la cual en el presente caso debe estar comprendida entre dos casos límites:

- a) límite inferior, dado por el valor de la concentración de vacancias en equilibrio a toda temperatura T comprendida entre T_H y T_a , es decir,

$$D_{(T)}^a = D_0 \cdot e^{-Q/R \cdot T} \quad (6-a)$$

- b) límite superior, coincidente con el valor dado por la concentración en equilibrio a la temperatura T_H , es decir,

$$D_{(T)}^b = D_0 \cdot e^{-\frac{E_M}{R \cdot T}} \cdot e^{-\frac{E_F}{R \cdot T_H}} \quad (6-b)$$

En estas dos últimas expresiones, Q es la energía de difusión de Cu en Al-Cu, D_0 una constante, R la constante de los gases ideales y E_M y E_F , las energías de movimiento y formación, respectivamente, de las vacancias. Además, se ha tomado $E_M + E_F = Q$. Físicamente, el caso a) implica aniquilación de las vacancias en exceso a cada temperatura T , mientras que el caso b), retención total de éstas.

Reemplazando (6-a) y (6-b) en la ecuación (5), se obtiene:

$$\ln \left(\frac{\bar{C}_a}{C_0} \frac{\pi^2}{8} \right) = \frac{\pi^2}{I_f^2} \cdot \frac{D_0}{\beta} \cdot e^{-Q/RT} \cdot \ln \left(\frac{T - T_a}{T_0} \right) \quad (7-a)$$

$$\ln \left(\frac{\bar{C}_b}{C_0} \frac{\pi^2}{8} \right) = \frac{\pi^2}{I_f^2} \cdot \frac{D_0}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_F}{R T_H}} \cdot e^{-\frac{E_M}{R T}} \cdot \ln \left(\frac{T - T_a}{T_0} \right) \quad (7-b)$$

Las expresiones (7-a) y (7-b) dan el límite superior e inferior, respectivamente, de la concentración de soluto retenida durante un templado con velocidad de enfriamiento βT_0 en una lámina de espesor " L ".

4.4.2. Aplicación del cálculo de la concentración de Cu retenida en la fase alfa

Se ha computado $\bar{C}_a/C_0$ y $\bar{C}_b/C_0$ para valores fijos de "L" y β , tomando $E_M = E_F = Q/2 = 16.000$ cal/mol y $D_0 = 0,3$ cm²/seg.(10), a partir de la temperatura de homogeneización $T_H = 520^\circ\text{C}$. Este tipo de cálculo da lugar a una serie de coeficientes γ_T , iguales al miembro de la derecha de las expresiones (7-a) y (7-b), que dependen del ancho "L" y de la velocidad de enfriamiento. Los valores e^{γ_T} dan la fracción de soluto retenida en las zonas de α durante todo el enfriamiento.

Estos coeficientes e^{γ_T} han sido calculados suponiendo que en el contorno de las zonas la concentración es idénticamente nula. En realidad, la concentración en las interfases $\alpha:\theta$ varía con la temperatura de la probeta según lo establece la línea de solvus de la fase alfa del sistema Al-Cu(6). Sin embargo, haciendo un cambio de variable y suponiendo que el proceso de enfriamiento continuo puede ser reemplazado por una serie de saltos ΔT de temperatura, los coeficientes e^{γ_T} permiten calcular la disminución de concentración de Cu a cada temperatura T.

Se define $\bar{\Delta C}$ como:

$$\bar{\Delta C} (T_H - \Delta T) = \bar{C} = \bar{C}_{\text{ret}} (T_H - \Delta T) - C_{\alpha:\theta} (T_H - \Delta T) \quad (8)$$

Por otra parte, C_0 se debe redefinir como:

$$C_0 = \bar{C} (T_H) - C_{\alpha:\theta} (T_H - \Delta T) \quad (8-a)$$

para $t = 0$ en todo el ancho de la fase alfa y $C_0 = 0$ en los contornos durante el tiempo en el cual la temperatura se reduce de T_H a $(T_H - \Delta T)$.

Con esta nueva definición de la concentración, la ecuación (7-a) ó (7-b) pueden ser aplicadas para calcular la fracción de Cu retenida en ΔT mediante la expresión:

$$\bar{C}_{\text{ret}}(T_H - \Delta T) = C_{\alpha:\theta}(T_H - \Delta T) + |\bar{C}(T_H) - C_{\alpha:\theta}(T_H - \Delta T)| e^{\gamma_{TM}} \quad (9)$$

en donde se ha reemplazado a $\bar{C}$ por su valor $C_0 \cdot e^{\gamma_{TH}}$.

Por ejemplo, si $e^{Y_{T_H}}$ es uno, significa que no hubo, prácticamente, reducción de la concentración de Cu y las regiones de fase alfa permanecerán con la concentración correspondiente a T_H , es decir: $\bar{C}_{ret}(T_H - \Delta T) = C_{\alpha:\theta}(T_H)$.

En el caso en que el coeficiente sea prácticamente cero, la concentración retenida será igual a la de equilibrio con la interfase ($\alpha:\theta$) a la temperatura $(T_H - \Delta T)$.

Para calcular la concentración retenida durante el próximo salto de temperatura, se debe simplemente reemplazar la concentración inicial $\bar{C}(T_H)$ por $\bar{C}_{ret}(T_H - \Delta T)$, el coeficiente $e^{Y_{T_H}}$ por el correspondiente a $(T_H - \Delta T)$ y por último $C_{\alpha:\theta}(T_H - \Delta T)$ por el correspondiente a $(T_H - 2.\Delta T)$. Para el resto de las temperaturas se procede en consecuencia resultando la siguiente expresión para la concentración media retenida al cabo de n ciclos.

$$\bar{C}_{ret}(T - n\Delta T) = C_{\alpha:\theta}(T - n\Delta T) + (C_{ret}(T - (n-1).\Delta T) - C_{\alpha:\theta}(T - n\Delta T)) \cdot e^{Y(T-n\Delta T)} \quad (10)$$

Para cada ancho de zona y velocidad de enfriamiento se puede encontrar un valor de la concentración final retenida, la cual será el límite al cual tiende la concentración $\bar{C}_{ret}(T_H - n.\Delta T)$ cuando la temperatura tiende a T_a .

En las Figuras 7 y 8 se han graficado los resultados obtenidos mediante la fórmula (10) representándose el logaritmo de

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{\bar{C}_{ret}(T_a)}{C(T_H)}$$

en función de $1/L^2$ para diferentes velocidades de enfriamiento.

En las curvas teóricas correspondientes al templeado en aire, se observan dos regiones bien diferenciadas: una primera zona rápidamente decreciente hasta $1/L^2 = 0.3$ micrones⁻² ($L = 1,8$ micrones) y luego una zona aproximadamente lineal a partir de $1/L^2 = 0.4$ micrones⁻² ($L \approx 1,6$ micrón). Se puede observar, además, que los casos (a) y (b) son perfectamente distinguibles. Un hecho notable es que la concentración retenida por templeado en aire, y suponiendo que no hay aniquilación de vacancias, es un orden de magnitud menor para $L = 1$ micrón que para

$L \approx 10$ micrones. Para el caso (a) esta diferencia se reduce en un factor tres.

Sin embargo, no se aprecian diferencias significativas en las curvas teóricas correspondientes a velocidades de enfriamiento mayores de $500^{\circ}\text{C}/\text{seg}$ lo que, aplicado a nuestro caso nos permite disponer de una única curva para analizar el efecto de los templados en aceite y en agua. Tampoco se observan diferencias entre los casos (a) y (b). La variación del logaritmo de $\bar{C}/C_0$ para todo el rango de L puede ser representada por una recta de pendiente definida.

Comparando las curvas correspondientes a templados en aire y templados en agua o aceite, se observa que la pendiente de la región lineal de la primera es mayor que la pendiente de la segunda. Además las curvas correspondientes al enfriamiento al aire revelan valores de $(\bar{C}/C_0)$ muy inferiores a los respectivos en caso de templado en aceite o agua.

Las curvas teóricas no son sensibles a variaciones del orden del 15% en los valores de E_M y E_F tales que la suma $E_M + E_F = Q$ se mantenga constante.

La estructura de solidificación no interviene en el modelo matemático propuesto.

4.5. Comparación de los resultados con la predicción teórica

En las Figuras 7 y 8 también se han representado las variaciones de $(\bar{C}/C_0)$ con $1/L^2$, detectadas experimentalmente.

La estimación de dicha fracción se realizó considerando el cociente entre los valores de P/A —obtenidos para cada L , medio de templado y estructura de solidificación— y el valor de P/A medido para la estructura laminar templada en agua.

Esta normalización permite comparar las formas de las curvas predichas por la teoría con las formas de las obtenidas experimentalmente.

La curva experimental correspondiente a la estructura de fundición templada en aire (Fig.7), reproduce la forma de las curvas teóricas y está comprendida entre las mismas.

Sin embargo, esa ubicación no es definitiva pues depende del valor experimental de C_0 el cual no puede ser determinado.

Para la estructura de fundición templada en aceite (Fig.8) se ha obtenido una curva de aspecto similar a la correspondiente a la misma estructura enfriada

al aire.

La estructura laminar da lugar a una variación lineal del $\ln(\bar{C}/C_0)$ con $1/L^2$ cualquiera sea el medio de templado (Figs. 7 y 8).

C O N C L U S I O N E S

- 1) Se ha observado, con microscopía electrónica de barrido, el desarrollo de la fase metaestable θ' en las aleaciones eutécticas del sistema Al-Al₂Cu con estructuras de fundición, de colonias y laminar; con la morfología típica de las estructuras de Widmanstätten.
- 2) La observación del fenómeno de endurecimiento en la estructura de colonias (3) y el desarrollo de θ' en dicha estructura, permiten prever una secuencia de precipitación similar a la observada en la estructura laminar. Esta hipótesis puede ser extrapolada también, a la estructura de fundición.
- 3) La velocidad de enfriamiento y la naturaleza de la interfase controlan la fracción de la concentración de Cu, en equilibrio a T_H , retenida por templado; precipitando el resto en la fase θ .
- 4) El modelo matemático desarrollado explica cualitativamente la dependencia de la concentración de soluto retenida, con la velocidad de templado y el ancho L de la fase alfa.

Suponiendo que la concentración de Cu en la interfase $\alpha:\theta$ es la predicha por el diagrama de equilibrio, el modelo no explica las diferencias entre las distintas estructuras de solidificación.

A G R A D E C I M I E N T O S

Los autores del presente trabajo desean expresar su reconocimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por las facilidades brindadas para hacer uso del microscopio electrónico de barrido.

REFERENCIAS

- 1) Yue,A.S., Crossman,F.W., Vidoz,A.E. and Jacobson,M.I. - 1968, Trans.Metall. Soc. AIME, 242, 2441.
- 2) Crossman,F.W., Yue,A.S. and Vidoz,A.E. - 1969, Trans.Metall.Soc. AIME, 245, 393.
- 3) Bertorello,H.R. and Biloni,H. - 1972, Met. Trans. 3, 73.
- 4) Rhodes,C.G. and Garmon,G. - 1972, Met. Trans. 3, 1861.
- 5) Banchik,A.D. and Bonfiglioli,A. - Phil.Mag. a publicar.
- 6) Hansem,M. - Constitution of Binary Alloys - McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958, pag. 87.
- 7) Spalding,D.R., Villagrana,R.E. and Chadwick,G.A. - 1969, Phil.Mag., 20, N° 165, 471.
- 8) Bertorello,H.R. - 1971, Ph.D. Thesis, IMAF, Univ. Nac. de Córdoba, Argentina.
- 9) Preston,G.D. - 1938, Phil.Mag. 26, 855.
- 10) Murphy,J.B. - Acta Met. 9, (1961), pag. 563.

DESCRIPCION DE LAS MICROGRAFIAS

- Micrografía 1 Eutéctico laminar Al-Al₂Cu, homogeneizado a 520°C durante 1 h. 30' y templado en agua. Se observan las láminas de fase alfa (oscuras) y las de fase θ (claras).
Aumento: 1.000x.
- Micrografía 2 Eutéctico Al-Al₂Cu con estructura de colonias, homogeneizado y templado en agua, mostrando una disposición laminar en el centro de las colonias, y la deformación de las láminas en los bordes.
Aumento: 200x.
- Micrografía 3 Eutéctico Al-Al₂Cu con estructura de fundición, homogeneizado y templado en agua.
Aumento: 1.000 x.
- Micrografía 4 Estructura de fundición, homogeneizada y enfriada al aire a razón de 5°C/seg; envejecida posteriormente, a 250°C durante 45 horas. Se observa el desarrollo de una estructura de Widmans-tätten característica de θ' .
Aumento: 3.000x.
- Micrografía 5 Estructura de colonias, sometida al mismo tratamiento térmico que la estructura de fundición correspondiente a la micrografía 4. Se aprecia la variación local del número de precipitados con el ancho L de la fase alfa.
Aumento: 5.000x.
- Micrografía 6 Estructura laminar sometida al mismo tratamiento térmico que las estructuras de fundición y de colonias correspondientes a las micrografías 4 y 5 respectivamente. Se observa la existencia de zonas libres de precipitación y el crecimiento de los precipitados θ' en direcciones preferenciales.
Aumento: 3.000x.
- Micrografía 7 Estructura de fundición; homogeneizada y templada en aceite (ve

locidad de enfriamiento 500°C/seg); posteriormente envejecida durante 24 horas a 200°C. Se aprecia una alta densidad de precipitación.

Aumento: 3.000x.

Micrografía 8 Corresponde a la misma probeta de la que fue obtenida la micrografía 7. Se muestran zonas con ausencia de precipitados.
Aumento: 6.000x.

Micrografía 9 Estructura laminar homogeneizada templada en agua y envejecida a 250°C durante 24 horas. Se observa alta densidad de precipitación.
Aumento: 3.000x.

Micrografía 10 "Laguna" de fase alfa en la estructura de fundición enfriada al aire y envejecida a 250°C durante 7 horas; mostrando la morfología de Widmanstatten que caracteriza a θ' .
Aumento: 6.000x.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

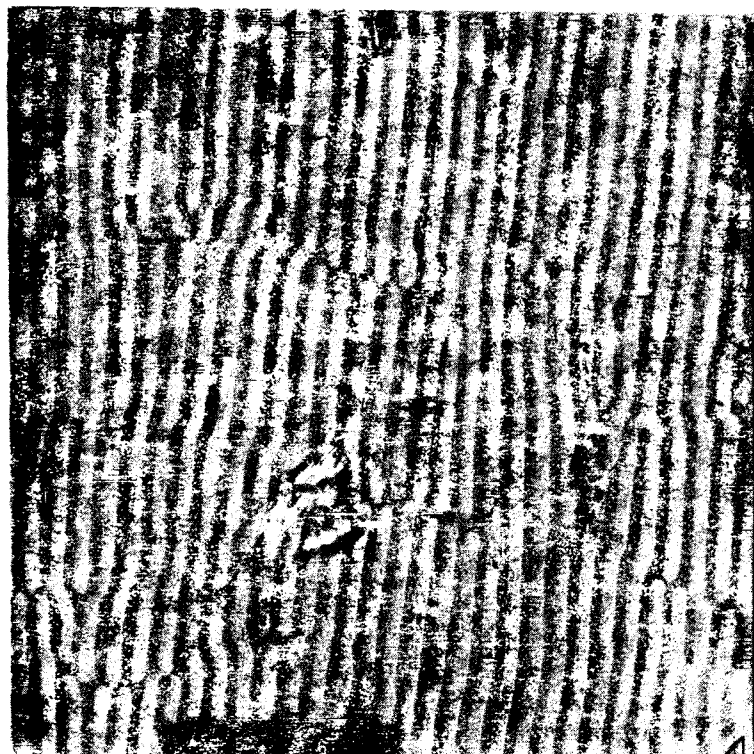
Figura 1 Representación de $\ln(P/A)$ en función de $1/L^2$ para las estructuras laminar y de fundición enfriadas al aire.

Figura 2 Representación de $\ln(P/A)$ en función de $1/L^2$ para las estructuras laminar y de fundición templadas en aceite. Se muestra el comportamiento lineal de la primera estructura.

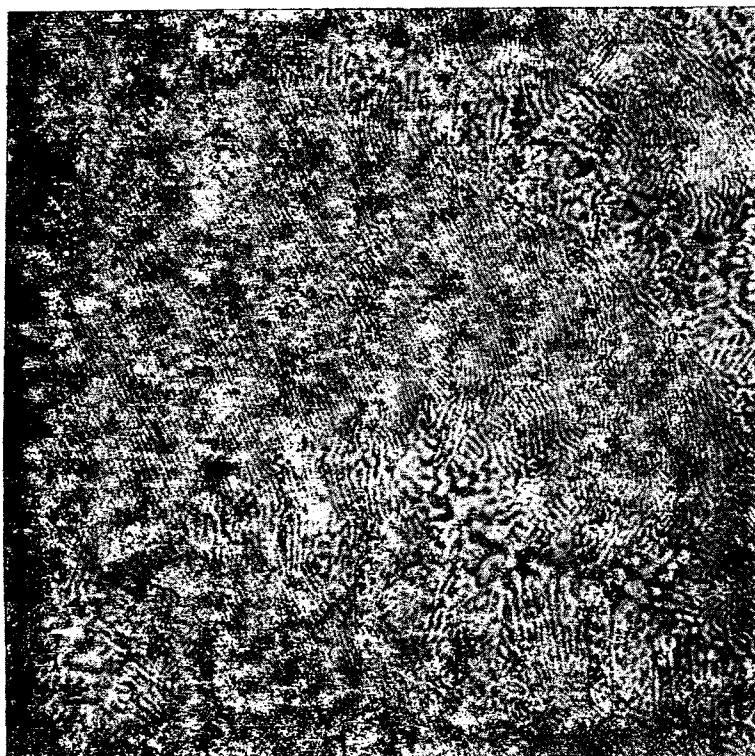
Figura 3 Variación de $\ln(P/A)$ con $1/L^2$ para las estructuras laminar y de fundición templadas en agua, mostrando la constancia de P/A en la estructura laminar.

Figura 4 Representación de $\ln(P/A)$ vs. $1/L^2$ para las estructuras laminar y de colonias enfriadas al aire.

- Figura 5 Variaciones del $\ln(P/A)$ con $1/L^2$ para las estructuras laminar y de colonias templadas en aceite, evidenciándose un marcado paralelismo en el comportamiento de ambas.
- Figura 6 Variaciones del $\ln(P/A)$ con $1/L^2$ para las estructuras laminar y de colonias templadas en agua. Se observa similitud en el comportamiento de ambas estructuras en el rango de L correspondiente a la estructura laminar.
- Figura 7 Se representa la variación, predicha teóricamente, del $\ln(\bar{C}/C_0)$ con $1/L^2$ para velocidad de enfriamiento correspondiente a la de un templado en aire; se incluyen los casos (a) y (b). Figuran asimismo, los resultados experimentales obtenidos para las estructuras laminar y de fundición.
- Figura 8 Representación teórica de las variaciones del $\ln(\bar{C}/C_0)$ con $1/L^2$ para velocidad de enfriamiento correspondiente a la de un templado en aceite. Se incluyen las representaciones de los resultados experimentales obtenidos en distintas estructuras templadas en aceite y en agua.



Micrografia 1



Micrografia 2



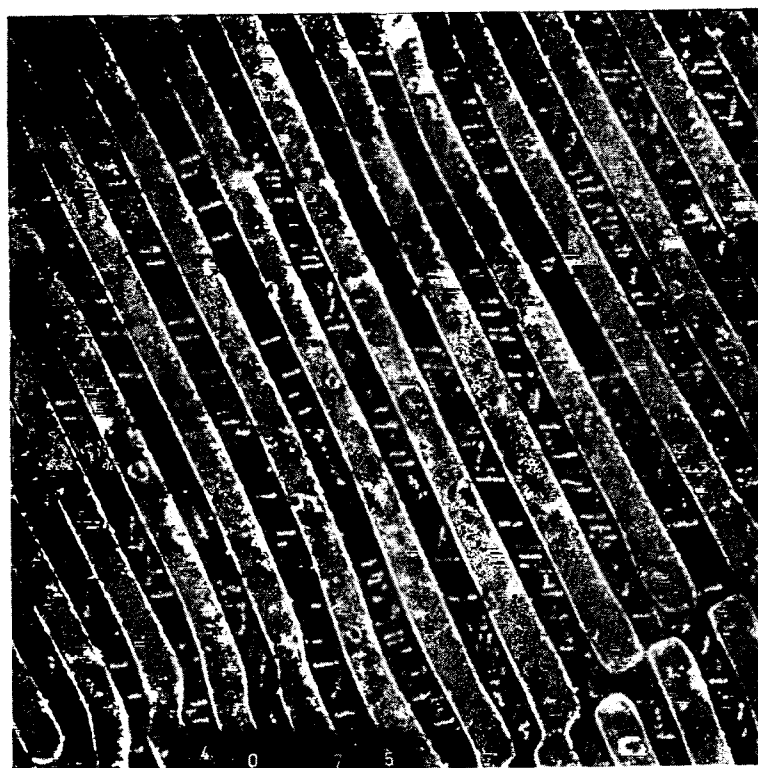
Micrografia 3



Micrografia 4



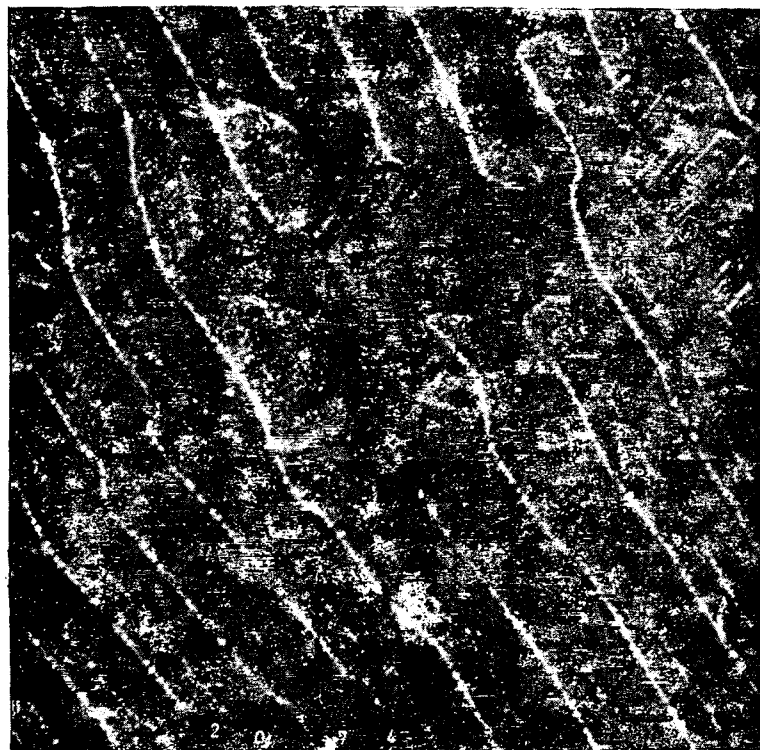
Micrografia 5



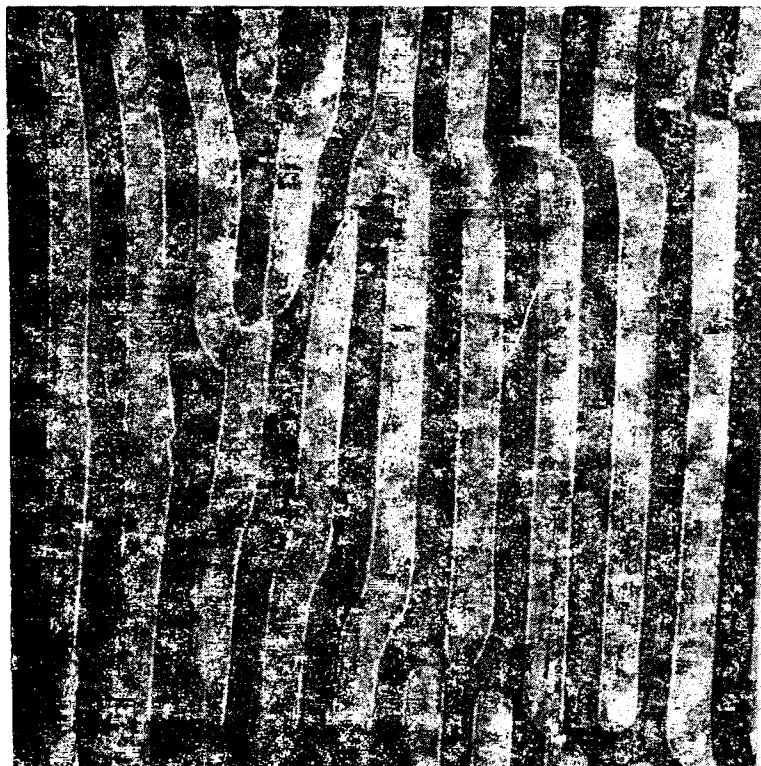
Micrografia 6



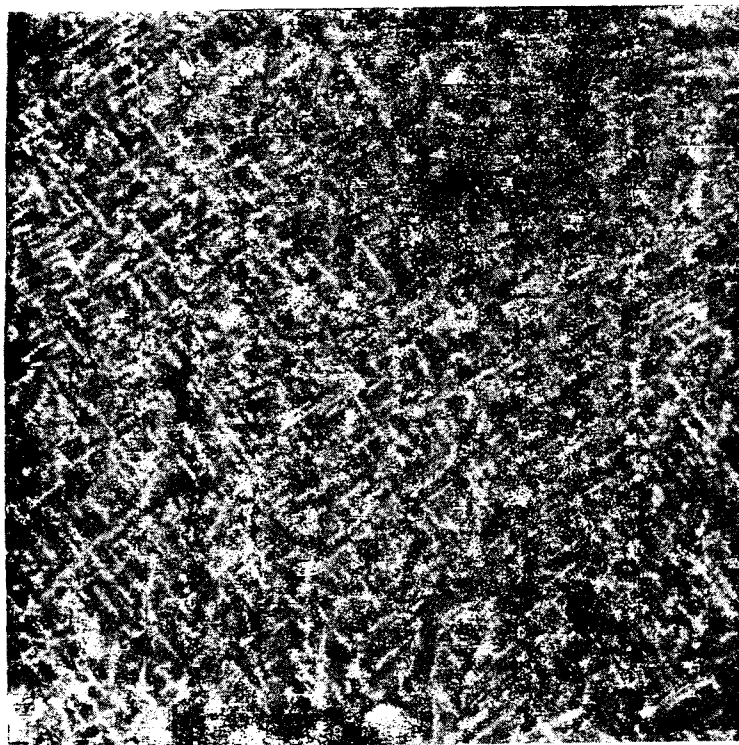
Micrografia 7



Micrografia 8



Micrografía 9



Micrografía 10

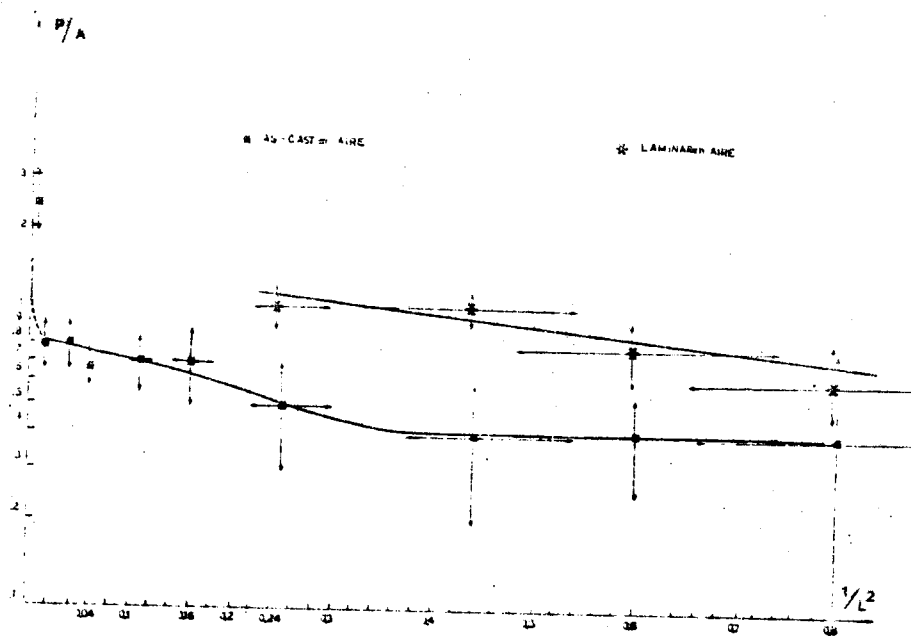


Figura 1

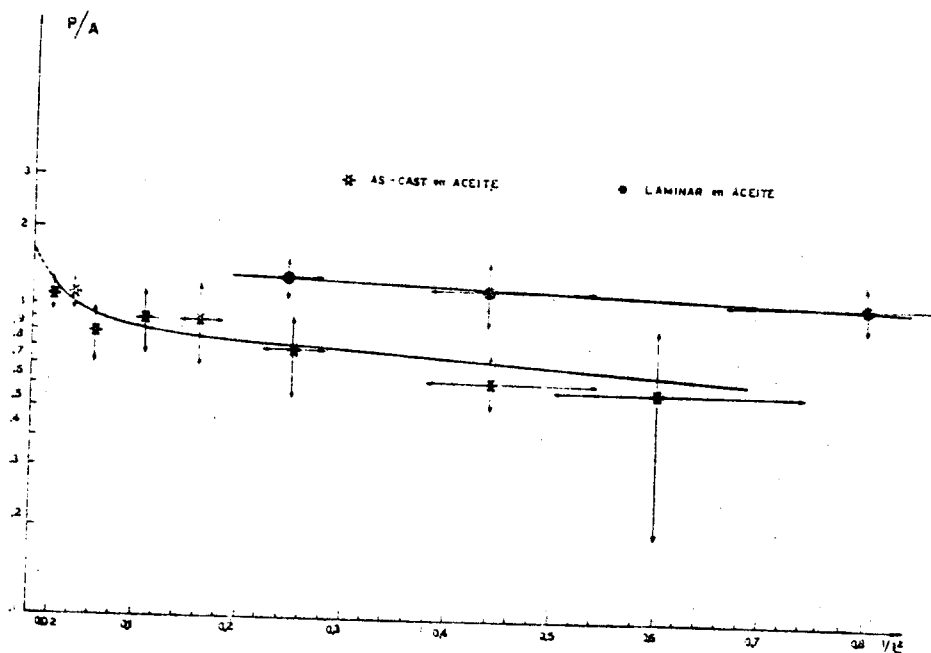


Figura 2

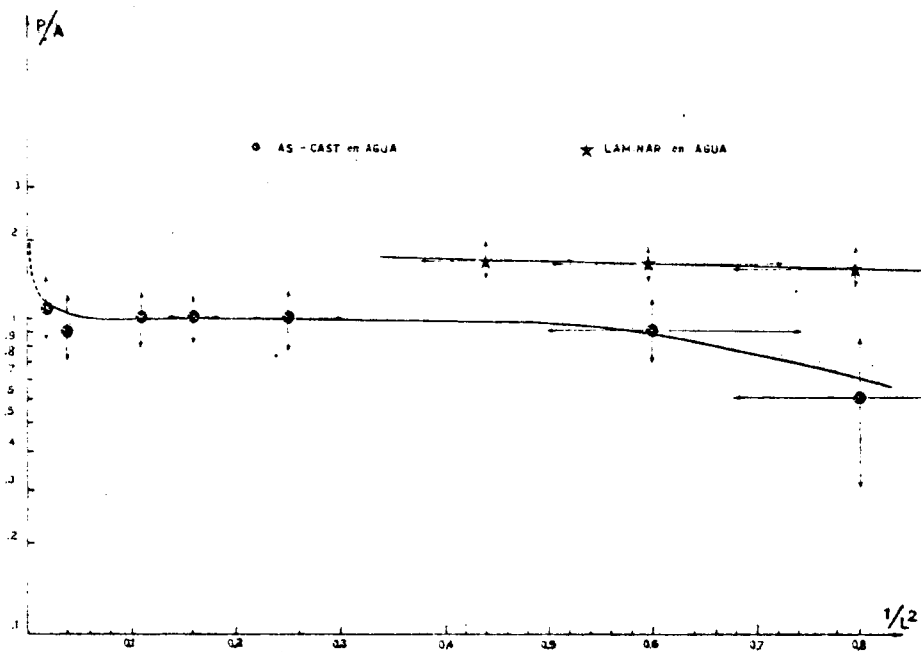


Figura 3

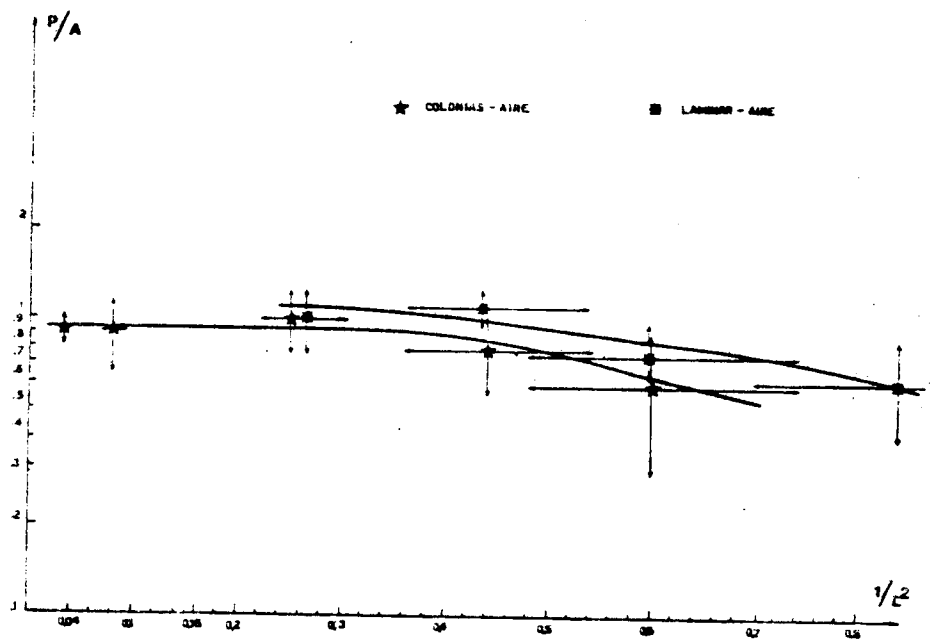


Figura 4

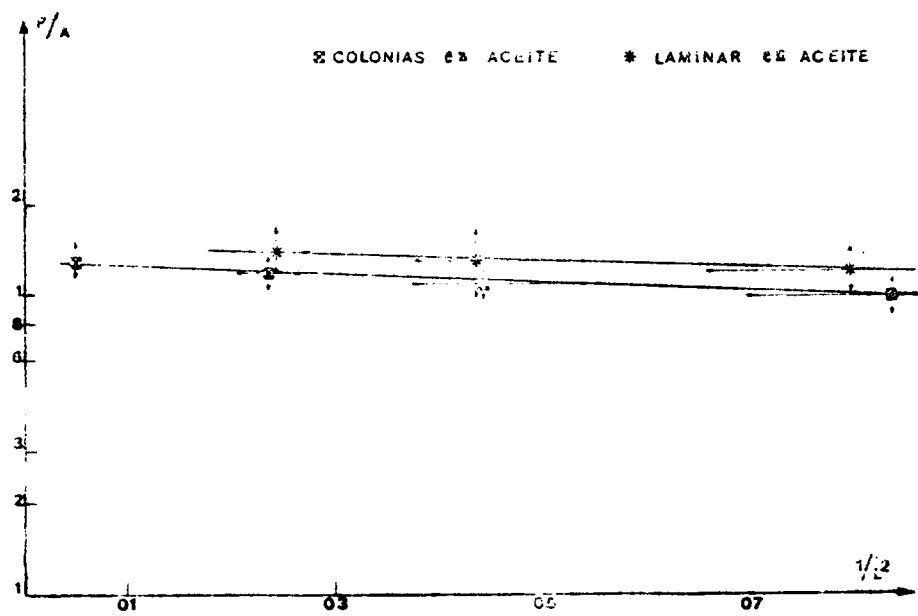


Figura 5

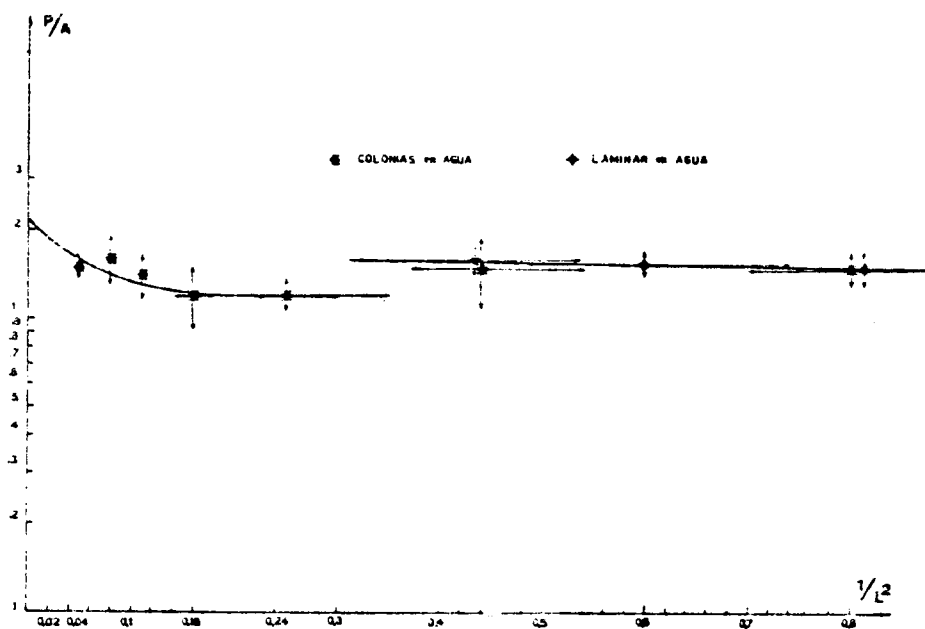


Figura 6

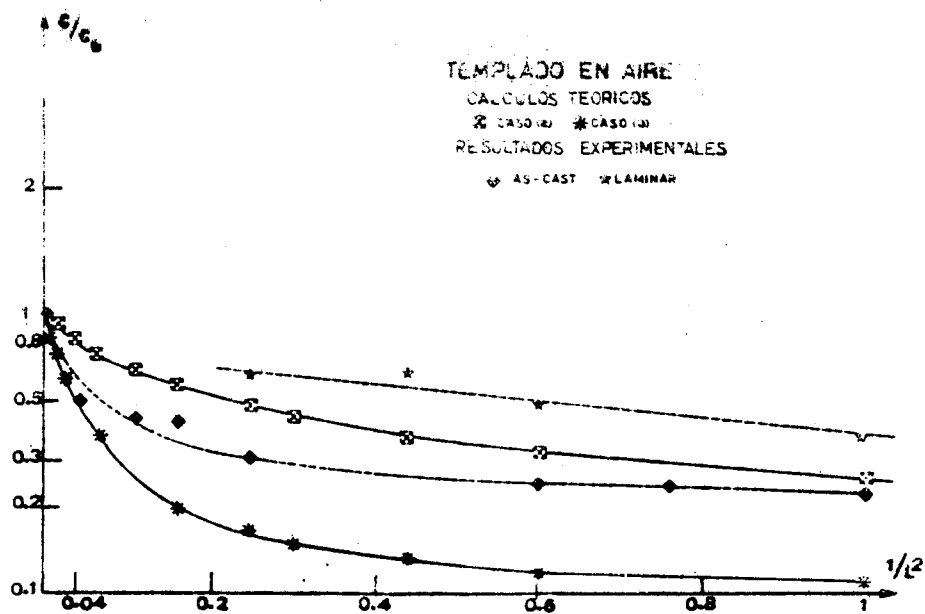


Figura 7

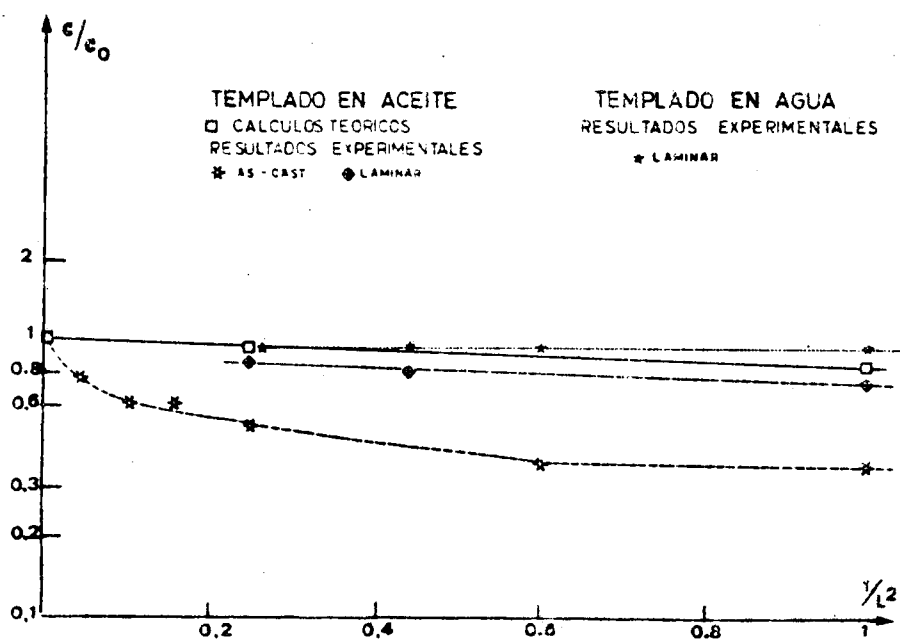


Figura 8