

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA FASE β DEL SISTEMA
TERNARIO Cu-Zn-Al OBTENIDA VÍA ALEACIÓN MECÁNICA.**

DANIELA DEL CARMEN SOTO MARTÍNEZ

Profesor Guía:

Dr. Álvaro Enrique San Martín Ulloa

Trabajo de graduación presentado a la Facultad de Ciencia,
en cumplimiento parcial de los requisitos exigidos
para optar al Título de Ingeniero Físico.

© **Daniela Soto Martínez**

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra en cualquier forma, medio o procedimiento sin permiso por escrito del o los autores.

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA FASE β DEL SISTEMA
TERNARIO Cu-Zn-Al OBTENIDA VÍA ALEACIÓN MECÁNICA.**

Trabajo de graduación presentado a la Facultad de Ciencia, en cumplimiento parcial de los requisitos exigidos para optar al Título de Ingeniero Físico.

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
SANTIAGO – CHILE
2011

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA FASE β DEL SISTEMA
TERNARIO Cu-Zn-Al OBTENIDA VÍA ALEACIÓN MECÁNICA.**

DANIELA DEL CARMEN SOTO MARTINEZ

Este trabajo de Graduación fue elaborado bajo la supervisión del profesor guía Dr. Álvaro San Martín Ulloa del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la Comisión Calificadora.

MSC Bernardo Carrasco Puentes
Director Departamento de Física

Comisión integrada por los profesores:

Dr. Álvaro San Martín

Dr. Daniel Serafini

Dra. Yolanda Vargas

Dr. Víctor Apablaza

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
SANTIAGO – CHILE
2011

*A mis padres y hermanos,
Por el apoyo y cariño incondicional.*

*A mi querido Ricardo Pablo,
"Lo esencial es invisible a los ojos..."*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto DICYT 05 0731 SMU y además recibió el aporte financiero del Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia IM2, filial de Codelco.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	13
1 Capítulo 1: Introducción	14
1.1 Motivación.	15
1.2 Estado del arte.	18
1.3 Problema a estudiar.	20
2 Capítulo 2: Técnicas experimentales.....	21
2.1 Aleado mecánico	21
2.2 Métodos de Consolidación	27
2.2.1 Conformación por Extrusión.....	27
2.2.2 Compactación por electrodescarga y dinámica.	28
2.2.3 Sinterización por pulsos de corriente.	29
2.3 Tratamientos térmicos	31
2.4 Calorimetría diferencial de barrido DSC	34
2.5 Difracción de rayos X	39
2.5.1 Historia.....	39
2.5.2 Técnica de Difracción de Rayos X.	39
2.5.3 Geometría de adquisición.	41
2.5.4 Análisis de la difracción de rayos X.	43
3 Capítulo 3: Desarrollo experimental.....	46
3.1 Procedimiento Experimental	46
3.2 Composición elegida.	46

3.3	Aleado de los polvos.	48
3.4	Conformación por extrusión.	50
3.5	Cortado de muestras	52
3.6	Tratamiento térmico de alta temperatura	53
3.7	Análisis DRX.....	54
3.8	Estudio calorimétrico con DSC y TGA.	55
3.9	Estudio de micrografía.....	56
4	Capítulo 4: Resultados y discusión	59
4.1	Síntesis del compuesto	59
4.1.1	Evolución de los patrones de difracción con el tiempo de molienda.	59
4.1.2	Estudio muestra compactada en verde y tratada térmicamente.	63
4.2	Análisis difracción de rayos X de muestras consolidadas.	74
4.3	Análisis del crecimiento de cristalita y microdeformación.....	83
4.4	Análisis DSC.....	85
4.5	Micrografía Óptica.	91
5	Capítulo 5: Conclusiones	96
6	Capítulo 6: Bibliografía	98

LISTA DE TABLAS

TABLA 2.1: Resumen de los distintos tratamientos	33
TABLA 3.1: Especificaciones de los elementos puros y de la mezcla.....	49
TABLA 4.1: Resumen muestras en verde	64
TABLA 4.2: Resultados de indexación de los peaks	66
TABLA 4.3: Resultados de dimensiones cristalinas del compuesto.	67
TABLA 4.4: Muestras extruídas sin tratamiento térmico.	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Diagrama de fases sistema CuZn	16
FIGURA 1.2: Representación de la diferentes morfologías cristalográficas que forman las redes A2, B2, DO ₃ y L2 ₁	17
FIGURA 2.1: Movimiento de las bolas en Molienda Mecánica y deformación del polvo por impacto entre las bolas.	22
FIGURA 2.2: Esquema del molino planetario.	26
FIGURA 2.3: Tipos de extrusión.	28
FIGURA 2.4: Configuración básica de un sistema SPS típico.....	30
FIGURA 2.5: Etapas del tratamiento térmico.....	32
FIGURA 2.6: Esquema del equipo DSC para medir temperatura instantánea en la muestra.	36
FIGURA 2.7: Ejemplo de curva obtenida mediante DSC.	37
FIGURA 2.8: Diagrama del mecanismo de medida de masa.	38
FIGURA 2.9: Geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X de un conjunto de planos cristalinos hkl, espaciamento d_{hkl}	40
FIGURA 2.10: Geometría de Bragg-Brentano, para difracción de rayos X.	42
FIGURA 2.11: Patrones comparativos (esquemáticos) de rayos difractados por distintos estados de la materia.	43

FIGURA 3.1: Diagrama de fase sistema binario Cu-Zn.....	48
FIGURA 3.2: Molino planetario, del Laboratorio de Aleado Mecánico.	49
FIGURA 3.3: Montaje prensa, pistón y matriz con el calefactor	50
FIGURA 3.4: Barritas recién extruídas y templada en agua.	52
FIGURA 3.5: Barrita torneada, en vista diagonal y transversal	52
FIGURA 3.6: Cortadora Accutom-5, marca Struers.....	53
FIGURA 3.7: Horno Lindberg horizontal del Departamento de Física.....	54
FIGURA 3.8: Horno Lindberg del Departamento de Metalurgia.	54
FIGURA 3.9: Difractómetro Shimadzu XRD 6000 - Laboratorio de Materiales....	55
FIGURA 3.10: Equipo DSC 2920 modulado.	56
FIGURA 3.11: Equipo SDT 2960 DSC-TGA simultaneo.	56
FIGURA 3.12: Microscópio óptico marca LEICA modelo LMDM.....	58
FIGURA 4.1: Perfil DRX de los polvos precursores Cu, Zn, y Al.....	60
FIGURA 4.2: Diagramas DRX para molienda en aire, en función del tiempo de molienda.....	61
FIGURA 4.3: Evolución de los máximos de las fases β' y α con el tiempo, en molienda sin control de oxígeno.	62
FIGURA 4.4: Diagramas de difracción para molienda mecánica en atmósfera de argón, en función del tiempo de molienda.....	63
FIGURA 4.5: Muestras prensadas en verde, divididos por la mitad y encapsulados al vacío en tubos de cuarzo.	64
FIGURA 4.6: Difractograma obtenido de la muestra compactada en verde y sometida a tratamiento térmico.	65
FIGURA 4.7: Perfiles de DRX para las muestras tratadas térmicamente.	66
FIGURA 4.8: Difracción DRX en polvos envejecidos a temperatura ambiente.	68
FIGURA 4.9: Comparación de patrones obtenidos en polvos frescos y envejecidos a temperatura ambiente.....	69
FIGURA 4.10: Patrón DRX observado para polvos tratados en equipo TG.....	70
FIGURA 4.11: Difracción medida para muestra en verde año 2008 envejecida. .	71

FIGURA 4.12: Comparación patrones muestra en verde año 2008 envejecida y misma muestra en el año 2010.	71
FIGURA 4.13: Análisis de la muestra verde envejecida.	72
FIGURA 4.14: Comparación patrones muestra en verde 2008-2010 y misma muestra con tratamiento térmico de templado.	73
FIGURA 4.15: Análisis del perfil para la muestra envejecida y tratada a 800 °C.	74
FIGURA 4.16: Perfil DRX muestra 5B y 1A luego de la extrusión, sin tratamiento térmico.	76
FIGURA 4.17: Muestras tratadas térmicamente a 700 °C, 750 °C, 800 °C y 850 °C por 10 minutos y templadas en agua.....	77
FIGURA 4.18: Perfiles DRX muestras tratadas a 700 °C, 750 °C, 800 °C y 850 °C por 20 minutos y templado en agua fría.	78
FIGURA 4.19: Evolución perfiles de difracción con el tiempo del tratamiento térmico.	79
FIGURA 4.20: Alcance de difusión estimada para Al en Cu y viceversa.	81
FIGURA 4.21: Tratamiento 1.....	82
FIGURA 4.22: Tratamiento 2.....	82
FIGURA 4.23: Tratamiento 3.....	83
FIGURA 4.24: Grafica de tamaño de cristalita en función de la temperatura del tratamiento térmico y duración del calentamiento.	84
FIGURA 4.25: Grafica de microdeformación en función de la temperatura del tratamiento térmico, y el tiempo.....	84
FIGURA 4.26: Rampas de calentamiento y enfriamiento de muestra en polvo aleada por 16 horas.	85
FIGURA 4.27: Muestra tratada térmicamente a 750°C por 20 minutos.....	87
FIGURA 4.28: Muestra tratada térmicamente a 800°C por 120 minutos.	87
FIGURA 4.29: Muestra tratada térmicamente a 800°C por 50 minutos.....	88
FIGURA 4.30: Muestra tratada térmicamente a 850°C por 10 minutos.....	89
FIGURA 4.31: Muestra tratada térmicamente a 800°C por 20 minutos.....	89
FIGURA 4.32: Step quenching de 800°C por 20min y 500°C por 10min.....	90

FIGURA 4.33: Step quenching de 800°C por 20min y 500°C por 5min.....	90
FIGURA 4.34: Step quenching de 800°C por 20min y 100°C por 10min.....	91
FIGURA 4.35: Muestra sin tratamiento térmico. Vista borde en corte transversal.	92
FIGURA 4.36: Vista borde en corte Longitudinal	93
FIGURA 4.37: Vista en corte longitudinal, centro de la barra.	94
FIGURA 4.38: Micrografía a 500x, muestra 5B, templada desde 800 °C.	95

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental producir la fase beta del sistema ternario Cu-Zn-Al mediante la técnica del aleado mecánico. Esta fase beta es de estructura cúbica ordenada del tipo $L2_1$ y es de gran interés en el estudio de materiales con **memoria de forma**¹. Tradicionalmente las aleaciones de este sistema se producen por la fusión de los elementos y la fase beta de interés se logra retener a temperatura ambiente mediante un enfriamiento rápido. La utilización de la aleación mecánica - en el presente caso - evita la fusión de los componentes y entrega una aleación en polvo (nanoestructurada) con una alta homogeneidad química.

En la presente investigación, se realizó aleado mecánico en atmósfera controlada a mezclas de Cu, 20Zn y 7,1Al (% en peso), usando un molino planetario marca RETSCH (modelo PM100) bajo condiciones energéticas fijas. La evolución de las fases en relación al tiempo de molienda se estudió por medio de la técnica de DRX en pequeñas muestras del material obtenidas a los tiempos de 8, 16, 24, 48, 96 y 120 horas de molienda.

El producto en polvo obtenido, es fundamentalmente la fase intermetálica β del sistema Cu-Zn-Al, con algunos componentes de la fase α . El polvo fue consolidado por dos vías: compactación en frío de baja presión y mayoritariamente por medio de extrusión en caliente. De las barras obtenidas se cortaron muestras cilíndricas para los estudios posteriores.

Las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico con el fin de estabilizar la fase de interés, la cual se evidenciaba por medio de DRX. Los ensayos de DSC se realizaron para observar la transformación de baja temperatura del material con memoria de forma. Los estudios de metalografía en muestras tratadas térmicamente permitieron revelar la existencia de fases homogéneas.

¹ Estos materiales pueden ser deformados a una cierta temperatura, pero luego al ser calentados o enfriados, recuperan su forma original, es decir, ellos "recuerdan" su forma inicial. El efecto está ligado a una transformación de fase reversible, la cual se produce sin difusión y se caracteriza por el cizallamiento de la red cristalina. Por razones históricas se ha utilizado la nomenclatura usada en los aceros, donde la fase de baja temperatura se denomina martensita y la de alta temperatura se designa por austenita o fase beta (β).

1 Capítulo 1: Introducción

El cobre, como materia prima base en la economía de este país, merece especial atención por parte de la ciencia local, dado que hoy básicamente el preciado metal es explotado en Chile, y vendido en bruto a países desarrollados, regresando convertido en sofisticada tecnología.

Las aplicaciones para el cobre hoy son muy variadas. Desde simples cañerías, monedas, cableado eléctrico, hasta elementos de circuitería y complejos chips, además de una múltiple gama de aleaciones.

Caracterizándose el cobre por su capacidad conductora eléctrica y térmica, sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y propiedades antimicrobianas, el cobre, abre al investigador una ventana al desarrollo de nuevos usos de dicho material. El cobre tiene además la propiedad de que permite ser aleado con otros metales, formando compuestos con nuevas características.

Por otro lado, desde siempre se trabaja en el desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades mecánicas que un metal en estado puro.

Dentro de este tipo de materiales aparecen las aleaciones en base cobre, que han presentado la transformación de fase en estado sólido de tipo martensítica.

Existen estados de aleación en cobre que presentan la transición β - β' acompañado de una deformación macroscópica del material, inducido por un cambio en la temperatura. Este tipo de aleaciones son llamadas aleaciones con memoria. El término “memoria de forma” es usado para describir la propiedad de algunos materiales que pueden ser deformados a una determinada temperatura, pero que luego al ser calentados o enfriados, vuelven a su forma original. Es decir, ellos “recuerdan” su forma inicial. Las aleaciones que exhiben este efecto son conocidas como SMA, por el acrónimo del inglés *Shape Memory Alloys*.

1.1 Motivación.

Una transformación de fase en estado sólido puede ocurrir por dos mecanismos: difusional o adifusional.

Las transformaciones por difusión son aquellas en las que sólo se puede formar una nueva fase cristalina moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Dado que se requiere una migración atómica, la evolución de este tipo de transformación depende del tiempo y la temperatura.

En las transformaciones adifusionales ocurre un desplazamiento de los átomos, los que se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable. Dado que no es necesaria una migración atómica, estas transformaciones por desplazamiento generalmente son independientes del tiempo, y el movimiento de la interfase es muy rápido.

Las transformaciones martensíticas son de este segundo tipo, se producen en ausencia de difusión atómica, y se caracterizan, esencialmente, por un cizallamiento homogéneo de la red, el que produce un cambio en la estructura cristalina. Es por esto, que el movimiento no se da en distancias relativamente grandes, y que tanto la fase inicial como el producto de la transformación tienen la misma composición química y orden atómico de la fase inicial, es decir, los átomos mantienen los mismos vecinos luego de la transformación. Estos desplazamientos atómicos son coordinados y de tamaños menores a las distancias interatómicas, los que permiten la obtención de la nueva fase.

Por razones históricas, se asocia a la transformación martensítica con un tipo de cambio de fase presentado en los aceros templados, observada por el metalúrgico alemán Adolf Martens. La fase de baja temperatura se conoce como martensita, mientras la fase de alta temperatura es conocida como austenita.

Como el CuZnAl corresponde a un compuesto terciario, podemos utilizar la relación de zinc equivalente para asociar sus fases con el sistema binario CuZn. El zinc equivalente corresponde al contenido de zinc de un latón simple (CuZn)

presentando las mismas cantidades relativas de fase de éste, en un latón especial (CuZnX), con un elemento "X" de adición. El concepto zinc equivalente será visto más en detalle en el Capítulo 3.

Con esto podemos relacionar las fases de interés con el diagrama de fases [1] que se presenta en la **FIGURA 1.1**. Donde se puede apreciar la transformación de estado sólido, siendo la fase martensita asociada a la fase β' , mientras las austenita corresponde a la fase β .

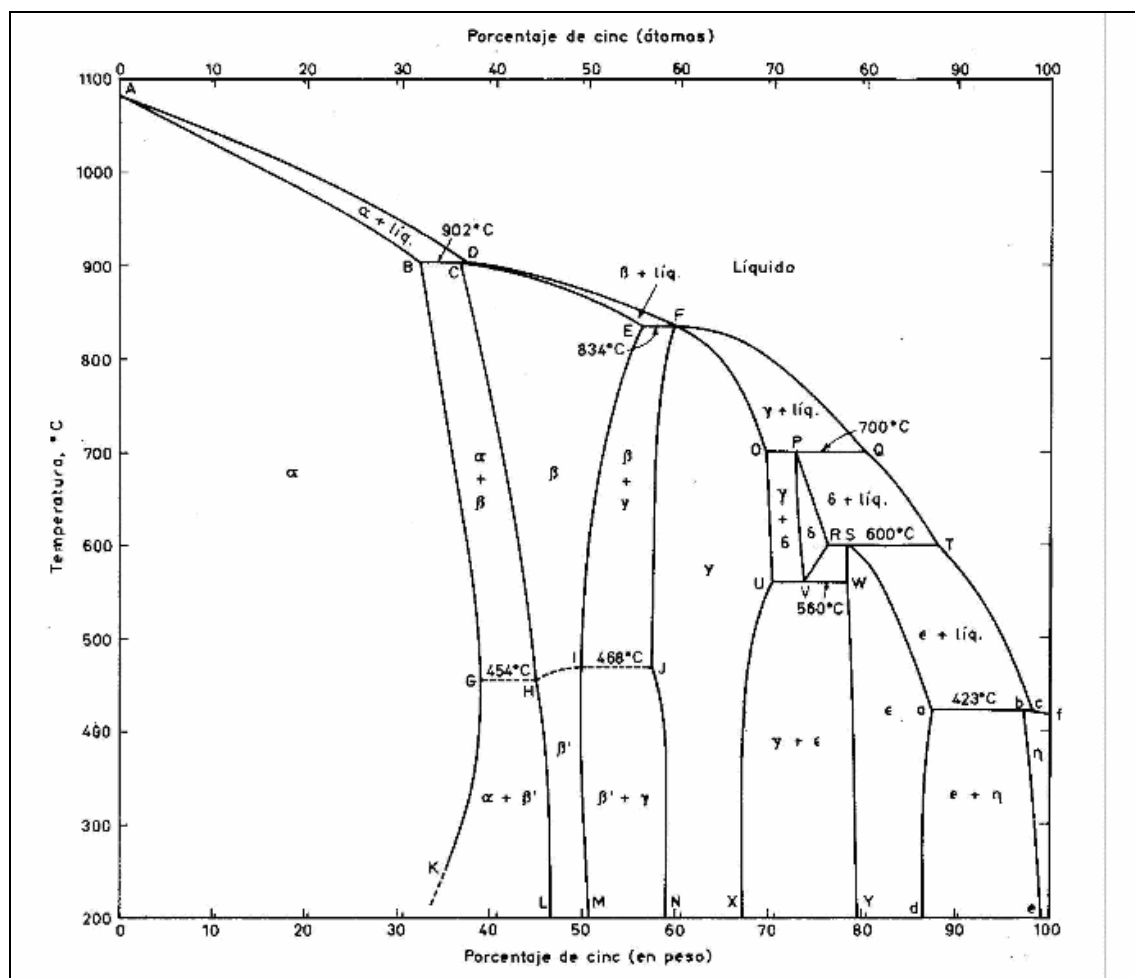


FIGURA 1.1: Diagrama de fases sistema CuZn

Las aleaciones en base cobre que poseen esta transformación son muy útiles en el campo de Ingeniería Civil. Específicamente, el comportamiento superelástico de estos materiales, ya que tienen gran capacidad de ser trabajados y maquinados, en forma de alambres y barras, dando la posibilidad de nuevos diseños de dispositivos pasivos, por ejemplo, para uso en sistemas antisísmicos, por su capacidad de disipar energía mecánica [2].

Las aleaciones CuZnAl, en fase β , a alta temperatura poseen una estructura desordenada de tipo A2 que corresponde al grupo espacial de simetría $Im\bar{3}m$, tipo CsCl. Al ser sometida a temple con el fin de evitar la precipitación de la fase α , la fase β puede cambiar a una estructura ordenada tipo B2 ($Pm\bar{3}m$), DO_3 ($Fm\bar{3}m$) o $L2_1$. Apoyándonos en la **FIGURA 1.2** se puede apreciar las diferentes morfologías cristalinas que forman las redes A2, B2, DO_3 y $L2_1$. Un enfriamiento por debajo de la temperatura de inicio de la fase martensita M_s hace que las estructuras B2 y DO_3 o $L2_1$ transformen a 9R y 18R martensíticas, respectivamente.

Cabe destacar que para aleaciones con composición estequiométrica se produce una transformación de orden homogénea en todo el material mientras que para las aleaciones no estequiométricas, la transformación es heterogénea, de manera que el orden final no es perfecto en todo el material. A continuación se presenta en detalle la cristalografía de diferentes estructuras obtenidas para el sistema CuZnAl:

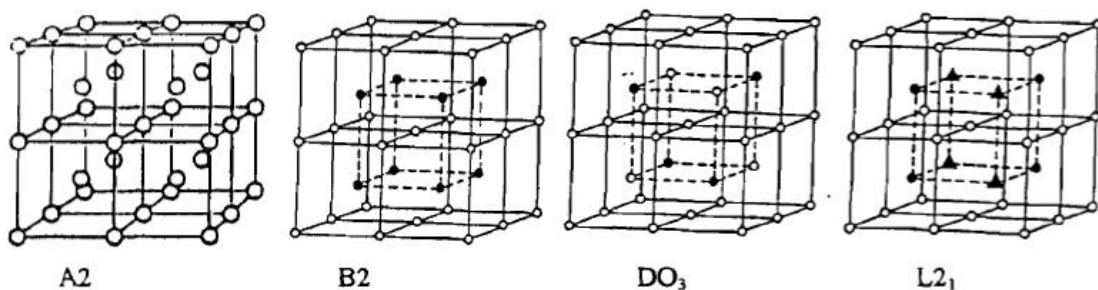


FIGURA 1.2: Representación de la diferentes morfologías cristalográficas que forman las redes A2, B2, DO_3 y $L2_1$.

La estructura A2 del grupo $Im\bar{3}m$, se encuentra en estado desordenado.

La estructura ordenada B2 corresponde al grupo de simetría $Pm\bar{3}m$, en el que los átomos de cobre ocupan las posiciones (0,0,0), mientras que el Zn y/o el Al ocupan el centro de la celda (1/2,1/2,1/2). La composición estequiométrica ideal sería 50% at. de Cu y 50% at. Zn y/o Al. La red B2 tiene el mismo parámetro de red que A2.

La estructura ordenada DO_3 que posee un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ está constituida por átomos de Cu ocupando los vértices (0,0,0), las posiciones medias de las aristas (1/2,0,0) y los centros de las caras (1/2, 1/2, 0), así como las cuatro posiciones interiores (1/4, 1/4,1/4). Las otras cuatro posiciones interiores (3/4, 1/4,1/4), se ocupan aleatoriamente con dos átomos de Zn y dos de Al. La estequiometría ideal del orden DO_3 es 75% at. de Cu y 25% at. de Zn/Al. El parámetro de red es doble al de la estructura desordenada A2.

La estructura ordenada $L2_1$ posee el mismo grupo espacial que la DO_3 , $Fm\bar{3}m$ en la cual los átomos de Cu se sitúan ocupando los vértices de la celda (0,0,0), la posición media de las aristas (1/2,0,0) y los centros de las caras (1/2,1/2, 0). Se establecen entonces dos subredes que en el caso del CuZnAl implican que el Zn se sitúa en las posiciones (1/4,1/4,1/4) y el Al en las posiciones (3/4,1/4,1/4). La estequiometría ideal es entonces, en porcentaje atómico 50% Cu, 25% at Zn y 25% at Al. El parámetro de red es el doble del de la red A2 [3].

1.2 Estado del arte.

Se encuentra en la literatura reportes de una gran variedad de aleaciones que presentan transformaciones de fase, inducidas por cambios de temperatura, con resultados asociados a fenómenos de superelasticidad y cambio de forma macroscópica,

Los primeros resultados se encontraron en 1932, cuando A. Ölander observó que la aleación AuCd presentaba el efecto superelástico. Luego, en 1938, A. Greninger

y V. Mooradian observaron la aparición y desaparición de fase martensita a medida que crecía y decrecía la temperatura en una aleación de Cu-Zn [4].

Posteriormente, en 1963, se descubrió el nitinol, una aleación de Ni-Ti, el que ofreció el efecto de memoria de forma de manera más notoria respecto a las aleaciones conocidas, y además por ser biocompatible, permite su uso en aplicaciones médicas, lo que potencia su investigación, teniendo en contra su alto costo.

Desde los años 70' se trabajan también otras aleaciones, entre ellas las aleaciones en base a cobre. Aquí se encuentran los compuestos CuZn, CuZnAl, CuZnAlSi, CuZnAlNi, CuZnAlTiB, CuZnNi, que han ofrecido interesantes resultados. Éstas respecto al nitinol, son más fáciles de trabajar, y ofrecen mejor superelasticidad, para aplicaciones ingenieriles, además que en costos son mucho más convenientes.

Las aleaciones de cobre con zinc, para presentar la transformación podrían aceptar concentraciones aproximadas de hasta 50% (wt) de zinc, según el diagrama de fases, donde es posible observar la transición β' - β , **FIGURA 1.1**.

Estos materiales se suelen obtener mediante fundición, pero debido a la diferencia en los puntos de fusión de los elementos, en muchos casos no es posible obtener un buen resultado, pudiendo precipitar fases no deseadas y perdiendo masa del elemento con temperatura de fusión más baja. Además el crecimiento de granos a alta temperatura, afecta en la obtención de superelasticidad y por lo tanto al efecto deseado. Los métodos tradicionales no optimizan el resultado, y a nivel industrial resulta muy complicado reproducir una aleación que haya mostrado, a nivel de laboratorio, un resultado favorable.

La superelasticidad de estas aleaciones basadas en cobre, dependen fundamentalmente de cinco factores: composición del material, temperatura a la que se realiza la aplicación, tratamientos termomecánicos, tamaño de grano y aleación de otro elemento. Combinando estos factores se podría manejar la

superelasticidad y controlar el rango de temperatura adecuado para la transformación.

1.3 Problema a estudiar.

Como se menciona en el punto anterior, mediante los métodos convencionales, de obtención de aleaciones en el sistema CuZnAl, pueden no resultar las propiedades mecánicas deseadas. Resultan composiciones químicas no homogéneas, con inclusiones de fases secundarias que fragilizan el material. Además suelen tener un gran tamaño de grano en el producto final, lo que disminuye su ductilidad.

En la literatura se informa de agregados de otros oligoelementos (B, P, Si, etc.) con el fin de evitar el crecimiento de grano por precipitados. Sin embargo, en estos trabajos generalmente no se obtienen resultados positivos por ser ineficientes o por eliminar el efecto de memoria.

Existe una técnica donde se ocupa como medio de aleado, energía mecánica, imprimiendo deformaciones severas al material, de forma repetitiva. Por este medio se logra realizar una mezcla íntima entre los elementos, lográndose la difusión entre las redes cristalinas, obteniéndose nuevos estados metaestables.

El método es conocido como aleado mecánico, y se pueden obtener aleaciones nanocristalinas, aleadas en frío gracias al uso de la energía mecánica. Esta técnica permite obtener aleaciones de elementos con punto de fusión disímiles como lo son Cu, Zn y Al.

En el presente trabajo se quiere aprovechar los beneficios de la técnica de aleación mecánica, para obtener un compuesto con grano fino y composición homogénea a partir de polvos elementales de Cu, Zn y Al.

El compuesto que se encuentre, será conformado en sólido, para estudiar sus propiedades cristalinas y estabilidad de fases presentes.

2 Capítulo 2: Técnicas experimentales

2.1 Aleado mecánico

El aleado mecánico (AM) es un proceso de no equilibrio, versátil y sencillo para obtener nuevos materiales, utilizando energía mecánica.

El proceso de AM fue desarrollado alrededor de 1966 por John Benjamin y sus colaboradores del Laboratorio de Investigación Paul D. Merica de la Compañía Internacional de Níquel. Su objetivo principal fue producir aleaciones endurecibles por dispersión de óxidos en superaleaciones base hierro y níquel, con el fin de aumentar su resistencia mecánica a elevadas temperaturas.

Este proceso fue denominado “*milling-mixing*” (mezclado por molienda). Fue a finales de los años 60 cuando Ewan C. MacQueen creó el término de aleado mecánico (“*mechanical alloying*”).

El proceso de aleado mecánico es utilizado para la producción de compuestos metálicos en forma de polvo con una microestructura controlada, definido como un proceso de molienda de polvos, generalmente en seco, donde se utiliza un equipo capaz de producir fuerzas de impacto con alta energía.

Generalmente se emplea un molino de bolas. Partiendo de una mezcla de polvo o fragmentos de elementos puros, la aleación se consigue mediante la repetida soldadura y fractura de las partículas de polvo, debido al atrapamiento entre las bolas y las paredes del recipiente. En las etapas iniciales del proceso el polvo metálico es todavía blando (desde el punto de vista de las propiedades mecánicas) y tiende a soldarse. Si el proceso continúa el polvo se endurece y su capacidad de deformación sin fracturarse decrece. Pasado un tiempo, la tendencia a soldarse y la tendencia a fracturarse llegan a un equilibrio y el tamaño de las partículas de polvo alcanza un valor prácticamente constante. Este polvo, compuesto por pequeñas partículas soldadas, tiene una característica estructura laminar.

Si el proceso continúa, el tamaño de partícula disminuye ligeramente y se refina la estructura interna. El espesor de las láminas va disminuyendo debido a los repetidos impactos con las bolas, y al mismo tiempo el número de láminas en cada partícula aumenta. Tras largos tiempos de molienda, y debido al endurecimiento, esta tendencia al refinamiento de la estructura interna decrece [5].

En el caso de introducir un solo tipo de material se obtiene el refinamiento de grano del mismo, pero si se introducen dos o más materiales ocurre una combinación atómica hasta obtener una aleación verdadera de los compuestos.

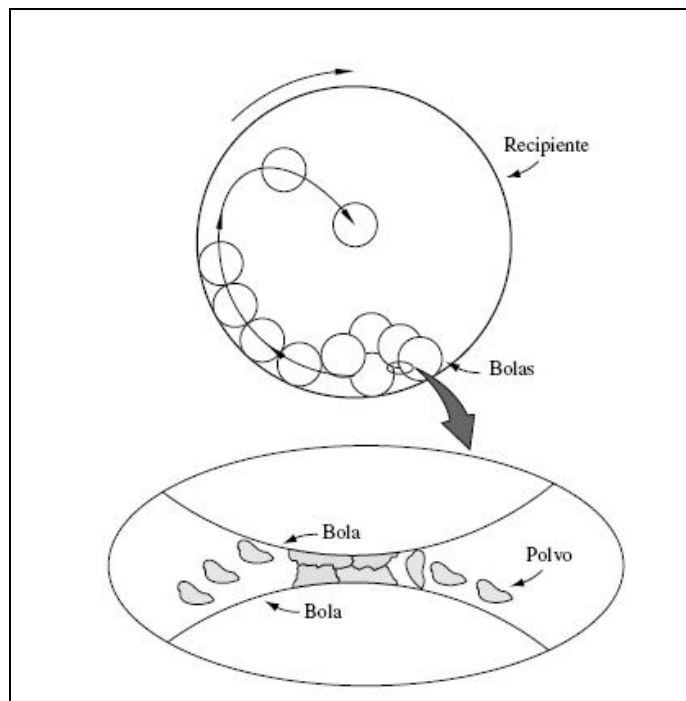


FIGURA 2.1: Movimiento de las bolas en Molienda Mecánica y deformación del polvo por impacto entre las bolas.

El uso de esta técnica permite alejar metales con muy diferentes puntos de fusión, puesto que empleando técnicas convencionales, puede ocurrir que aunque en fase líquida ambos metales formen una solución, pero en el enfriamiento el metal con menor punto de fusión tiende a segregarse.

También permite aumentar el rango de solubilidad entre dos metales, y obtener fases amorfas, fases metaestables y fases que no son accesibles mediante otras técnicas.

Uno de los requisitos necesarios para preparar una aleación mediante este procedimiento es el incluir al menos un metal dúctil que actúe como aglomerante y mantenga unidos a los otros elementos. Los metales que generalmente se emplean son el Ni, Cu, Fe, Al. Incluso materiales frágiles, bajo el estado de extrema compresión axial que se produce cuando las partículas de polvo son atrapadas entre las bolas, son capaces de deformarse plásticamente antes de la fractura. También se han empleado compuestos como óxidos, carburos, nitruros, alúminas, y elementos como el O ó el B, e incluso es posible introducir N₂, O₂, H₂, modificando la atmósfera empleada durante la molienda [6].

Preparación de las muestras y parámetros que intervienen.

Como se ha dicho anteriormente, el aleado mecánico es un proceso de molienda a alta energía. Generalmente se parte de elementos puros en forma de polvo, aunque también es posible partir de polvo de material ya aleado.

Para evitar la oxidación de la muestra debido al oxígeno residual presente durante la molienda se suele trabajar empleando una atmósfera inerte (generalmente argón de gran pureza). Esto se consigue realizando toda la manipulación del polvo en el interior de una cámara de guantes con la atmósfera deseada. En ella, el polvo de partida es masado y se mezcla con la composición nominal que se desea preparar, y se introduce en un jarro o contenedor, junto con las bolas que realizarán la molienda.

Una vez sellado este jarro, se comienza el proceso de aleado empleando un molino de bolas apropiado.

Los parámetros que intervienen en el proceso son el tiempo de molienda y la energía intercambiada entre las bolas y las partículas de polvo, cuando éstas quedan atrapadas entre las bolas y las paredes del recipiente.

De la influencia de estos parámetros en el proceso de aleado mecánico se sabe que el desorden aumenta con el tiempo de molienda. Cuando el sistema permita la amorfización, a medida que se incremente este tiempo aumentará la cantidad de fase amorfa formada [7].

Los parámetros generales del aleado mecánico son:

Relación de carga. Razón entre la masa de las bolas y el polvo introducido en la vasija. Influye, fundamentalmente, en el tiempo para completar la molienda y además, permite controlar el tamaño medio de las partículas de polvo.

Energía y tiempo de molienda. Afectan a la energía de la molienda y por tanto, a la deformación introducida en el polvo. En la bibliografía es posible encontrar tiempos que oscilan entre unos pocos minutos y días dependiendo de las características buscadas en el material.

Temperatura. Una mayor temperatura de refrigeración produce un aumento de la temperatura en el interior de la vasija. Esto permitiría alcanzar la energía de activación de posibles reacciones para que tuvieran lugar durante la molienda.

Tamaño y densidad de las bolas. Al aumentar el tamaño de las bolas se incrementa la cantidad de polvo implicado en los choques durante el aleado mecánico. Por tanto, se disminuye el tiempo necesario para completar la molienda. En cuanto a la densidad de las bolas, afecta en gran medida a su energía de impacto, pudiendo favorecer la aparición de reacciones durante la molienda. Se ha demostrado que la energía de activación de una reacción química disminuye durante los procesos de aleado mecánico y su descenso, está directamente relacionado con la energía transmitida al material a través de los impactos de las bolas.

Carga total del molino. Sobre todo afecta a la velocidad de engrosamiento de las partículas durante la molienda, de modo que aumenta al hacerlo la carga total de polvo y bolas en el molino. Si el llenado de la vasija es excesivo disminuye el camino medio que pueden recorrer las bolas sin chocar y en consecuencia, se reduce la energía de impacto.

Atmósfera de molienda. En función del efecto deseado se puede optar por una atmósfera de molienda inerte o por otra compuesta por gases que puedan reaccionar con el material durante la molienda.

Tipo de molino. Básicamente, el tipo de molino establece la energía mecánica transferida al polvo en cada impacto, determinando el tiempo de proceso requerido para finalizar la molienda.

Actualmente existen numerosos tipos de molinos, aunque entre los más conocidos se encuentran:

Molino de bolas tipo Attritor. Permite procesar cantidades moderadas de polvo (normalmente del orden de kilos) en tiempos no muy largos (del orden de horas). Las bolas y la carga de polvo se encuentran contenidas en un recipiente estacionario y son agitadas por un rotor con brazos radiales.

Molino vibratorio. Un ejemplo es el SPEX (marca registrada por SYSTECH Co.). Puede procesar pequeñas cantidades de polvo (típicamente entre 10 y 20 g) en tiempos relativamente pequeños (generalmente menos de 1 hora). La carga de bolas y polvo se colocan en un pequeño vial que se agita a alta frecuencia (> 600 rpm) en un ciclo complejo que implica movimientos en las tres direcciones espaciales.

Molino planetario. La cantidad de material que puede procesar se encuentra entre la que es capaz de moler el SPEX y el Attritor. Está formado por una serie de contenedores, en los que se introduce la carga de bolas y polvo, dispuestos sobre una plataforma giratoria. El movimiento de cada recipiente involucra rotación alrededor de dos ejes paralelos, análogos a los movimientos de rotación de la tierra en torno al sol, de aquí su nombre. La base gira en un sentido, con una

velocidad angular ω_p mientras los contenedores, rotando sobre su eje, lo hacen en sentido contrario con una velocidad angular ω_v . La velocidad de la bola abandonando la pared es v_b , como puede apreciarse en la **FIGURA 2.2**. De este modo, se traslada al polvo la combinación de las fuerzas centrífugas creadas por ambos movimientos. El mecanismo de molienda alcanza niveles de energía de impacto elevada que pueden ser reguladas cambiando la velocidad de rotación del disco.

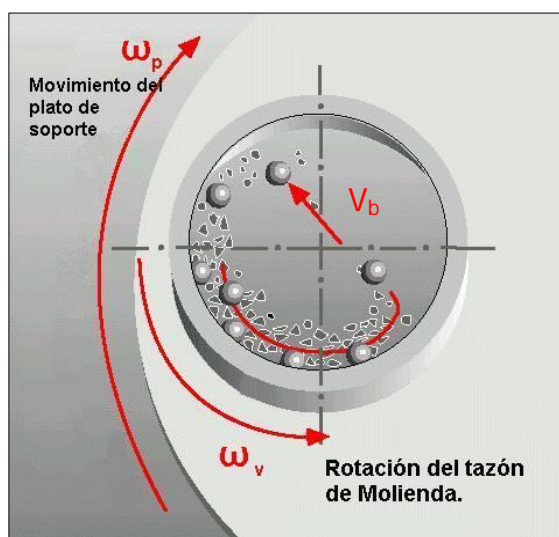


FIGURA 2.2: Esquema del molino planetario.

Las velocidades alcanzadas por los medios moledores son un orden de magnitud superior a las alcanzadas en molinos del tipo Attritor; sin embargo, la frecuencia de impacto es menor que en los SPEX y por esta razón, se considera de menor energía con respecto a éste último.

Este método ofrece la obtención de compuestos a un precio mucho más bajo que otras técnicas como fundición, debido a la diferencia de energía que se imprime a los materiales.

2.2 Métodos de Consolidación

Existen diferentes métodos para efectuar la consolidación de materiales en polvo, cada uno ofrece ciertas ventajas y desventajas en cuanto a la densificación y retención de las propiedades o características del producto.

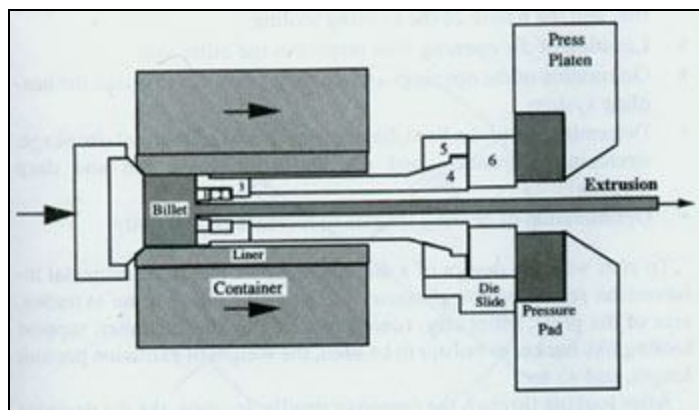
Algunos de los procesos convencionales incluyen la compactación estática, la extrusión hidrostática, la compactación por electrodescarga, la compactación isostática en caliente (HIP), el proceso CERACON, el sinterizado por chispa de plasma (SPS) y la compactación dinámica. A continuación serán descritos algunos de los métodos mencionados.

2.2.1 Conformación por Extrusión.

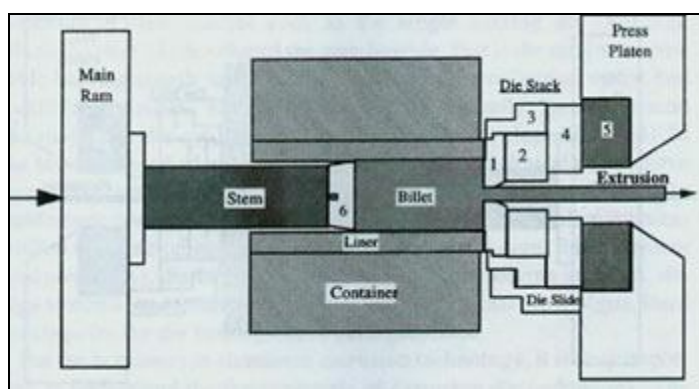
La extrusión en prensa es un procedimiento de conformación por deformación plástica, que consiste en moldear un metal, en caliente o frío, por compresión en un recipiente obturado en un extremo con una matriz o hilera que presenta un orificio con las dimensiones aproximadas del producto que se desea obtener y por el otro extremo un disco macizo, llamado disco de presión.

Este proceso de compresión indirecta es esencialmente de trabajo en caliente, donde el material, se coloca dentro de un contenedor de metal y es comprimido por medio de un émbolo, de manera que sea expulsado a través del orificio de la matriz.

El metal expulsado o extruído toma la forma del orificio. El proceso puede llevarse a cabo por dos métodos llamados: *extrusión directa*, donde el pistón está sobre el lingote en el lado opuesto al molde y el metal es empujado hacia el dado por el movimiento del pistón **FIGURA 2.3 (a)**, o *extrusión indirecta* o inversa, en la que el molde y el pistón están del mismo lado del lingote y el molde es forzado dentro del lingote, por el movimiento del émbolo **FIGURA 2.3 (b)** [8].



a) Extrusión Directa



b) Extrusión Inversa

FIGURA 2.3: Tipos de extrusión.

2.2.2 Compactación por electrodescarga y dinámica.

Las compactaciones por electrodescarga y dinámica, permiten retener en mayor grado las características nanoestructurales. La compactación dinámica tiene lugar por el paso de una onda de choque intensa (fuerte pulso de presión en tiempos cortos del orden de microsegundos) a través de las partículas de polvo. Puede realizarse en dos formas: ya sea por la detonación de un explosivo, o por el impacto de un proyectil a alta velocidad, lanzado generalmente por un cañón de gas comprimido. El primero tiene la ventaja de una menor inversión de capital, las posibilidades de producir piezas grandes y, además, obtener configuraciones diseñadas. El segundo método posee la ventaja de un mejor control en los parámetros de choque y, de esta manera, poder estudiar con detalle los aspectos

físicos de la consolidación. Debido a las ventajas que ofrece la compactación dinámica para obtener densificaciones relativas elevadas y retener las propiedades del material, este proceso es empleado exitosamente para compactar materiales nanocristalinos, metaestables, amorfos. Asimismo, se han propuesto y tratado de poner en evidencia distintos mecanismos por los que tiene lugar la compactación dinámica; pero aún no existe evidencia para determinar con exactitud cuál se realiza durante la compactación de polvos con tamaño de grano nanométrico [9].

2.2.3 Sinterización por pulsos de corriente.

El método de sinterización por pulsos o por chispa fue investigado y patentado en la década de 1960 [10]. Este método se utiliza para obtener polvos compactos de metal, mediante el uso de presión combinado con pulsos de corriente directa para calentar rápidamente la muestra. Sin embargo, debido al alto costo de los equipos y la baja eficiencia de sinterización ésta no se sometió a un uso más amplio, en ese tiempo.

El concepto fue desarrollado durante mediados de 1980 a 1990, y apareció una nueva generación de aparatos de sinterización, con el nombre de Plasma Activated Sintering (PAS) [11], la que alcanzaba alrededor de 5 Ton y pulsos de corriente continua superiores a 800 A. Ésta se utilizaba en el área de investigación. Sin embargo, una tercera generación, debutó como Spark Plasma Sintering (SPS) [12], con avanzada tecnología. El sistema SPS genera entre 10 a 100 Ton y entre 2.000 a 20.000 A de corriente directa. Este nuevo sistema alcanzó mayor reputación en el área de procesos industriales.

La configuración básica se puede observar en la **FIGURA 2.4**. El método consiste en un dispositivo de presión uniaxial hidráulico, un sistema de electrodos pulsados y la incorporación de un sistema refrigerante de agua fría, una cámara de vacío también refrigerada por agua, un mecanismo de control de atmósfera (argón, aire, vacío), una fuente generadora de pulsos DC, y sistemas de regulación de

temperatura, presión, y posición. El pulso de corriente consiste en ciclos de paquetes cuadrados de alta frecuencia y relación de tiempo On - Off 12:2.

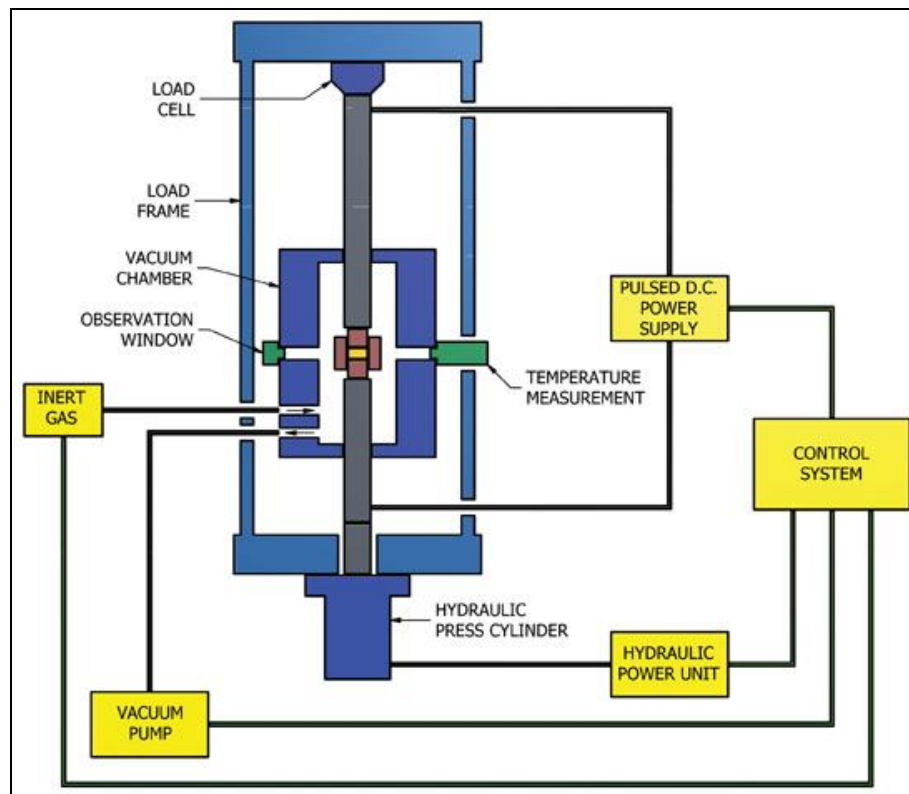


FIGURA 2.4: Configuración básica de un sistema SPS típico.

El método de chispa de plasma se asemeja al proceso de sinterización mediante prensado en caliente en varios aspectos, por ejemplo, el polvo precursor se carga en un molde, y una presión uniaxial se aplica durante el proceso de sinterización. Sin embargo, en lugar de utilizar una fuente de calor externa, un pulso de corriente pasa a través del pistón de presión y, por lo tanto, también a través de la muestra. Esto implica que el pistón de presión también actúa como una fuente de calor y que la muestra se calienta debido al cambio de presión así como la chispa de corriente. El uso de una corriente pulsante directa también implica que las muestras se exponen a un campo eléctrico pulsado durante el proceso de sinterización.

El SPS utiliza presión uniaxial y un pulso de alta corriente. Dicho pulso de voltaje y corriente crea la chispa (spark) dando lugar al efecto Joule, entre las partículas del material a sinterizar. Debido a la alta frecuencia del pulso de corriente, el calor se transfiere y dispersa a lo largo de toda la muestra de manera rápida y completa, permitiendo una distribución homogénea de calor. La chispa crea una descarga local que puede alcanzar hasta 10000°C de temperatura, causando que las partículas de la superficie se funden. El proceso se completa con la aplicación de presión, logrando alta uniformidad y sin cambiar las características de las partículas.

2.3 Tratamientos térmicos

En general, un tratamiento térmico es todo proceso de calentamiento y enfriamiento controlado al que se somete un metal, con el fin de variar alguna de sus propiedades. Esto ha sido esquematizado de manera sencilla en la **FIGURA 2.5**

Dado que un tratamiento permite alterar notablemente las propiedades físicas y mecánicas, estos procesos son de gran importancia industrial y se recurre muy frecuentemente a ellos en muchos ámbitos de la metalurgia.

Sin embargo, un tratamiento térmico incorrectamente ejecutado supondrá un perjuicio en menor o mayor grado al material.

Existen distintos tipos de tratamientos térmicos, entre ellos:

- Normalizado
- Recocido
- Temple o templado
- Tratamientos isotérmicos
- Tratamientos superficiales
- Tratamientos termoquímicos

La temperatura en un tratamiento afecta muy directamente al tamaño de grano de la muestra. Entorno a 0,4 veces la temperatura de fusión del compuesto, es posible liberar tensiones y homogeneizar sin que crezcan los granos, en un tiempo razonable.

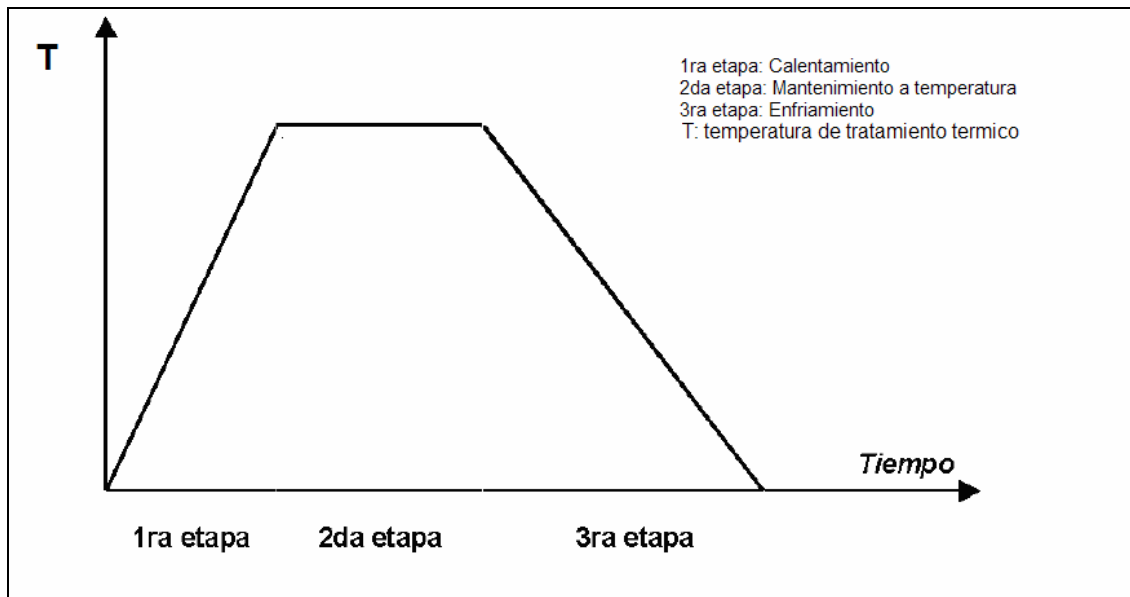


FIGURA 2.5: Etapas del tratamiento térmico.

Las aleaciones no férreas se tratan básicamente con tres fines: (1) conseguir una estructura uniforme, (2) aliviar tensiones y (3) recristalizar. En la TABLA 2.1 se presenta un resumen con los distintos tratamientos térmicos utilizados en el área metalúrgica.

Tratamiento térmico en aleaciones de cobre [13]

Recocido: La finalidad de este tratamiento es reducir las tensiones originadas en procesos de moldeo, soldadura, deformación (en frío o en caliente) o mecanizado, sin afectar desfavorablemente a la resistencia o la plasticidad, y sin alterar la microestructura. Permite aumentar la ductilidad y reducir la dureza y resistencia mecánica.

Además un buen tratamiento de recocido permite aliviar esfuerzo de tensión residual debido a tratamientos anteriores y proceso de manufactura.

El proceso de recocido consiste en:

1. El calentamiento de la pieza de trabajo a un rango específico de temperatura en horno.
2. Mantenerlo a dicha temperatura durante un periodo de tiempo; y
3. Enfriamiento lento, en aire o en horno.

TABLA 2.1: Resumen de los distintos tratamientos

Tipo de tratamiento	Objetivo	Método	Observación
Recocido	Ablandar el material, regenerar estructura, eliminar tensiones.	Calentamiento a alta temperatura y enfriamiento muy lento.	Recristaliza el material, y permite formar precipitados de las fases de equilibrio en bordes de grano.
Normalizado	Dejar la pieza con estructura y propiedades arbitrariamente consideradas normales	Calentamiento hasta austenización y enfriamiento al aire	Borra tratamientos anteriores, elimina tensiones, corrige enfriamientos irregulares y sobrecalentados
Temple y revenido	Endurecer y aumentar resistencia. Retener fases de alta temperatura, no observables en ambiente.	Calentamiento hasta austenización completa y enfriamiento rápido	Evita la formación de precipitados de fases de equilibrio en los bordes de grano.
Revenido	Mejora la tenacidad en los aceros templados.	Calentamiento hasta austenización incompleta, enfriado al aire	Se aplica posterior a un templado. Permite aliviar tensiones debidas a tratamientos anteriores.

El proceso se puede realizar con distintas atmósferas o se puede ejecutar a temperaturas más bajas para evitar la oxidación superficial.

Una temperatura de recocido puede ser más elevada que la temperatura de recristalización del material, dependiendo del grado de trabajo en frío. Por ejemplo, la temperatura de recristalización del cobre va de 200 °C a 300 °C mientras que la temperatura de recocido necesaria para recuperar propiedades originales completamente va de 260 °C a 650 °C, dependiendo del grado de trabajo en frío anterior².

Temple: Tanto el latón como el cobre admiten temple para aumentar su dureza y tenacidad. Además son aleaciones susceptibles a experimentar temple martensítico. Las aleaciones cobre-zinc con porcentajes de zinc entre 39 y 45%, son susceptibles de endurecimiento por temple martensítico después de calentamiento a 700 °C – 800 °C y enfriamiento en agua. La microestructura termodinámicamente estable a temperatura ambiente de esta aleación sería una mezcla de fase alfa (α) y la fase beta (β), pero después del temple se encuentra una mezcla de fase alfa y beta prima (β'), anormalmente dura y frágil, susceptible de experimentar revenido.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido DSC

La calorimetría diferencial de barrido o por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimeter, es una técnica que permite estudiar transiciones térmicas de un material. También se utiliza para determinar propiedades físicas de materiales. Consiste en aplicar una rampa de temperatura a la muestra y medir el flujo de calor absorbido o liberado por la muestra, en comparación con una referencia. La técnica también permite realizar ciclos térmicos, desde bajas temperaturas hasta muy altas.

²Steven R. Schmid, Gabriel, libro Manufactura, ingeniería y tecnología.

Además según el instrumento, es posible agregar atmósferas controladas a las muestras. DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso. En la **FIGURA 2.6** se presenta un esquema del equipo DSC.

Aplicaciones de la técnica DSC:

- Estudio de transiciones de primer orden: fusión, solidificación, cristalización.
- Estudio de polimorfismos.
- Identificación de polímeros.
- Estudios de polímeros: curado, transiciones vítreas, fusión, grado de cristalinidad.
- Estudios de oxidaciones.
- Determinación de purezas.
- Determinaciones de C_p .
- Estudios cinéticos.

El equipo que existe en el Laboratorio de Materiales es el DSC 2920 Modulated DSC, TA Instruments.

Datos técnicos:

Instrumento	TA-DSC 2920
Características y Especificaciones	<ul style="list-style-type: none"> • El tamaño máximo de la muestra es: Diámetro o lado: 4 mm y espesor 1 a 2 mm. • Peso máx. 300 mg. • El rango de temperatura es -75°C a 400°C. Rango Ampliable mediante sistema de refrigeración por nitrógeno líquido adicional. • Las velocidades de calentamiento se sitúan entre $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. • Crisoles de aluminio y cobre. • Resistencia de calentamiento indirecto. • Atmósfera inerte (argón, helio, nitrógeno).
Aplicaciones típicas	<ul style="list-style-type: none"> • Estudio de las transiciones térmicas de sólidos y líquidos. • Caracterización térmica de los polímeros, como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y el punto fusión.

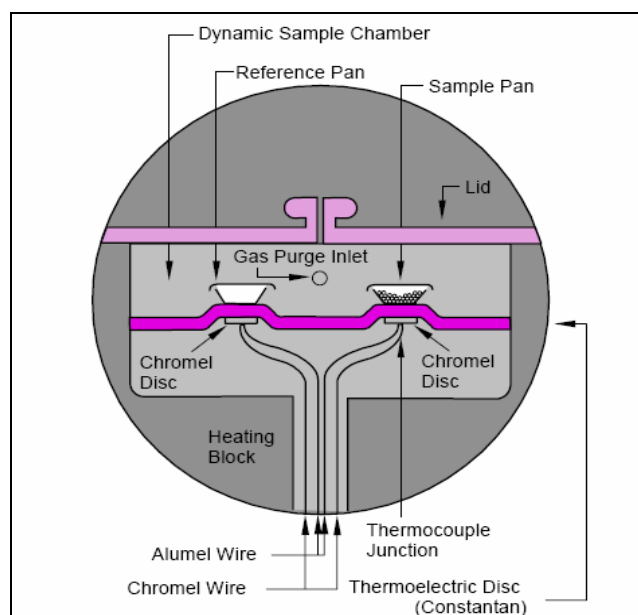


FIGURA 2.6: Esquema del equipo DSC para medir temperatura instantánea en la muestra.

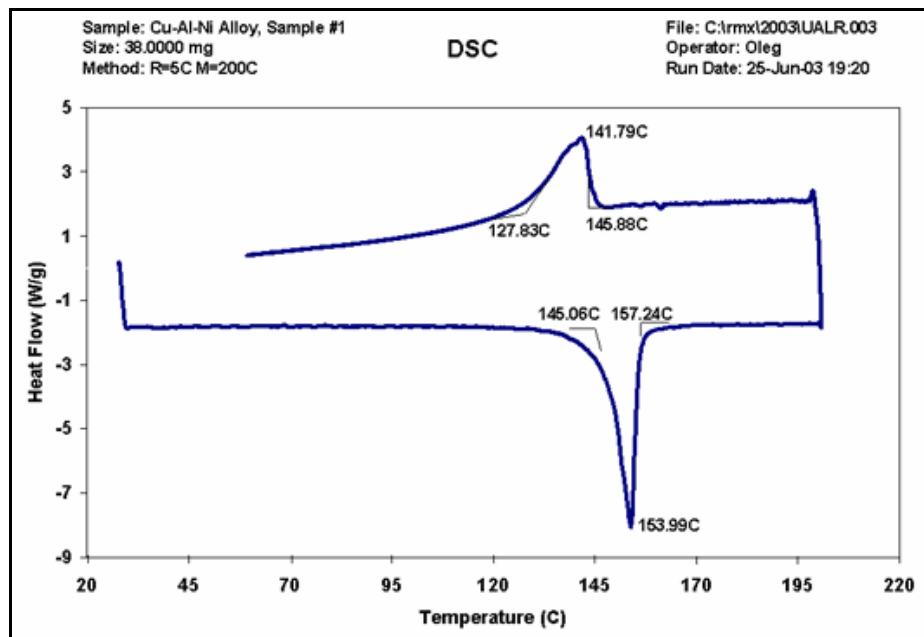


FIGURA 2.7: Ejemplo de curva obtenida mediante DSC.

En la **FIGURA 2.7** se muestra el flujo de calor en función de la temperatura, donde los peaks indican la pérdida o ganancia de energía por parte de la muestra, un peak positivo (up) se asocia con un proceso exotérmico, mientras un peak negativo (down) sería un proceso endotérmico.

Existe además un equipo que realiza la función de barrido en calor simultáneamente con la medición de masa de la muestra, el SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA. TGA corresponde a Análisis Termogravimétrico y mide los cambios de masa en un material como función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Sus principales aplicaciones incluyen la medición de la estabilidad térmica y la composición de un material ante cambios de temperatura.

Es útil para la caracterización de polímeros, productos químicos orgánicos e inorgánicos, metales u otras clases de materiales comunes. Además

simultáneamente mide el calor absorbido o liberado por la muestra, es decir, realiza la función DSC. Ambos pueden ser usados para determinar:

- Puntos de fusión
- Temperatura de transición vítrea.
- Cristalinidad.
- Humedad o contenido volátil.
- Estabilidad térmica y oxidación.
- Pureza.
- Temperatura de transformación.

El flujo de calor, masa, temperatura, son medidos en función del tiempo y temperatura de manera simultanea. Además este equipo permite una mayor temperatura de trabajo, alcanzando hasta 1500 °C. El mecanismo que utiliza este equipo para medir masa es ejemplificado en la **FIGURA 2.8**.

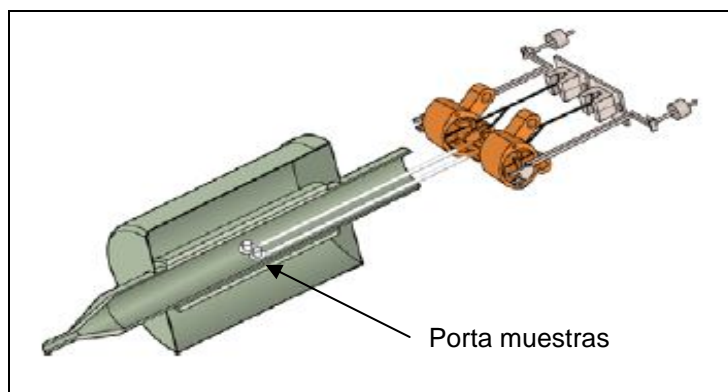


FIGURA 2.8: Diagrama del mecanismo de medida de masa.

Las varillas blancas son dos termocuplas, que controlan la temperatura en la muestra, que se posiciona en un de ellas, mientras en la otra se encuentra un vaso de referencia.

2.5 Difracción de rayos X

2.5.1 Historia

Los rayos X fueron descubiertos por Röntgen en 1895. Son radiación electromagnética de alta energía, invisible a la vista, pero pueden atravesar sustancias poco densas con facilidad.

En 1912 Laue prueba la naturaleza ondulatoria de los rayos X y descubre que los cristales pueden actuar como redes tridimensionales de difracción, demostrando así la existencia de un orden interno en los cristales. Recibe el Nobel en 1914.

En 1913 Henry y Lawrence Bragg, padre e hijo, publican un trabajo sobre la colocación de los iones de azufre y zinc, en la red de un cristal de blenda, utilizando rayos X. Reciben el Nobel en 1915.

2.5.2 Técnica de Difracción de Rayos X.

Los rayos X al ser onda electromagnética, sufren difracción al encontrarse con obstáculos o aberturas pequeñas. Debido a la gran energía que tienen estos fotones, no cualquier material permite su difracción. Sin embargo, cuando un fotón X se encuentra con una red más o menos ordenada de átomos más pesados que el oxígeno, puede sufrir dispersión de tipo difractiva. Esto es porque la distancia interatómica de los átomos es del orden de la longitud de onda del fotón en cuestión.

Según la ley de Bragg, la relación entre la longitud de onda del fotón incidente, λ y el ángulo difractado es:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde d_{hkl} es el espaciado de la familia de planos hkl y n número un entero.

El efecto de difracción en un cristal se puede ver de manera análoga como una reflexión, donde los planos interatómicos “reflejan” al rayo X. En realidad es que los átomos comienzan a vibrar a la frecuencia de los fotones incidentes, que es

muy alta, reemitiendo nuevamente y con un ángulo igual al incidente respecto a la normal, como en un espejo.

Entre las técnicas más comunes está el método de polvos, donde el cristal estudiado se reduce a fino polvo y se utiliza un rayo de luz monocromática. Cada partícula de polvo es un pequeño cristal orientado de forma aleatoria con respecto al rayo incidente. Hay posibilidad de que varios de estos mini cristales estén correctamente orientados en algún plano y puedan reflejar parte del rayo incidente. Otras partículas podrán estar orientadas en otro plano, y así obtenerse un patrón de difracción del material.

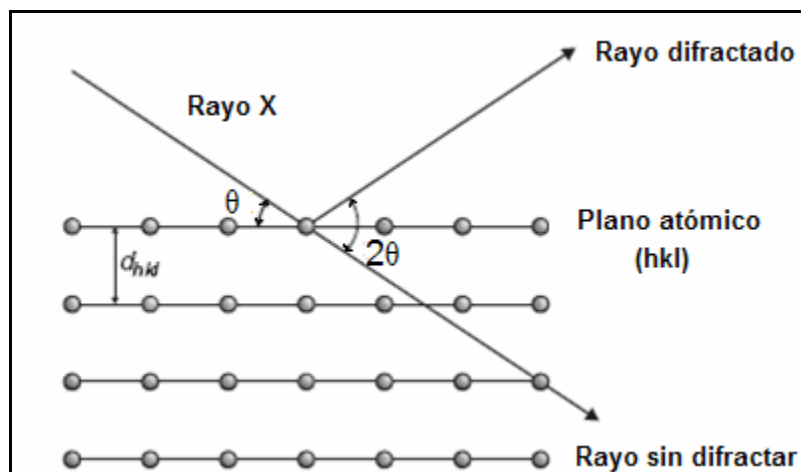


FIGURA 2.9: Geometría de la ley de Bragg para la difracción de rayos X de un conjunto de planos cristalinos hkl, espaciamiento d_{hkl} .

El resultado es que un conjunto de planos de red serán capaces de reflejar. Esta técnica es equivalente al cristal rotatorio, en el sentido que el polvo repartido de forma aleatoria pasa por todas las orientaciones posibles que se tendrían si se girara un solo cristal.

Al haber más partículas con una misma orientación se obtienen peaks de difracción de mayor intensidad, pues hay más partículas reflejando al mismo tiempo.

2.5.3 Geometría de adquisición.

En los equipos para difracción de rayos X se tienen distintas formas de configuración geométrica que permiten coleccionar la radiación difractada. Estos generalmente utilizan sensores tipo centellador, que cuentan los fotones coleccionados, entregando una medida de intensidad en función del ángulo entre el rayo incidente y el rayo difractado. Las configuraciones del sistema colector pueden ser de tipo Bragg, Bragg-Brentano, Rayo paralelo, Rayo paralelo con espejo Göbel, y Difracción con haz de incidencia rasante.

Nos detendremos en la geometría de Bragg-Brentano, pues el equipo que utilizaremos trabaja en esta configuración.

En la geometría de Bragg-Brentano, la colección de la radiación difractada se hace mediante un sistema que permite filtrar según el ángulo de incidencia, utilizando un diafragma y un monocromador, que dirige el rayo al sensor. La muestra se pone en un eje del difractómetro e inclinada por un ángulo θ , mientras que un detector (contador de centelleo) gira alrededor de ella en un brazo, el doble de dicho ángulo. La distribución de las partes mencionadas se puede visualizar en el esquema presentado en la **FIGURA 2.10**. Además en la **FIGURA 2.11** se presenta el tipo de patrón observado en función del estado químico del material estudiado.

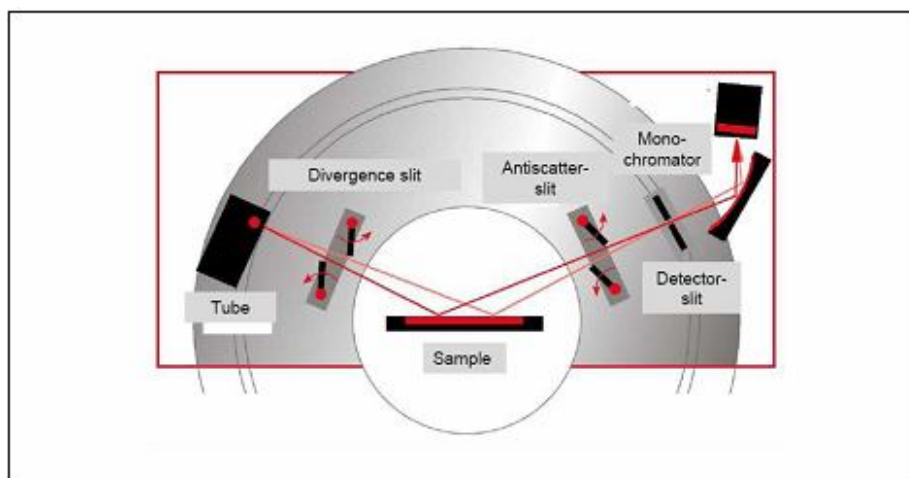


FIGURA 2.10: Geometría de Bragg-Brentano, para difracción de rayos X.

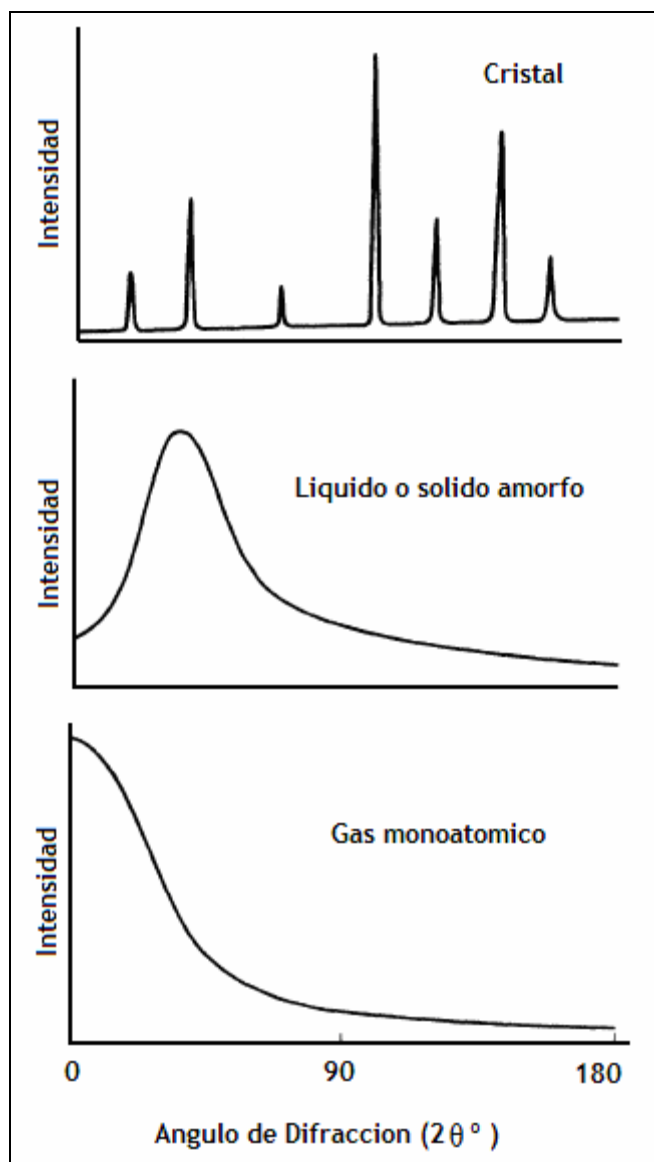


FIGURA 2.11: Patrones comparativos (esquemáticos) de rayos difractados por distintos estados de la materia.

2.5.4 Análisis de la difracción de rayos X.

A partir de un diagrama de Rayos X, es posible obtener información del material en estudio. Esto es posible mediante el uso de mecanismos matemáticos de interpolación y extrapolación, que permiten asociar a la información del gráfico

obtenido con características geométricas del cristal, como el tamaño de celda y tamaño de cristalita o tamaño de grano, entre otros parámetros.

Determinación del Tamaño de Celda.

El espacio interplanar de un sistema cúbico se calcula mediante la expresión:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde h, k y l representan los planos cristalinos que producen la difracción, y a corresponde al parámetro de red de la celda cúbica.

La distancia d, la obtenemos de la expresión de Bragg, Ec. 1.

Con la Ec. 2, se calculan los parámetros de red, para cada reflexión coherente. Un parámetro a_0 representativo de un patrón de difracción dado, se puede calcular empleando la función de Nelson-Riley, cuya expresión matemática es la siguiente:

$$a = k \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde k es una constante de proporcionalidad, a es el parámetro de red y θ la posición angular de Bragg. Se realiza una regresión lineal de los valores de a para la expresión dada. La intersección de esta línea de regresión con el eje de las coordenadas, corresponde al valor a_0 .

Determinación del Tamaño de cristalita y Microdeformación.

Para conocer el tamaño de cristalita se han desarrollado varios métodos, que consideran principalmente en ancho del peak medido. En este trabajo se utiliza el método Williamson-Hall para estimar el tamaño de cristalita.

La deformación plástica de los metales produce cambios en los perfiles de difracción de rayos X. Los cambios más apreciables son en la forma y en la intensidad integrada [14].

Pero el cambio se debe a dos efectos mezclados, tamaño de cristalitas y esfuerzos en la red cristalina. Stokes y Wilson [15] demostraron que la deformación ξ esta relacionada con el ensanchamiento del peak de difracción β , según la Ec. 4:

$$\beta_d = 2\xi \tan \theta \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde θ es el ángulo de Bragg. Considerando la red reciproca se puede relacionar la deformación con la distancia interplanar, d^* según la Ec. 5.

$$\beta_d^* = \xi d^* \quad \text{Ec. (5)}$$

Según Jones [16] y Stokes y Wilson [15] el tamaño aparente de las cristalitas, t esta dada por la Ec. 6. En una red reciproca el ensanchamiento β_p^* es una constante independiente de d^* y es igual a $1/t$.

$$\beta_p = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad \text{Ec. (6)}$$

Williamson y Hall consideraron que el ensanchamiento de los máximos de intensidad (β) es debido a la contribución de la microdeformación dada por la Ec. 4 y el tamaño de cristalitas, Ec. 6. Por tanto el ensanchamiento medio queda como:

$$\beta = 2\xi \tan \theta + \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad \text{Ec. (7)}$$

De la Ec. 7 es interesante determinar ξ y t , se visualiza mejor si se reescribe de la forma:

$$\frac{\beta}{\lambda} \cos \theta = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \xi + \frac{1}{t} \quad \text{Ec. (8)}$$

Donde al graficar para los valores medidos, la pendiente corresponde a la microdeformación y el reciproco del intercepto al tamaño de cristalita.

3 Capítulo 3: Desarrollo experimental

3.1 Procedimiento Experimental

La metodología empleada se resume en los siguientes puntos:

- Elección de la composición a estudiar.
- Obtención de las muestras por aleado mecánico en molino Planetario y caracterización mediante tratamientos térmicos, DRX y DSC.
- Conformación de muestras sólidas, en prensa hidráulica DUMONT.
- Corte de muestras, en cortadora de disco de diamante STRUERS.
- Caracterización de las muestras consolidadas, mediante tratamientos térmicos, análisis de DRX, DSC y micrografía.

3.2 Composición elegida.

Concordante con nuestro objetivo de desarrollar un producto industrial mediante el proceso de aleación mecánica, se ha elegido por dos razones estudiar una aleación de composición Cu, 20% Zn, 7.1% Al (en peso).

La primera razón: ésta es precisamente la composición del material preparado por A. Monsalve [17] y luego utilizado en trabajos guiados por O. Moroni [2] en estudios iniciales de disipación de energía. La segunda razón es que dichos resultados no han podido ser replicados en estudios posteriores [18]. La causa posible de lo anterior, ha sido atribuida a problemas inherentes de la producción de aleaciones por el método tradicional de fundición.

En el presente trabajo, se hace uso de las ventajas de la aleación mecánica, para producir una aleación de dicha composición y que se caracterice por una alta homogeneidad química.

Debido a que es un compuesto terciario, se puede utilizar la relación de zinc equivalente, que indicará el porcentaje de cinc que equivale tener la mezcla

cuando los espacios atómicos son llenados con aluminio que es el elemento adicional.

La adición de un elemento a una aleación cobre-cinc, modifica las cantidades relativas de sus constituyentes. Así lo estableció L. Guillet [19] en varios trabajos sucesivos desde 1905 en adelante, quien cuantificó la influencia de cada elemento adicional y estableció coeficientes de equivalencia para distintos elementos como Si, Al, Sn, Mg, Cd, Pb, Mn y Ni [20].

El Zinc equivalente corresponde al contenido de Zn de un latón simple, presentando las mismas cantidades relativas de éste, en un latón especial (con un elemento adicional). El Zinc equivalente puede calcularse mediante el método de Guillet, según la expresión:

$$Zn_{eq}\% = 100 - \frac{A}{100 + X(k-1)} 100 \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde A es el porcentaje de cobre, X es el porcentaje de elemento adicional, k es un factor asociado al elemento adicional, para el aluminio se considera el factor de equivalencia $k = 6$.

Para este estudio corresponde una relación Cu, 46% Zn, en peso, según lo explicado en las líneas anteriores.

A través del diagrama de fase Cu-Zn [1] **FIGURA 3.1** se tiene que en el entorno de 458 °C ocurre el cambio de fase entre beta prima y beta.

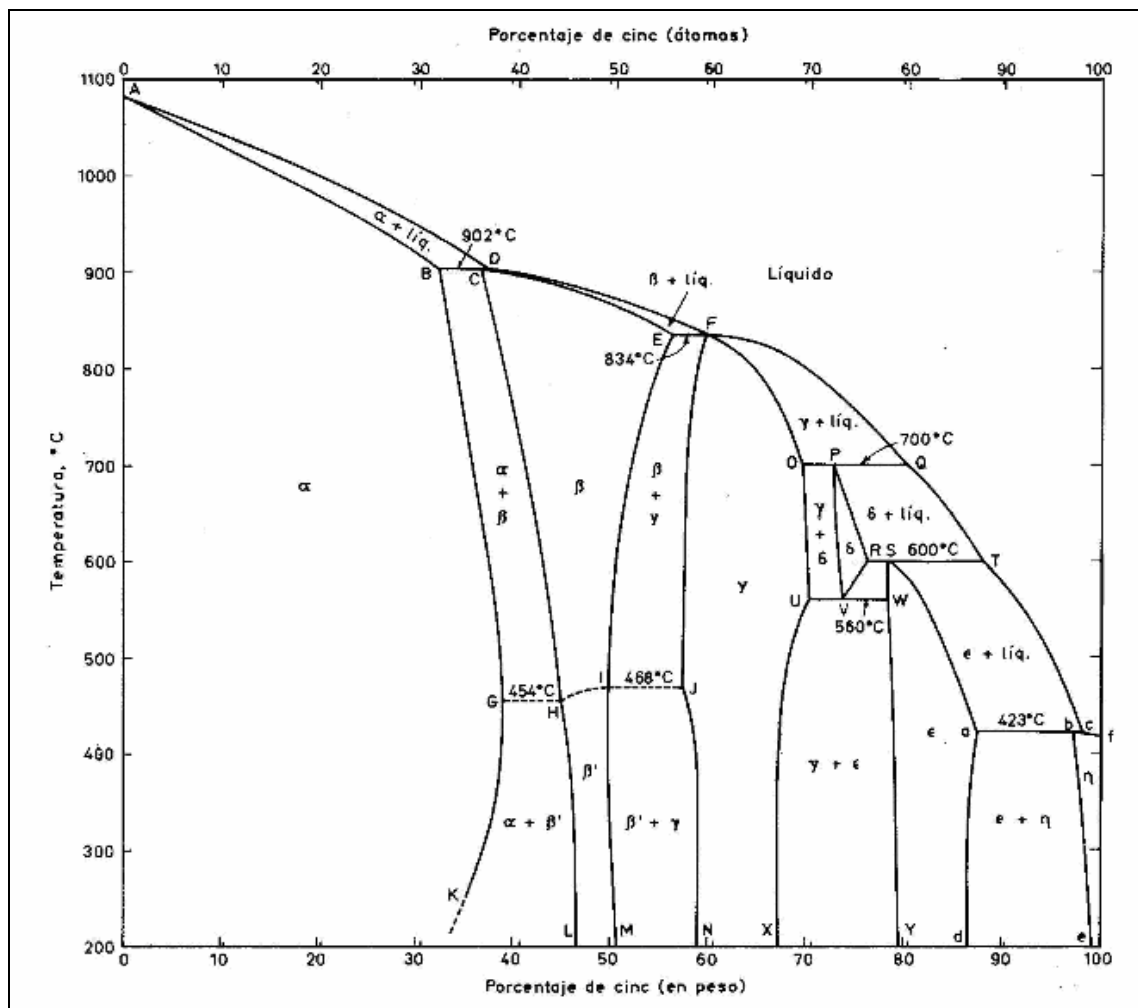


FIGURA 3.1: Diagrama de fase sistema binario Cu-Zn

3.3 Aleado de los polvos.

El proceso de aleado mecánico (AM) se ha realizado usando un molino planetario marca RETSCH (modelo PM100) **FIGURA 3.2**, con jarros de molienda de acero endurecido y de una capacidad de 250 ml. El recipiente fue cargado con 12 bolas de acero endurecido de 20 mm de diámetro. La razón peso de medios de molienda a elementos en polvo utilizada fue de 10 a 1 y la velocidad de rotación del molino fue de 500 r.p.m. Las especificaciones de los elementos puros y de la mezcla se detallan en la **TABLA 3.1** El recipiente se cargó y se selló, como es habitual en el proceso de AM, en una cámara de guantes con atmósfera de argón

con el fin de excluir los efectos de la oxidación y de la humedad sobre el producto final. Posteriormente, el recipiente sellado era trasladado al molino planetario para ser sometido a AM por un tiempo determinado, al cabo del cual el proceso se detenía para retirar (en la cámara de guantes) pequeñas muestras para estudios de rayos X y análisis térmico diferencial. Las muestras fueron obtenidas a los tiempos de 8, 16, 24, 48, 96 y 120 horas.

Se realizó también una prueba de molienda en aire, bajo las mismas condiciones mencionadas. El objetivo de realizar esta prueba en aire fue para asociar el estudio a un proceso industrial simple.

TABLA 3.1: Especificaciones de los elementos puros y de la mezcla.

Elementos puros en polvo (Compañía)	Cu (Sigma-Aldrich)	Zn (Aldrich)	Al (Alfa)
Tamaño (μm)	< 75	< 149	44 - 420
Pureza (%)	99	99,99	99,8
Composición de la mezcla (wt. %)	72,9	20,0	7,1



FIGURA 3.2: Molino planetario, del Laboratorio de Aleado Mecánico.

3.4 Conformación por extrusión.

Los polvos aleados en atmósfera de argón fueron empaquetados en canes de cobre, hechos de cañería de cobre de 2" y cerradas por soldadura continua en la base. Luego se colocaron cantidades entorno a los 50 gr de material en ellos, se realizó una presión baja y luego se taparon, soldando de forma pausada para evitar el sobre calentamiento del material.

Para realizar el proceso de extrusión en caliente se utilizó un calefactor cilíndrico con alumina, el cual alcanzaba 600 °C.

Se utilizó una prensa hidráulica DUMONT de 100 Toneladas, al 70% de su capacidad, con una carga equivalente de 740 kN, perteneciente a la CCHEN.

El recipiente cerrado se colocaba al interior de la matriz. El material se compactó vía extrusión directa hasta un máximo donde salía del molde por deformación casi plástica, al estar en alta temperatura, fluía con cierta facilidad. Una imagen del montaje utilizado se presenta en la **FIGURA 3.3**.



FIGURA 3.3: Montaje prensa, pistón y matriz con el calefactor

Todo el sistema requería ser alineado y se debía medir en frío la profundidad máxima que debía bajar la prensa, para evitar que esta forzara más de lo que la matriz permitía. Cuando el sistema cumplía con las condiciones para la extrusión se encendía el calefactor el que se calentaba hasta 525 °C, al llegar a esta temperatura se desconectaba y se procedía al prensado. Éste alcanzaba la temperatura deseada en 20 minutos, pero al desconectar por la inercia térmica del calefactor (efecto de acumulación de calor), la temperatura seguía aumentando hasta llegar a 550 °C o más, temperatura a la cual se realizaba la extrusión. Es decir, se desconectaba a propósito antes, para evitar superar los 550 °C propuesto inicialmente.

La prensa requería además ser programada con algunos datos de control, como la carga y el tiempo de bajada, pues realiza el proceso de compresión automáticamente, activado por un botón de forma manual. Para realizar la extrusión se usó carga 70%, y tiempo de bajada 5 s.

Una vez alcanzada la temperatura de 550 °C aprox. Se apretaba el botón de inicio del prensado, y la prensa se activaba de inmediato, bajando el pistón y comprimiendo el recipiente con la muestra, saliendo expulsado por la boca angosta de la matriz, en forma de una barra. Inmediatamente utilizando guates de protección térmica, se tomaba el sistema y se soltaba del calefactor, luego sujetando firmemente la matriz se cortaba la barra recién formada y con un alicate se tomaba y se dejaba caer en agua fría a aproximadamente 12 °C.

Esta barra por lo general resultó de largo aproximado de 10 cm y diámetro 6 mm. Se realizaron en total 6 muestras utilizando el proceso descrito.

En el caso de la primera muestra tratada, se realizó dos veces el tratamiento, debido a que la primera vez, se utilizó otra técnica de calentamiento, mediante un horno tipo muffle, donde se estabilizó a 500 °C por ½ hora y luego se colocó dentro de la matriz con el calefactor caliente y se procedió al prensado. En ese momento la prensa no fue capaz de bajar. Así que se dejó enfriar y trabajar nuevamente, calentando dentro del calefactor directamente. En la **FIGURA 3.4** se muestran barras producidas via extrusión en caliente. La capa exterior

corresponde al envase de cobre, oscurecido por efecto de la temperatura de extrusión. Luego, en la **FIGURA 3.5** se ven las muestras sin la capa exterior.



FIGURA 3.4: Barritas recién extruídas y templada en agua.

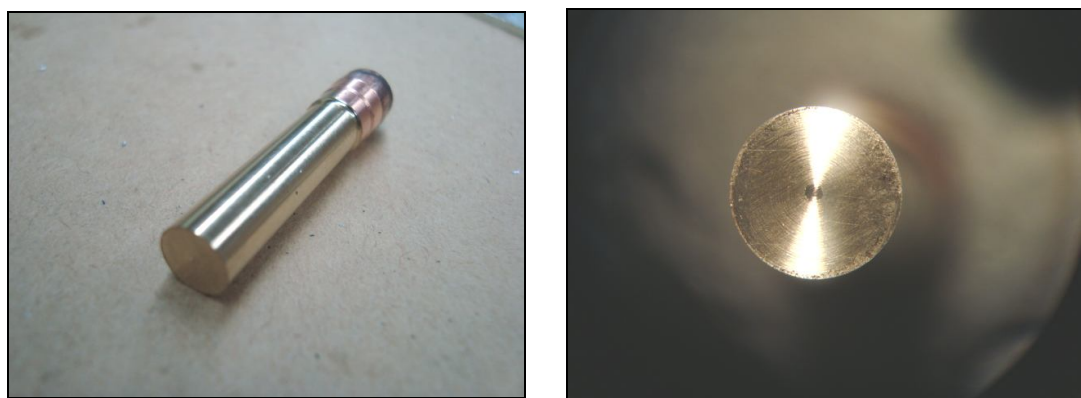


FIGURA 3.5: Barrita torneada, en vista diagonal y transversal

3.5 Cortado de muestras

Corte de la muestra 5 y muestra 1.

Se ha cortado la barra N° 5 y N° 1 utilizando una cortadora Accutom - 5 de disco diamantado, del Departamento de Metalurgia de la Universidad de Santiago.



FIGURA 3.6: Cortadora Accutom-5, marca Struers.

Este es un equipo de alta precisión, que permitió cortar muestras finas, de 2 mm de espesor. Una imagen del equipo se presenta en la **FIGURA 3.6**.

3.6 Tratamiento térmico de alta temperatura

Se han elegido dos barras extruídas para hacer la caracterización cristalina. Todas las muestras tienen la misma composición y se repite el proceso de obtención.

Las barras elegidas fueron cortadas en pastillas de 2mm de espesor, como se indicó en el ítem anterior.

Se han aplicado distintos tratamientos térmicos, variando tiempos y rampas de calentamiento, así como temperaturas de estabilización.

Los tratamientos térmicos han sido realizados en el Horno Lindberg Sola Basic (**FIGURA 3.7**), de tipo tubular horizontal y acondicionado con control de temperatura digital. Además se utilizó otro equipo Lindberg tipo muffla (**FIGURA 3.8**), que se encuentra en el Departamento de Metalurgia.



FIGURA 3.7: Horno Lindberg horizontal del Departamento de Física.



FIGURA 3.8: Horno Lindberg del Departamento de Metalurgia.

3.7 Análisis DRX

El estudio de difracción de rayos X se realizó con el Difractómetro Shimadzu XRD-6000, **FIGURA 3.9**, tipo modular, que opera en el sistema Theta-2Theta, con geometría de Bragg-Brentano y monocromador de grafito. Utiliza la radiación $K\alpha$ de ánodo de cobre con longitudes de onda características $\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 =$

1,54431 Å. Los datos fueron colectados cada 0.02° en geometría 2θ con un paso temporal de $2^\circ/\text{min}$.



FIGURA 3.9: Difractómetro Shimadzu XRD 6000 - Laboratorio de Materiales.

3.8 Estudio calorimétrico con DSC y TGA.

El equipo utilizado es el DSC2929 Modulated DSC y el equipo SDT 2960 DSC-TGA de Thermal Análisis Instruments. En la **FIGURA 3.10** y **FIGURA 3.11** se muestran sus imágenes. Estos equipos ofrecen barrido en temperatura y tiempo, midiendo en el primer caso el flujo de calor de la muestra, y en el segundo, dicha variable además de la masa en función de la temperatura y tiempo, de manera simultánea. Ambos equipos son controlados desde un computador mediante el software del fabricante.



FIGURA 3.10: Equipo DSC 2920 modulado.



FIGURA 3.11: Equipo SDT 2960 DSC-TGA simultaneo.

3.9 Estudio de micrografía

Se han realizado pulidos a muestras consolidadas, una tratada térmicamente y una muestra sin tratamiento térmico. Según cada caso se ha realizado un ataque químico que permite develar información de fases cristalinas presentes.

Para hacer la micrografía es necesario someter la muestra a un proceso de pulido, para ésto fue necesario montar las pastilla sobre una base de baquelita, utilizando el equipo Maxipress Metalotest, de Solotest, del Departamento de Metalurgia. Este

equipo aplica presión y calor a la baquelita para derretirla y hacer que tome la forma cilíndrica y luego es refrigerada para que solidifique.

Una vez puesta sobre esta base, es más fácil trabajar la muestra.

El siguiente paso corresponde al pulido de la muestra, utilizando con 8 lijas distintas, al agua, aumentando la densidad de grano, es decir, de la lija más gruesa 120 granos por cm, a una muy fina 2500 granos por pulgada. La numeración depende del fabricante y su unidad de medida.

Luego la pastilla es pulida en paño, mojando con alumina 2 (0.5 mm) disuelta en alcohol etílico, para dejar la pastilla con brillo especular. Al finalizar el pulido, luego del ataque químico que ayuda a develar estructura o granos, se lava la pastilla primero en agua y luego en alcohol, finalmente es secada en aire caliente.

Se realizó un experimento con una muestra tratada térmicamente, a una temperatura estable de 800 °C durante 20 min. y templada en agua fría (15 °C). Esta muestra se sometió a un proceso de lijado al agua y pulido en paño con suspensión de alumina, igual que el caso anterior. A esta pastilla se le realizó pulido químico, y se espera la presencia de la fase martensita. Se realiza ataque químico usando cloruro férrico en solución.

Un segundo experimento fue realizado sobre una muestra sin tratamiento térmico, para observar el efecto de la extrusión sobre los polvos compactados, en forma transversal y también longitudinal. También se aplicó pulido químico, para develar borde de grano.

Para la caracterización metalográfica, se utilizó un microscopio LEICA, modelo LMDM, **FIGURA 3.12**. Las imágenes fueron captadas utilizando una cámara fotográfica digital, conectada a un equipo computacional, con el software Remote Capture. Este equipo se encuentra en el Departamento de Metalurgia, de la Universidad de Santiago.

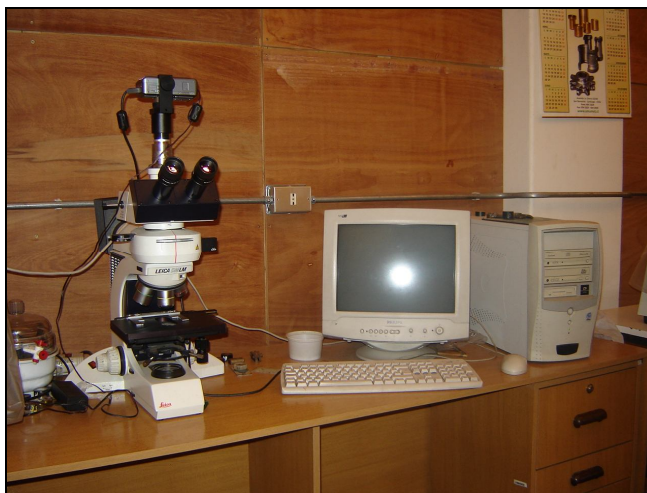


FIGURA 3.12: Microscópio óptico marca LEICA modelo LMDM

4 Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1 Síntesis del compuesto.

A continuación se presentan resultados obtenidos para la etapa de síntesis del compuesto en polvo y compactado en verde.

4.1.1 Evolución de los patrones de difracción con el tiempo de molienda.

La difracción de los polvos se hizo luego de la aplicación de diferentes tiempos de molienda en el sistema $\text{CuAl}_{7.1}\text{Zn}_{20}$. Para esto se utilizó un equipo difractómetro Shimadzu XRD-6000 con ánodo de cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,54431 \text{ \AA}$) en la geometría de Bragg-Brentano, los datos fueron colectados a un paso de 0.02° en 2θ con exposición de 1 s por punto. La inspección de los difractogramas se realizó utilizando los softwares XRD: Qualitative Análisis [21].

Se analizaron muestras aleadas mecánicamente por distintos tiempos, que variaron entre 0 y 96 horas. Se realizó molienda utilizando diferente atmósfera de control: aire estanco y argón.

En la **FIGURA 4.1** se aprecia el difractograma de la mezcla de polvos metálicos precursores usados en la investigación.

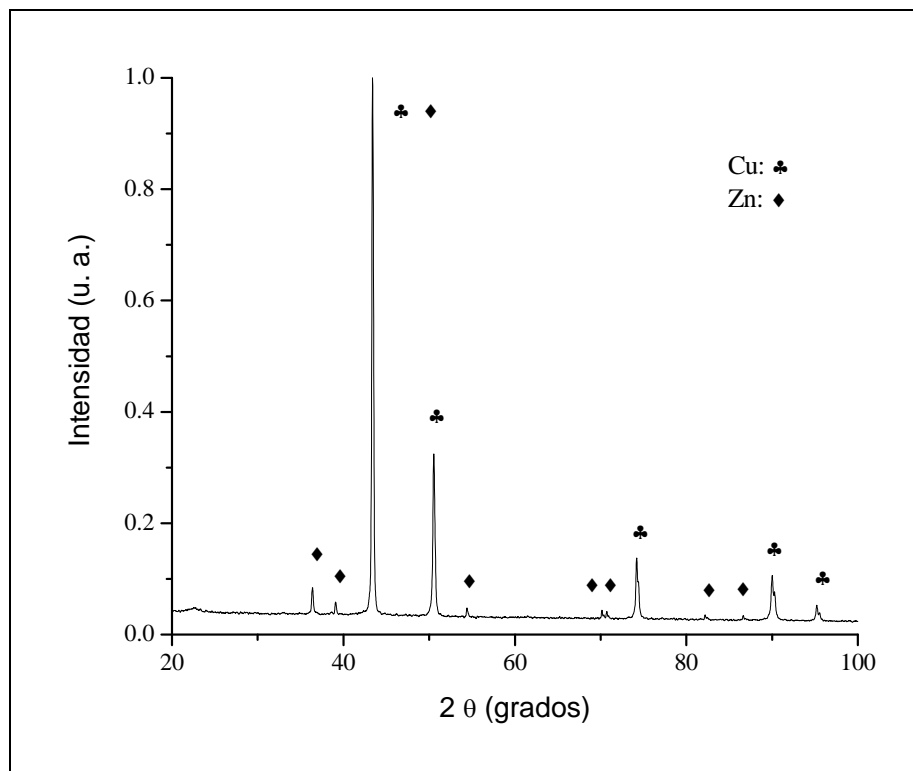


FIGURA 4.1: Perfil DRX de los polvos precursores Cu, Zn, y Al.

La observación del difractograma de los polvos precursores muestra peaks de las fases cobre Cu [pdf 4-0836] y zinc Zn [pdf 4-0831]. La falta de peaks atribuibles al aluminio podría asociarse con el escaso número de electrones que este elemento posee y no con su ausencia en la mezcla. Lo anterior se explica por la mayor porción de difracción incoherente (Scattering Compton [22]) que forma parte del ruido de fondo del difractograma respecto de la difracción coherente que es la que define la posición e intensidad de los peaks, confundiendo a ambos fenómenos en el ruido.

Tomando en cuenta la condición de molienda en aire estanco en la **FIGURA 4.2** se tienen los patrones de difracción para distinto tiempo de molienda. .

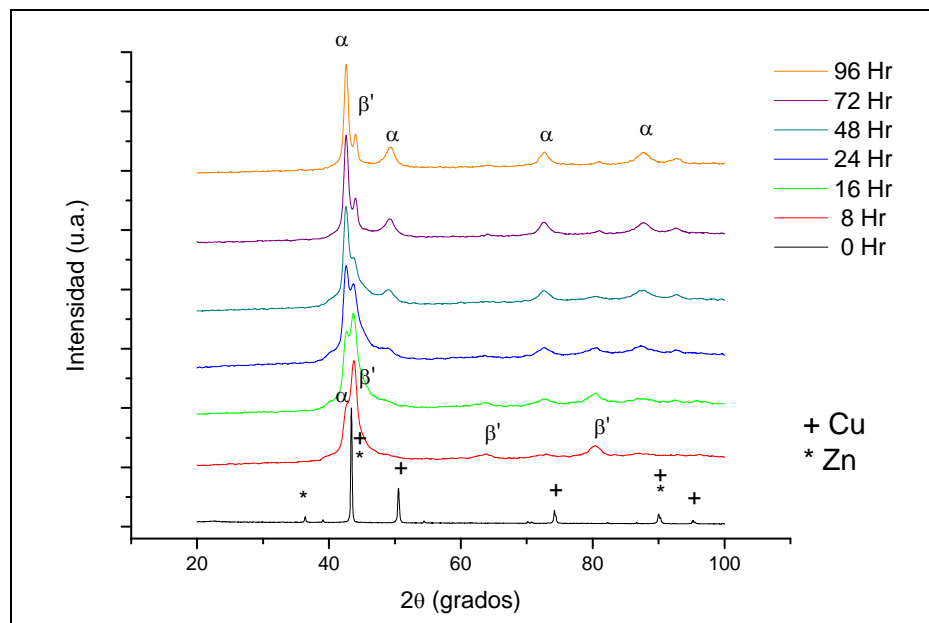


FIGURA 4.2: Diagramas DRX para molienda en aire, en función del tiempo de molienda.

El cambio en la posición de los peaks y su desaparición muestran la formación de una fase distinta a los polvos metálicos precursores inmediatamente realizada la aleación mecánica. La búsqueda de fases realizada usando la base de datos del equipo para la aleación mecánica realizada en aire estanco arroja que se forma un precursor estable con anchos peaks, para tiempos superiores a 24 hrs.

Existe una gran posibilidad de que éste resulte ser isoestructural a la mezcla de las soluciones sólidas $\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$ con estructura cúbica centrada en la caras tipo Fm-3m, en la notación de Hermann-Mauguin y ficha [pdf 50-1333] y (Cu,Zn) con estructura rombohédrica tipo R-3m y ficha [pdf 25-0322]. El hecho que el precursor muestre el carácter isoestructural con estas fases, permite predecir que luego de la cristalización los polvos adopten estas formas cristalinas.

El ensanchamiento de los peaks a partir de los polvos precursores evidencia los cambios microestructurales típicos observados al utilizar el proceso de aleación mecánica como técnica de síntesis [23]. Estos son atribuibles a la conjunción de dos fenómenos: la disminución del dominio de difracción coherente (la que prueba

la pérdida del orden de largo alcance debido a la alta densidad de defectos cristalinos formados) y la microdeformación de la red.

Existe en torno a los 42° (en 2θ) un peak incipiente de la fase α . Este peak evoluciona con el tiempo de molienda y a las 24 horas, la señal correspondiente a la fase α , pasa a ser mayor que la señal del peak β . A mayores tiempos de molienda (48, 72, 96 horas), la desaparición progresiva de la fase β' continúa.

En la **FIGURA 4.3** se muestra detalles de la evolución de los peaks más intensos de ambas fases obtenidas en atmósfera sin control de oxígeno. Es posible apreciar la gradual desaparición del máximo en torno de los 44° en 2θ (fase β') mientras crece α en torno de los $42,5^\circ$ en 2θ . Los tiempos de molienda estudiados se explicitan en el extremo superior derecho de la figura.

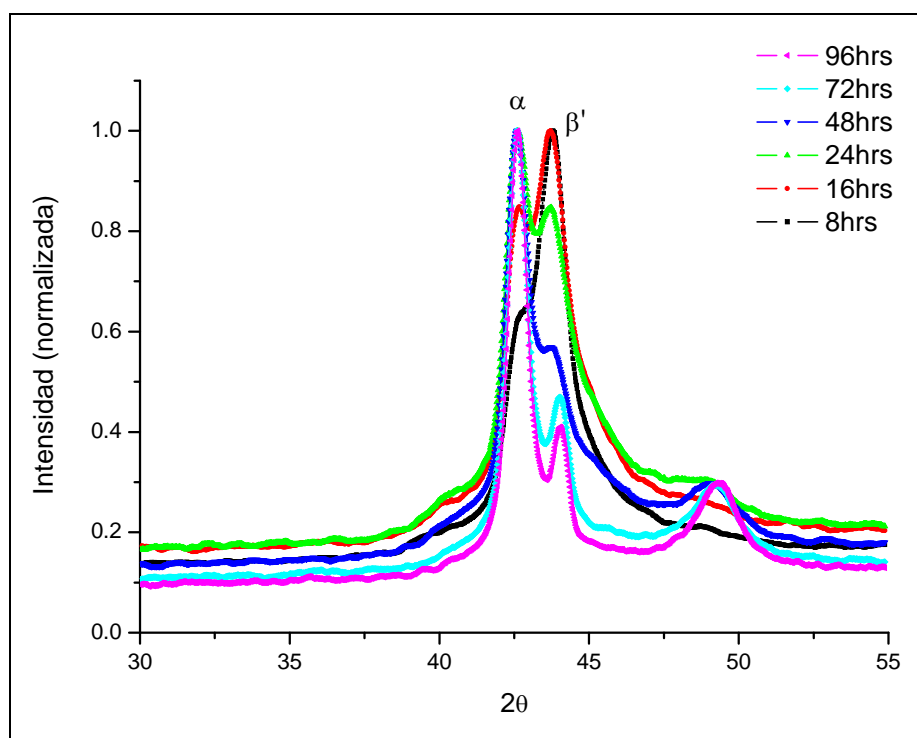


FIGURA 4.3: Evolución de los máximos de las fases β' y α con el tiempo, en molienda sin control de oxígeno.

Cuando se realiza la aleación mecánica en atmósfera de argón, el precursor estable evidencia la probabilidad de ser isoestructural a la solución sólida CuZn con estructura cúbica primitiva (Pm-3m) y ficha [pdf 2-1231] para tiempos mayores a 16 horas de molienda.

En este caso se observa que no hay evolución de la fase alfa con el proceso de molienda, sino que predomina el aporte de la presencia de beta, según la **FIGURA 4.4**.

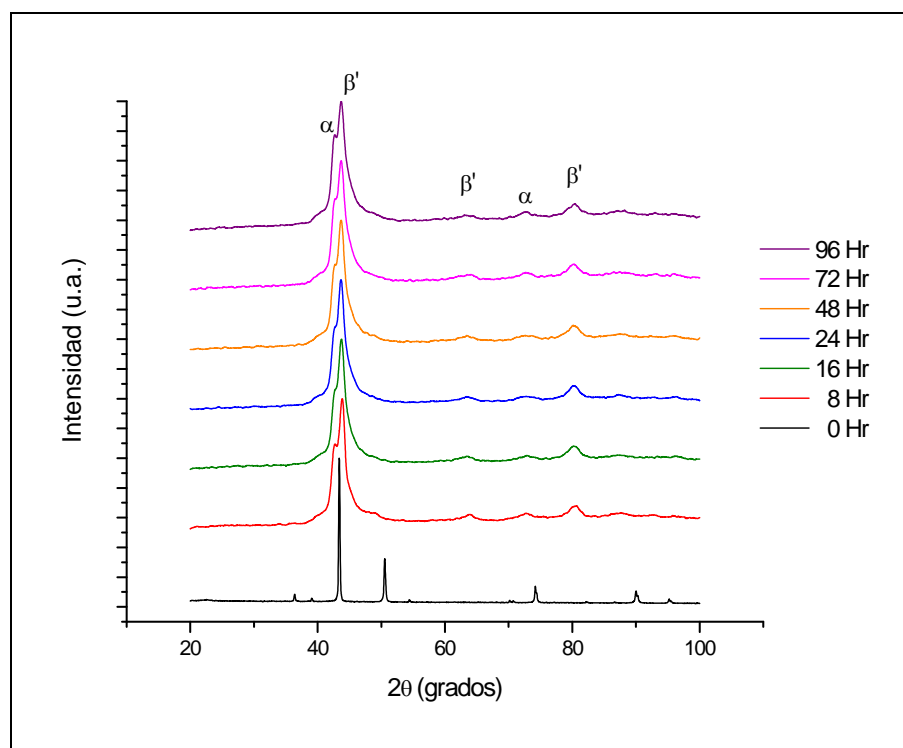


FIGURA 4.4: Diagramas de difracción para molienda mecánica en atmósfera de argón, en función del tiempo de molienda.

4.1.2 Estudio muestra compactada en verde y tratada térmicamente.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para distintas muestras las que fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos. Las muestras fueron compactadas a baja presión y encapsuladas al vacío en cuarzo, **FIGURA 4.5**,

para realizarles tratamiento térmico. La **TABLA 4.1** resume la fabricación de la muestra y su siguiente tratamiento térmico.

TABLA 4.1: Resumen muestras en verde

Muestra	Tiempo molienda	Presión (PSI)	Temperatura (°C)	Tiempo TT (min)
Green_180m	180min	7000	850/700	15
Green_120h_40	120hr	7000	800	40
Green_120h_120	120hr	7000	800	120



FIGURA 4.5: Muestras prensadas en verde, divididos por la mitad y encapsulados al vacío en tubos de cuarzo.

A) Muestra Green_180m

Se tomó una muestra del compuesto formado por molienda de 180 minutos a 500 rpm. Ésta muestra se sometió a un prensado a 7000 PSI. Se obtuvo una pastilla, la que fue encapsulada al vacío en cuarzo y sometida a un tratamiento térmico consistente en calentamiento hasta 850 °C mantenido por 15 min, enfriamiento hasta 700 °C y templado en agua (22 °C).

La difracción de RX se realizó con mismas condiciones del ítem 4.1.1.

En la **FIGURA 4.6** se muestran los resultados obtenidos luego del tratamiento descrito.

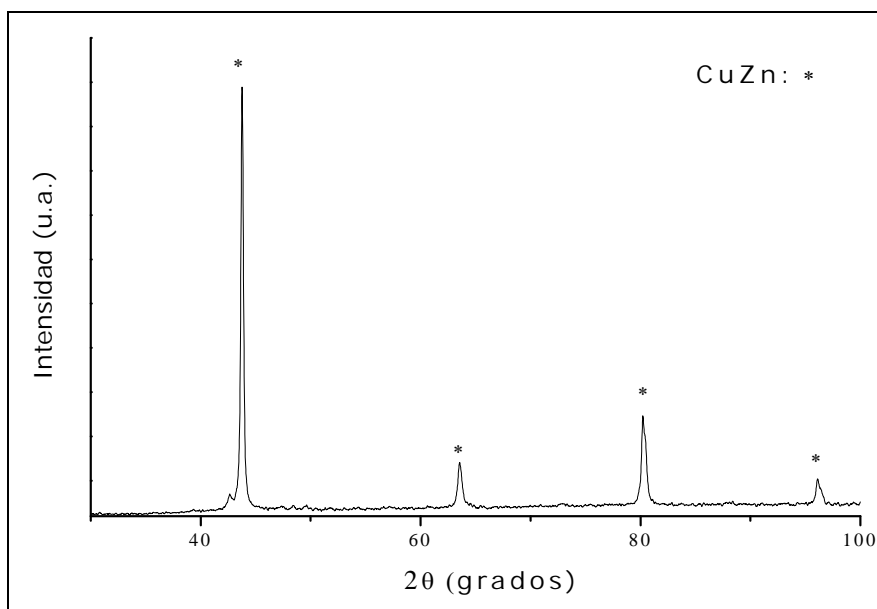


FIGURA 4.6: Difractograma obtenido de la muestra compactada en verde y sometida a tratamiento térmico.

La inspección del patrón arroja coincidencias con la solución sólida CuZn con estructura cúbica primitiva [pdf 2-1231], que además es coincidente con la estructura reportada por Shimizu et al [24] que corresponde a un latón β -CuZn.

B) Muestras Green_120h_40 y Green_120h_120

Se analizaron 2 muestras prensadas en verde de igual composición, aleadas mecánicamente durante 120 horas en molino Planetario en atmósfera de argón. El tratamiento posterior consistió en un calentamiento de ambas a 800 °C por 40 y 120 minutos, respectivamente, para luego templarlas en agua a temperatura ambiente.

Los perfiles de difracción obtenidos se presentan en la **FIGURA 4.7**.

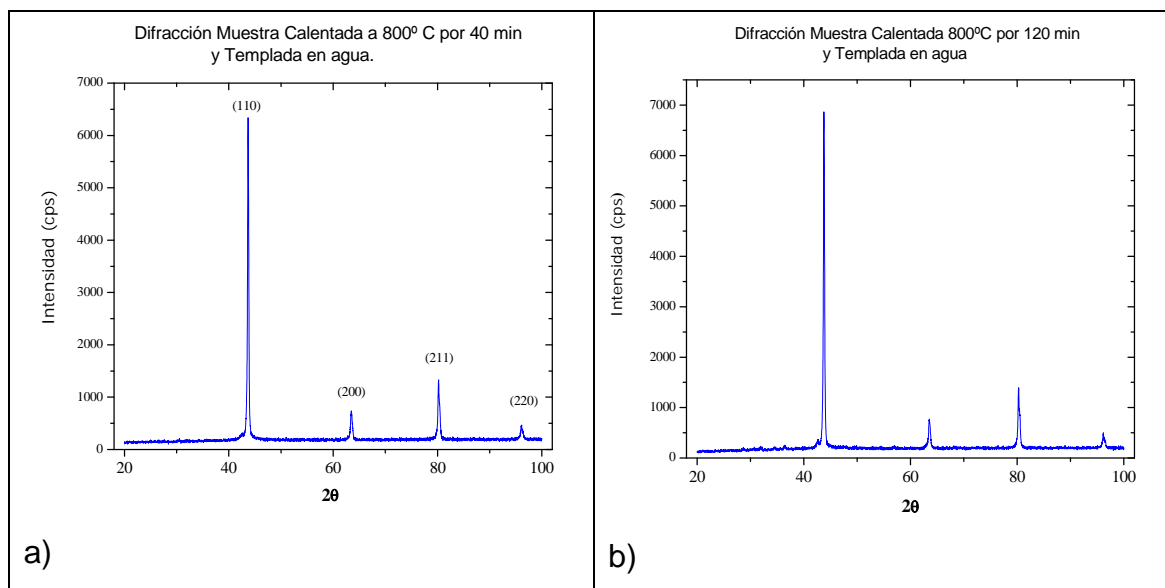


FIGURA 4.7: Perfiles de DRX para las muestras tratadas térmicamente.

Como resultado se observan perfiles similares, donde las muestras son isoestructurales con la fase β -CuZn [24] y corresponde a una fase cúbica primitiva P(m-3m) con parámetro reticular de 2,950 Å. La indexación de sus peaks en 2θ se aprecia en la **TABLA 4.2**.

TABLA 4.2: Resultados de indexación de los peaks

Plano Cristalográfico	2θ (°) 800 °C x 40 min. Templada	2θ (°) 800 °C x 120 min. Templada
(110)	43,6670	43,7576
(200)	63,4423	63,5146
(211)	80,1845	80,2572
(220)	96,0696	96,1338

El tamaño de la celda unidad se determinó usando el método de Nelson-Riley [22], la dimensión de la cristalita y la microdeformación, relacionados con el ensanchamiento de los peaks, fueron establecidas usando el método de Williamson-Hall [14], valores que se observan en la **TABLA 4.3**.

TABLA 4.3: Resultados de dimensiones cristalinas del compuesto.

	800°C por 40 min. Templada	800°C por 120 min. Templada
Tamaño celda (Å)	2,9305	2,9304
Tamaño de Cristalita (Å)	6,6050	6,4767
Microdeformación	$-1,1625 \times 10^{-2}$	$-1,6125 \times 10^{-2}$

Los valores del tamaño de la cristalita y de la microdeformación no difieren mayormente entre ambas muestras, con esto es posible decir que el ensanchamiento de los peaks es independiente del tratamiento térmico de betatización y temple.

Luego del estudio con compactación y realización de tratamiento térmico, se infiere que es posible obtener una fase pura al utilizar tratamiento térmico sobre el material.

4.1.3 Estudio de envejecimiento

A continuación se describe un estudio realizado sobre muestras envejecidas en temperatura ambiente, guardadas en envase sellado por largo tiempo, en estado de polvo y compactada en verde con tratamiento térmico.

Caso 1: Polvo.

Se ha dejado envejecer muestras de polvo molido por 120 horas en atmósfera de argón, durante poco más de dos años y se ha tomado una pequeña cantidad para realizar difracción de rayos X, y observar efecto del tiempo.

Los resultados se aprecian en la **FIGURA 4.8**.

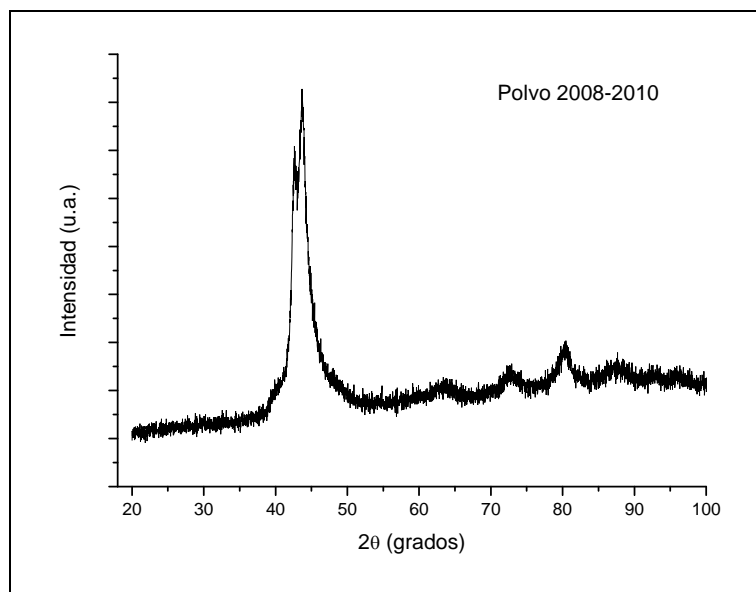


FIGURA 4.8: Difracción DRX en polvos envejecidos a temperatura ambiente.

En la grafica se puede apreciar bastante ruido de fondo, que se debe principalmente al estado de polvo del material, que difracta en direcciones aleatorias. Además el polvo en si, presenta mayor cantidad de defectos que un cristal consolidado. Sin embargo se puede observar la presencia de algunos peaks característicos, que ya han sido vistos en otras muestras. El perfil encontrado en esta muestra de dos años, presenta los peaks típicos de la fase beta-CuZn. Además este perfil es muy similar al observado para los polvos frescos, bajo el mismo proceso de obtención y molienda. En la **FIGURA 4.9** se presenta el perfil en comparación con el estado inicial de estos polvos.

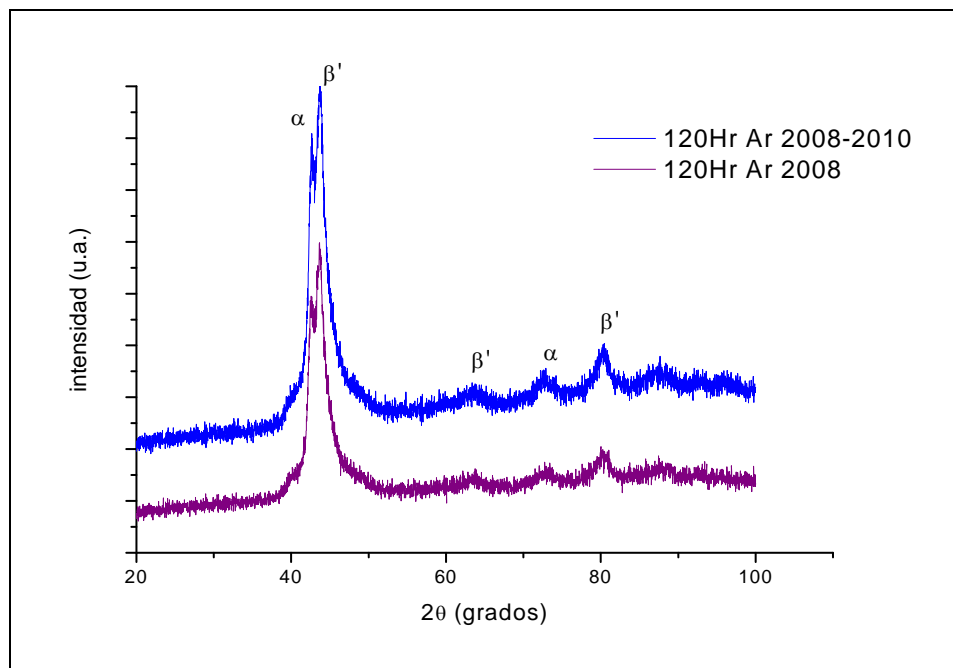


FIGURA 4.9: Comparación de patrones obtenidos en polvos frescos y envejecidos a temperatura ambiente.

En la figura se aprecia una distribución de peaks muy similar entre ambas muestras, a pesar del tiempo que ha pasado entre cada medida.

La muestra envejecida ofrece una notable dispersión adicional, la que podría asociarse a algún tipo de amorfización o pérdida de orden.

Muestra de polvo envejecido, sometido a ciclo en TG hasta 800°C dos veces.

El tratamiento realizado, es equivalente a un proceso de recocido, donde se ha barrido en temperatura hasta 800° y se ha enfriado lento.

En la **FIGURA 4.10** se aprecia el crecimiento de precipitados o fases no vistas en el perfil de polvos, además de algunos peaks que conservan la posición angular de la fase beta, vista en estado de polvo sin tratamiento térmico.

Se han identificado las fases alfa y gamma, en el polvo tratado, las que pueden ser asociadas al [pdf 25-0322], con una fase tipo romboédrica R-3m.

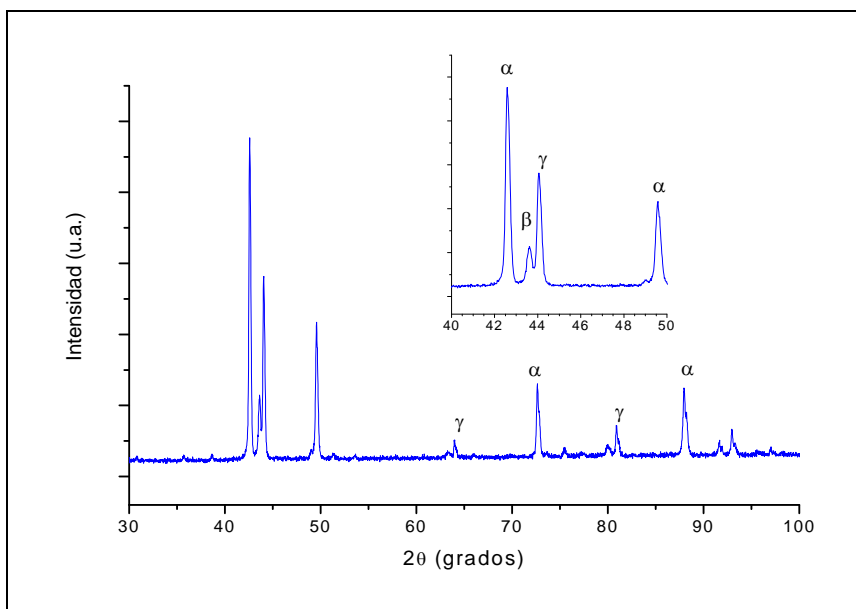


FIGURA 4.10: Patrón DRX observado para polvos tratados en equipo TG.

Caso 2: Muestra verde con tratamiento térmico.

Se ha tomado la muestra Green_120h_120 que fue molida por 120 hr en argón, prensada en verde a 7000 PSI, tratada térmicamente por 120 min en 800 °C. Esta muestra permaneció guardada por 2 años aproximadamente. Se realizó un estudio de DRX a la muestra bajo las condiciones mencionadas. Los resultados se observan en la **FIGURA 4.11**.

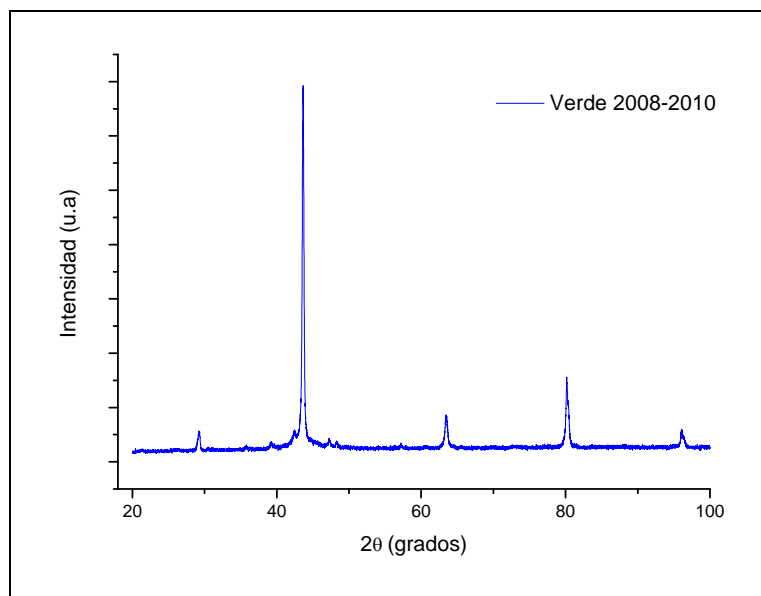


FIGURA 4.11: Difracción medida para muestra en verde año 2008 envejecida.

Se puede comparar el resultado obtenido en la muestra envejecida con la muestra tratada en 2008, (**FIGURA 4.7 b**). Al graficar juntas se puede observar la presencia de pequeños precipitados en torno al peak principal que no se encontraban en el año 2008.

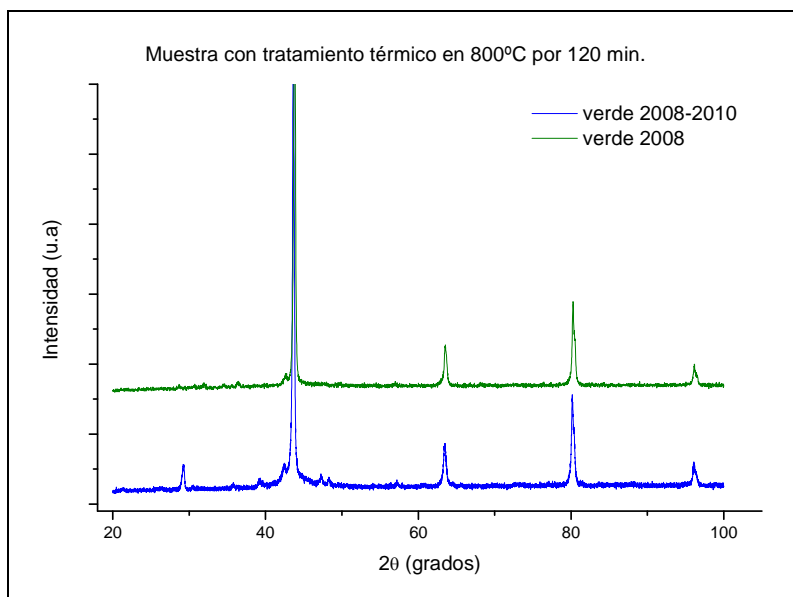


FIGURA 4.12: Comparación patrones muestra en verde año 2008 envejecida y misma muestra en el año 2010.

Al analizar el resultado obtenido en la muestra envejecida se aprecia la permanencia de los peaks característicos de la fase beta-CuZn, según el [pdf 02-1231]. Se observa la aparición en pequeña proporción de peaks parásitos correspondientes a precipitados de otras fases, las que han sido identificadas, utilizando el software X'Pert HighScore. Los correspondientes estados son identificados en la **FIGURA 4.13**.

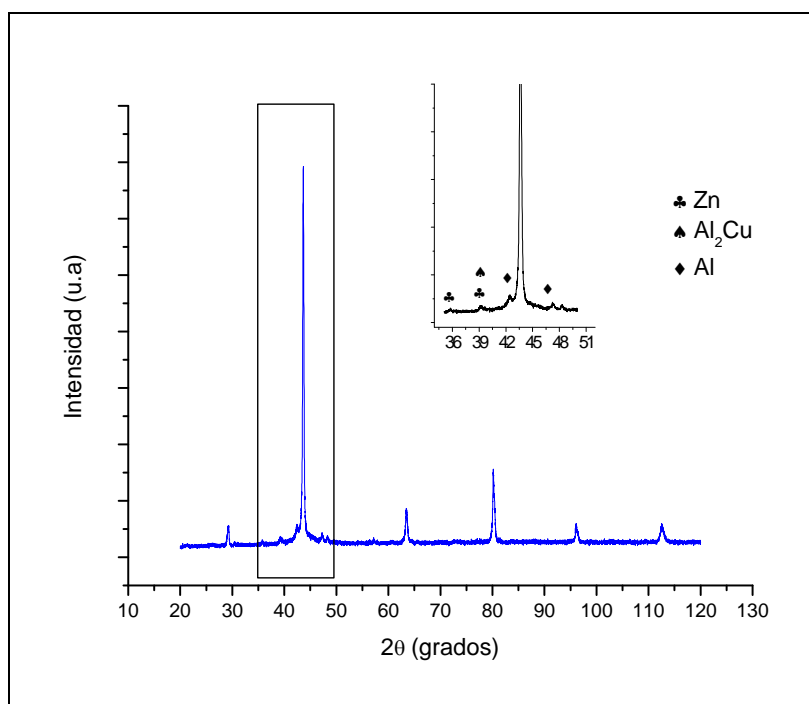


FIGURA 4.13: Análisis de la muestra verde envejecida.

Posteriormente se ha tomado un trozo de muestra y ha sido sometida a un tratamiento térmico de temple, manteniendo por 20 min a 800°C y luego templada en agua fría (15°C). Recordar que la muestra tenía un tratamiento, hace dos años, por lo que se puede suponer un estado de equilibrio en el material debido al tiempo de estabilización.

Se ha obtenido el perfil de difracción para esta parte tratada y se ha comparado con el estado inicial. El resultado se muestra en la **FIGURA 4.14**.

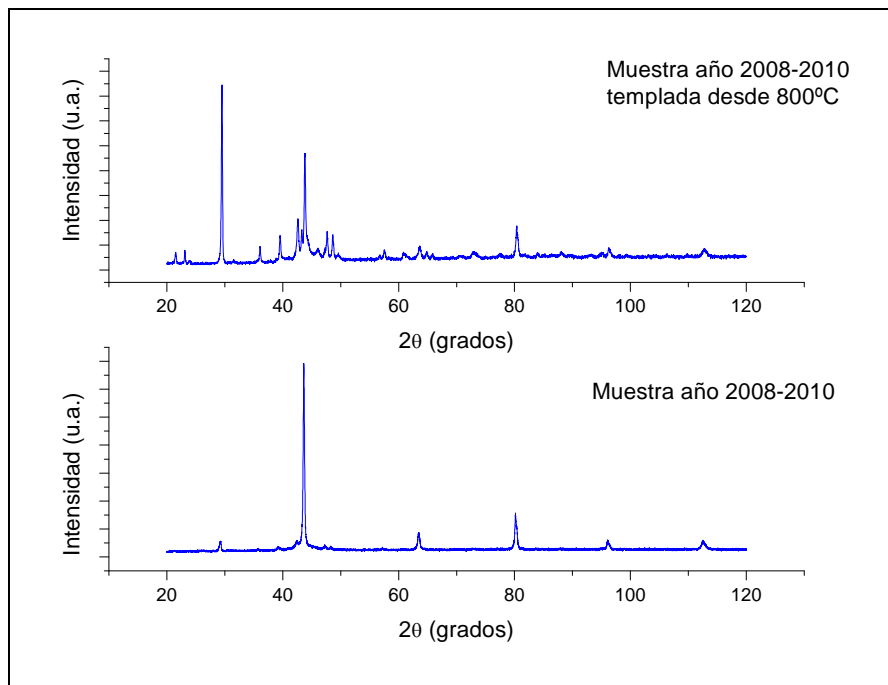


FIGURA 4.14: Comparación patrones muestra en verde 2008-2010 y misma muestra con tratamiento térmico de templado.

Al repetir el tratamiento a la muestra, incluso por menos tiempo, se aprecia una fuerte recrystalización. Se puede observar la precipitación de múltiples fases, algunas que en la muestra envejecida comienzan a aparecer con pequeña intensidad, pero que el tratamiento térmico hace crecer bruscamente.

Este rápido crecimiento de las fases se debe principalmente al estado de equilibrio en que se encontraba la muestra, donde la martensita estaba muy acomodada, luego debido probablemente a la cinética, se formaron los pequeños precipitados que aparecen en la muestra de 2 años y luego al aplicarles calor, se dio la energía de activación suficiente que permitió la reorganización atómica, perdiendo la fase pura, y precipitando las fases alfa y gama. La identificación de los peaks se muestra en la **FIGURA 4.15**.

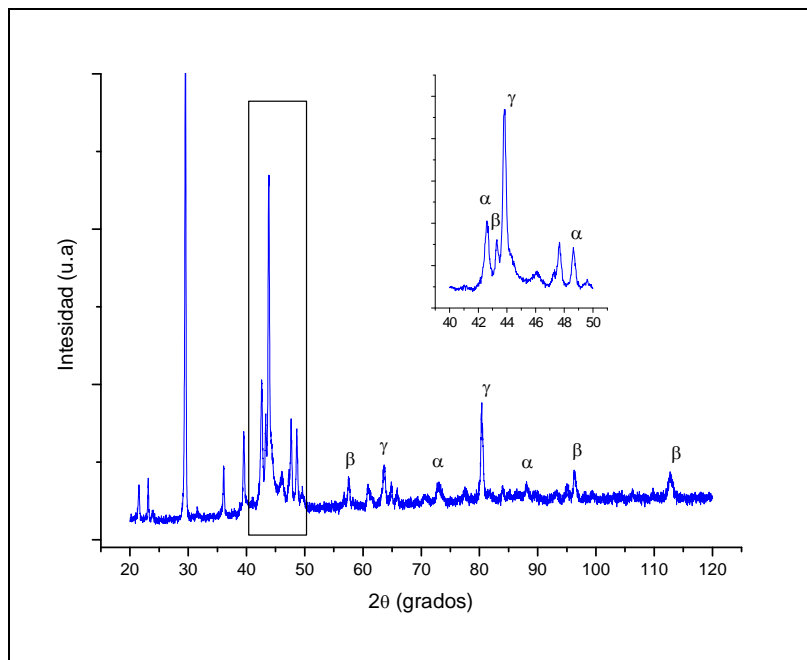


FIGURA 4.15: Análisis del perfil para la muestra envejecida y tratada a 800 °C.

A bajo ángulo no se ha identificado fase alguna, debido a que en la bibliografía no existe información, puesto que generalmente el estudio se realiza desde 30° en 2θ.

4.2 Análisis difracción de rayos X de muestras consolidadas.

Se ha estudiado el efecto de la extrusión en el proceso de compactación del compuesto. A continuación se presenta por separado, los resultados para las muestras obtenidas, para los casos: (1) Sin tratamiento térmico, (2) temple, (3) *step quenching* y (4) recocido. La **Tabla 4.4** contiene un resumen de las muestras utilizadas y su correspondiente tratamiento térmico.

TABLA 4.4: Muestras extruídas sin tratamiento térmico.

Muestra	Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (min.)
5B	No	-	-
1A	No	-	-
5D	Temple	700	10
5F	Temple	750	10
1A	Temple	800	10
5K	Temple	850	10
1E	Temple	700	20
1G	Temple	750	20
1F	Temple	800	20
1D	Temple	850	20
5I	Temple	800	50
5J	Recocido	700	120

El primer experimento para estas muestra corresponde al caso de muestras extruídas, sin aplicación de tratamiento termico en estado solido. El resultado obtenido se presenta en la **FIGURA 4.16**, donde se grafican los DRX obtenidos para pastillas provenientes de las barras 1 y 5.

Las muestra 1 y 5, tienen particularmente una diferencia debido al proceso mismo de extrusión, ya que la muestra 5 no fluyó la primera vez como lo hizo la muestra 1, y además la muestra 5 se sometió a dos tratamientos antes de ser efectivamente compactada. Esto arroja que existan diferencias en el gráfico de difracción (**FIGURA 4.16**), sin embargo se mantienen aproximadamente la posición de ciertos peaks. Además por el hecho de tomarlas recién extruídas, las muestras ofrecen mucha orientación dada por el proceso de compactación.

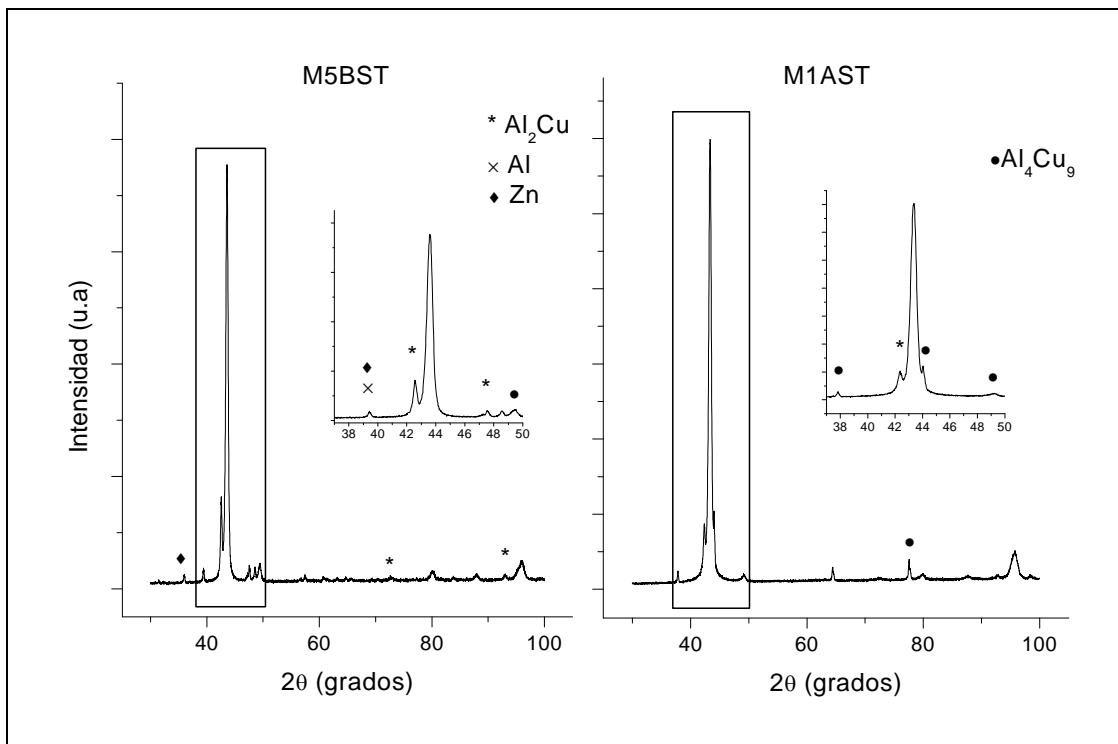


FIGURA 4.16: Perfil DRX muestra 5B y 1A luego de la extrusión, sin tratamiento térmico.

Dado que previo a la extrusión, las muestras fueron sometidas a una rampa de calor hasta aprox. 550°C, hay posibilidad de que durante ese tiempo, y con la ayuda del calor, haya levemente precipitado aluminio y zinc. Estos peaks adicionales a la fase matriz, han sido identificados como cristales de zinc puro según el [pdf 01-1238] y de aluminio según el [pdf 01-1180]. Además se han asociado algunos peaks con la presencia de una estructura tetragonal tipo I4/mcm, de Al_2Cu , asociada al [pdf 02-1309] y también Al_4Cu_9 , según el [pdf. 02-1254] y [pdf. 71-0307], con una estructura cúbica simple tipo P-43m.

Muestras tratadas térmicamente: Templado.

Se realizó tratamiento térmico a varias muestras, las que fueron sometidas a distintas temperaturas por distintos tiempos y luego templadas en agua fría.

Posteriormente, se realizaron a cada una un estudio de DRX para determinar estado cristalino obtenido. A continuación se presentan graficas que resumen los resultados obtenidos para el estudio mediante DRX sobre dichas muestras, **FIGURA 4.17** y **FIGURA 4.18**.

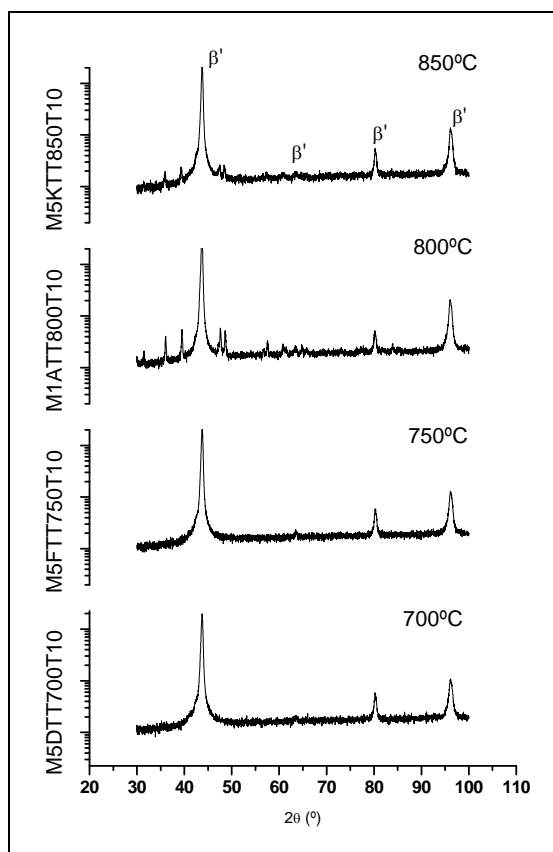


FIGURA 4.17: Muestras tratadas térmicamente a 700 °C, 750 °C, 800 °C y 850 °C por 10 minutos y templadas en agua.

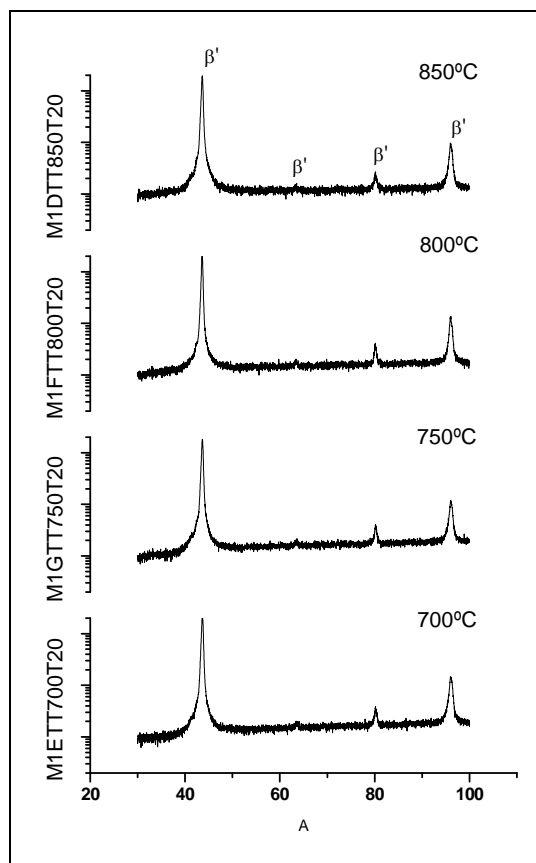


FIGURA 4.18: Perfiles DRX muestras tratadas a 700 °C, 750 °C, 800 °C y 850 °C por 20 minutos y templado en agua fría.

Se observa una suavización de los perfiles obtenidos, respecto al caso anterior, donde se han perdido muchos peaks que aparecen probablemente debido a la extrusión.

En el caso de tratamiento por 10 minutos, se observa que sobreviven los peaks asociados a la fase β' ordenada del CuZn, [pdf 02-1231], los mismos perduran en tiempos mayores de tratamiento.

En temperaturas mayores comienza a crecer alguna nueva fase no identificada. La que se pierde al tratar por más tiempo la muestra.

Cabe notar que el peak en 63° en 2θ , está presente pero ofrece una baja intensidad, y no crece con el tratamiento térmico como se encuentra en el caso de muestra en verde.

Análisis de evolución del perfil de DRX con el tiempo de tratamiento.

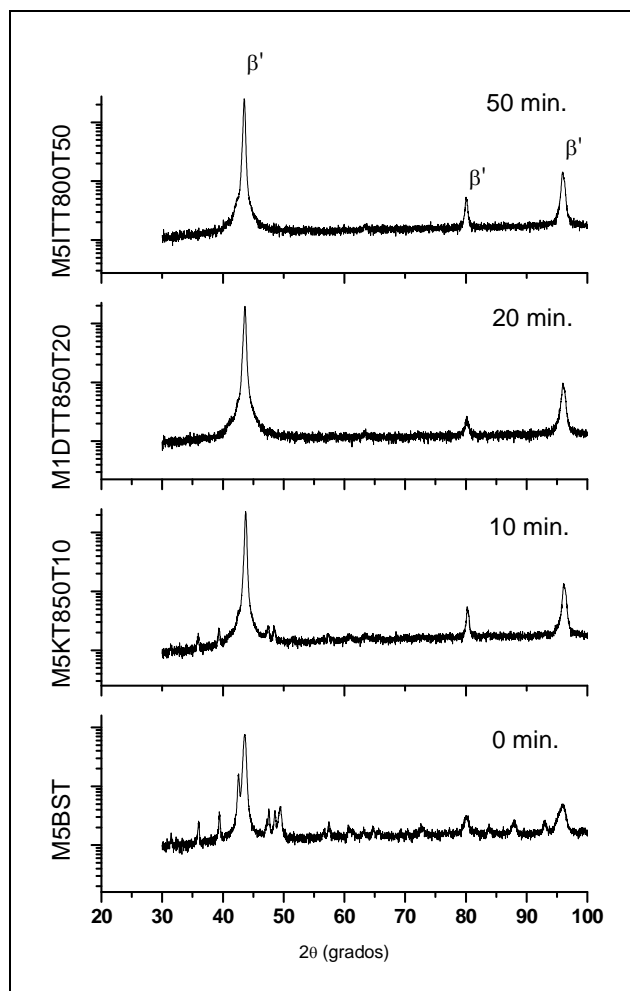


FIGURA 4.19: Evolución perfiles de difracción con el tiempo del tratamiento térmico.

Al comparar los perfiles medidos para las muestras trabajadas a similares temperaturas pero con distintos tiempos de tratamiento térmico, se encuentra que

a medida que aumenta el tiempo de tratamiento se tiene una estructura más cercana a la fase beta del CuZn. En la **FIGURA 4.19**, se muestra el caso de tratamiento térmico realizado en 800 °C y 850 °C.

Analizando la cinética de la mezcla, tenemos que el Aluminio como el elemento más pequeño tiene más movilidad en la red, respecto a los otros dos elementos, por lo que hay una gran posibilidad que la relajación a la estructura madre a mayor tiempo, tenga que ver con el tiempo que necesita el aluminio para moverse a sitios de equilibrio.

Considerando que la constante de difusión (D) del aluminio en cobre es del orden de 10^{-11} m²/s y al contrario, del cobre en aluminio, del orden de 10^{-14} m²/s, es posible hacer un cálculo simple de las distancias que podrían moverse los átomos en términos del tiempo y la temperatura. Utilizando la expresión de difusión en sólido, en término del camino libre medio, z, donde:

$$D = \frac{\langle z^2 \rangle}{2t}$$

Aproximadamente tenemos: $z = \sqrt{2Dt}$, con t: tiempo.

Utilizando valores de D(T) determinados por Yong Du et. Al. [25] se ha estimado el camino libre medio recorrido. Los resultados se presentan en la **FIGURA 4.20**.

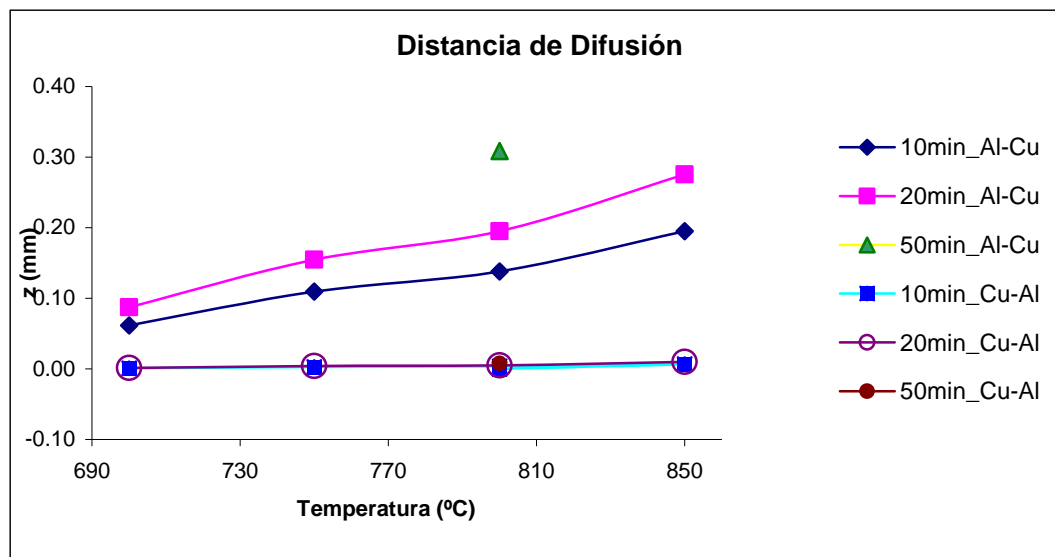


FIGURA 4.20: Alcance de difusión estimada para Al en Cu y viceversa.

Se puede apreciar una fuerte diferencia en la distancia estimada de movilidad de Al en Cu, y Cu en Al. Siendo más rápido efectivamente el aluminio, éste alcanza mayor distancia debido al fenómeno difusivo.

Muestras con doble tratamiento: Step Quenching.

Se han realizado algunas experiencias que consisten en tratar la muestra por un cierto tiempo en alta temperatura, y posteriormente se mantienen a una temperatura menor, para finalmente ser templadas en agua fría.

Estos tratamientos fueron aplicados a 3 pastillas. Las temperaturas y tiempos realizados fueron:

- Tratamiento 1: estabilización en 800°C por 20 min, estabilización en 500°C por 5 min, y templado.
- Tratamiento 2: estabilización en 800°C por 20 min, estabilización en 500°C por 10 min, y templado.
- Tratamiento 3: estabilización en 800°C por 20 min, estabilización en 100°C por 10 min, y templado.

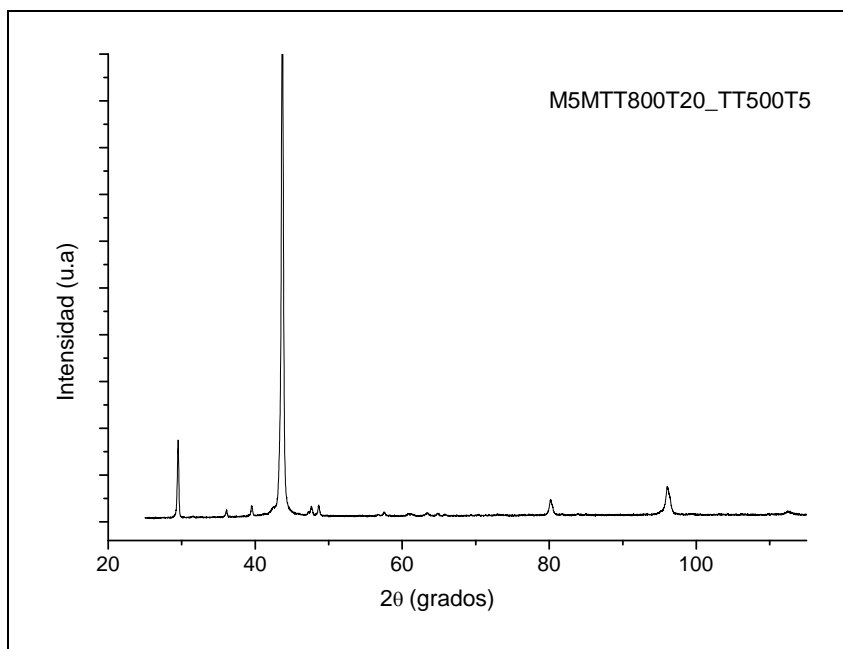


FIGURA 4.21: Tratamiento 1.

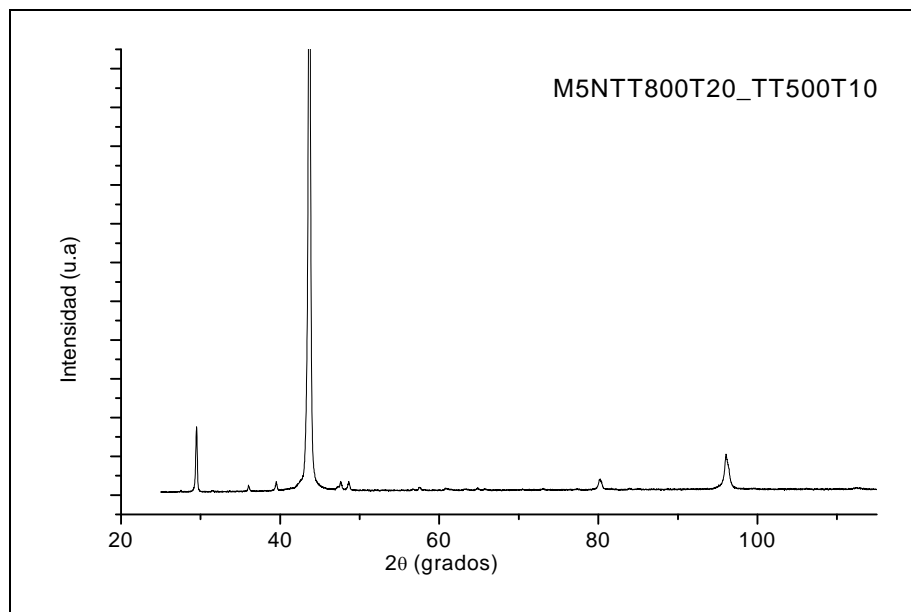


FIGURA 4.22: Tratamiento 2.

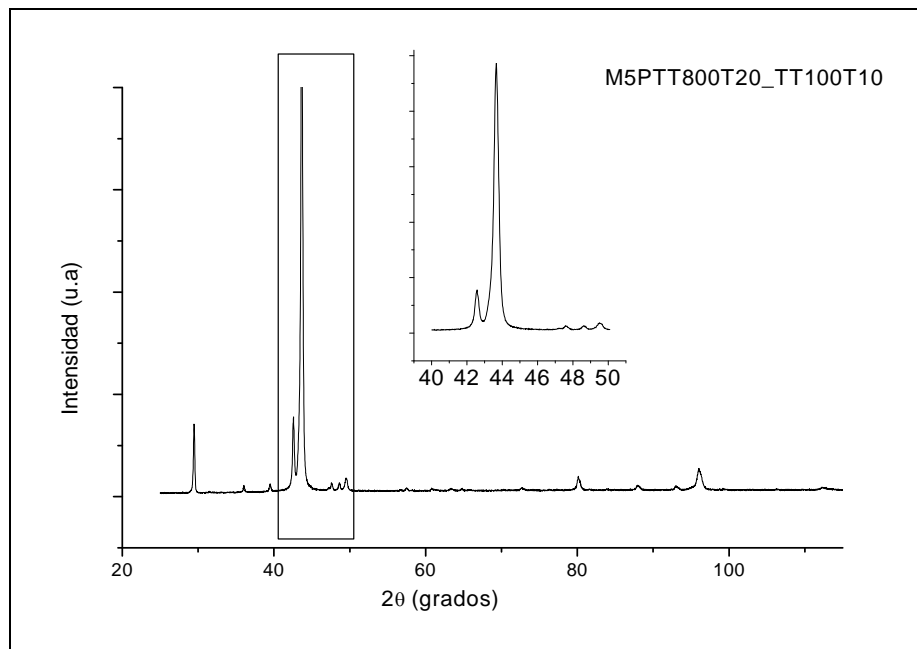


FIGURA 4.23: Tratamiento 3.

Se puede observar en el estudio de tratamiento térmico con step quenching, que hay un crecimiento en el peak cercano a 30° en 2θ . Se observa también en el resultado debido al tratamiento 3, el crecimiento de la fase alfa, en 42.5° , en 2θ .

4.3 Análisis del crecimiento de cristalita y microdeformación.

Ante los tratamientos térmicos realizados, se han calculado por el método de Williamson-Hall el tamaño de cristalita y microdeformación que tendrían las muestras extruídas. A continuación se presentan los valores obtenidos.

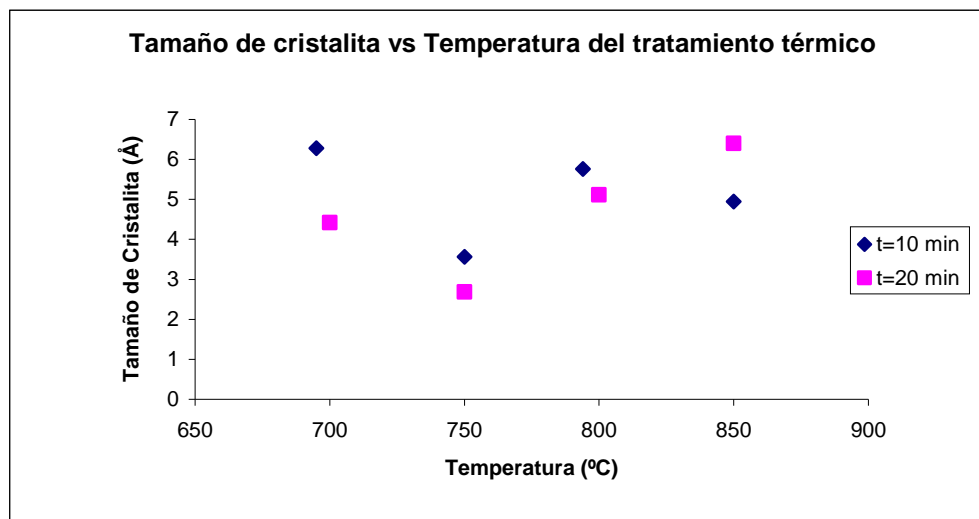


FIGURA 4.24: Grafica de tamaño de cristalita en función de la temperatura del tratamiento térmico y duración del calentamiento.

Puede apreciarse en la **FIGURA 4.24**, que por efecto de la temperatura el grano tiende a crecer para las temperaturas más altas estudiadas y también lo hace al tratarse por más tiempo.

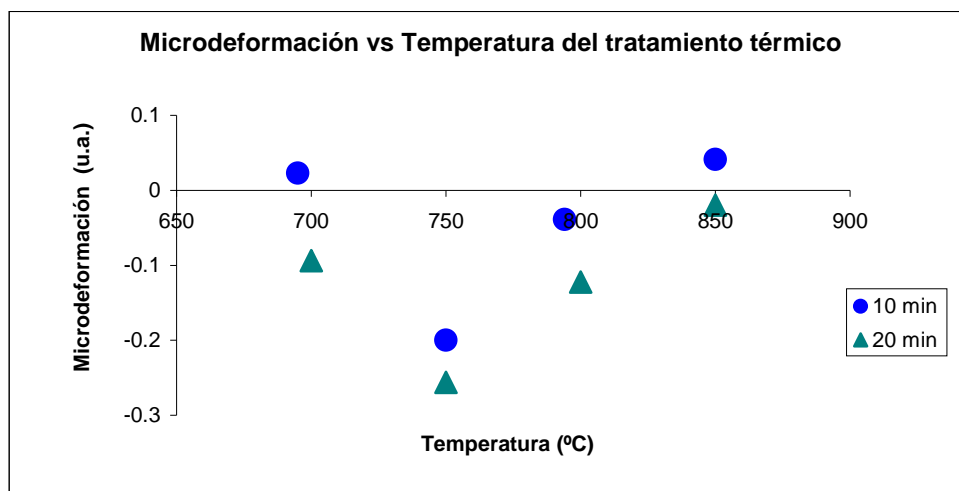


FIGURA 4.25: Grafica de microdeformación en función de la temperatura del tratamiento térmico, y el tiempo.

En la **FIGURA 4.25** se observa un aumento en la microdeformación solamente a partir de temperaturas sobre 750 °C, lo que parece coherente ya que las muestras fueron templadas después de permanecer entre 10 y 20 min a alta temperatura, no dándoseles tiempo de estabilización o recuperación del orden en la red cristalina.

4.4 Análisis DSC.

Estudio DSC de muestra en polvo.

Se realizó un experimento en el equipo SDT 2960, modulo DSC-TGA, sobre una muestra aleada por 16 hr en el molino planetario en atmósfera controlada de argón. Se utilizó rampa térmica de 10 °C/min.

En la **FIGURA 4.26**, se presenta el resultado de las rampas de calentamiento aplicadas.

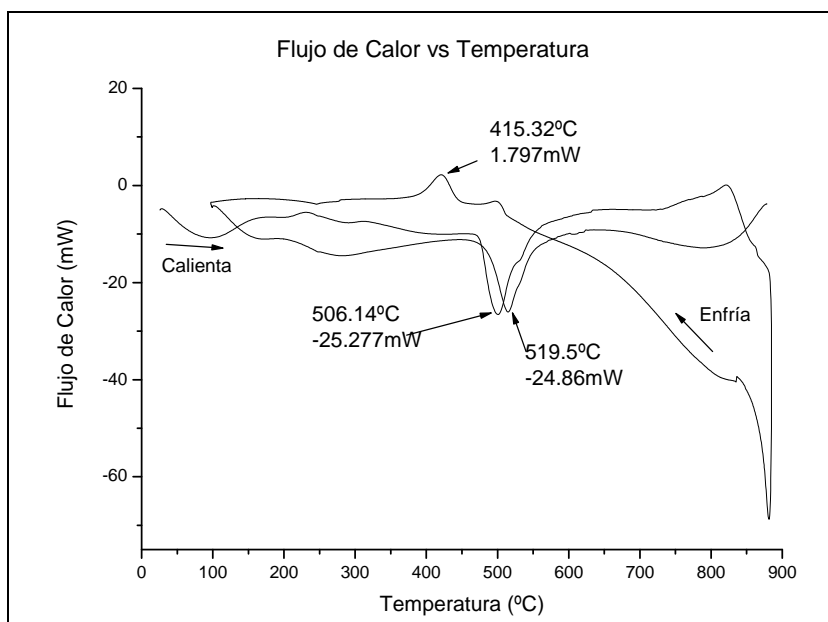


FIGURA 4.26: Rampas de calentamiento y enfriamiento de muestra en polvo aleada por 16 horas.

En la primera curva de calentamiento se observa un peak endotérmico a los 506,14 °C y luego al enfriar la muestra se puede apreciar un peak exotérmico a los 415°C. En la figura se incluyen junto a cada evento, los respectivos flujos de calor en mW. Se muestra también la segunda curva de calentamiento en la cual el peak endotérmico ocurre a una temperatura algo mayor. Según el diagrama de fase del sistema (ver **FIGURA 3.1**), la transición entre la fase β' (fase ordenada o fase madre de estructura B2) y la fase β (desordenada) debe ocurrir alrededor de los 458 °C para la composición de la muestra en estudio (46% de Zn equivalente). No podemos en el presente caso, señalar una temperatura determinada para el proceso de transición descrito anteriormente, ya que hay que considerar que las señales obtenidas involucran la eliminación de las tensiones acumuladas en el proceso de molienda, el crecimiento de los cristalitos y también las transformaciones de fase.

Sin embargo del presente estudio resulta claro a partir de los picos endotérmicos (que indican fusión) que la mezcla de polvos elementales aleada mecánicamente por 16 horas conserva elementos puros que no han formado aleación todavía.

Estudio DSC en muestras green con tratamiento térmico.

En las FIGURA 4.27 y FIGURA 4.28 se muestran los resultados del análisis DSC de dos muestras en verde, obtenidas por molienda en argón durante 120 hrs, prensadas y sometidas a tratamiento térmico de 750 °C y 800 °C por 20 min. En ambos casos la rampa utilizada fue de 10 °C/min.

Al estar templada quedan energías retenidas que durante el proceso de calentamiento podrían gatillar la transformación martensítica, la que podría identificarse mediante la medida de calor liberado y/o absorbido por la muestra.

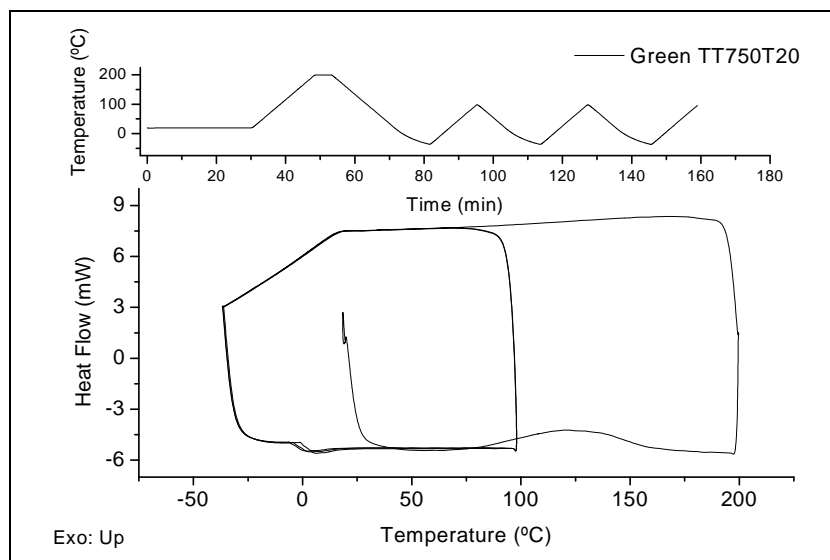


FIGURA 4.27: Muestra tratada térmicamente a 750°C por 20 minutos.

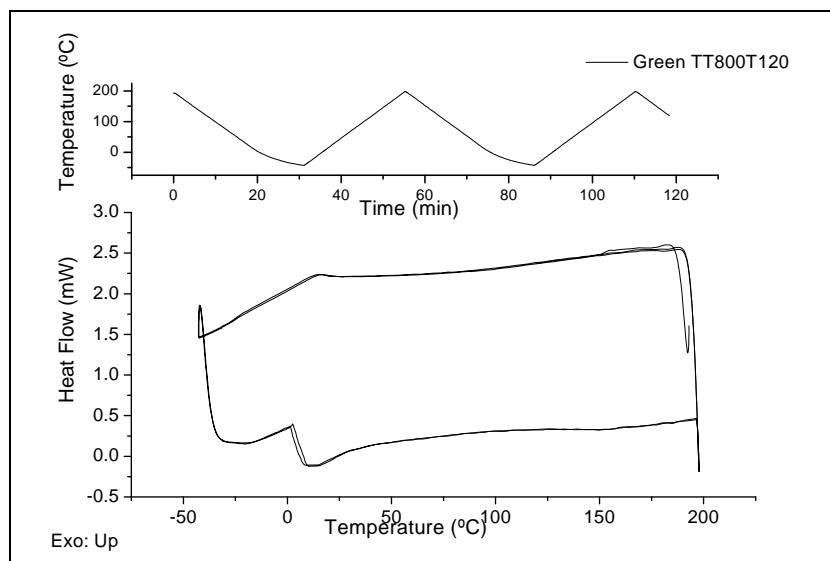


FIGURA 4.28: Muestra tratada térmicamente a 800°C por 120 minutos.

En estas experiencias no se ha observado liberación o absorción de energía que de cuenta de alguna transformación cristalina.

Estudio DSC consolidado.

Se realizó estudio en DSC a muestras consolidadas por extrusión, y sometidas a tratamiento térmico de templado. El rango de temperatura barrido fue entre $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este rango cubre el tramo donde fue encontrada previamente la transformación, por F. Pedrasa [18], donde observó las temperaturas de transformación entre $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $26\text{ }^{\circ}\text{C}$., asociadas a inicio y fin de la fase martensita, e inicio y fin de la fase austenita.

En la figura **FIGURA 4.29** se presenta el resultado DSC obtenido para muestra templada desde $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, para la que no se observa la transformación buscada.

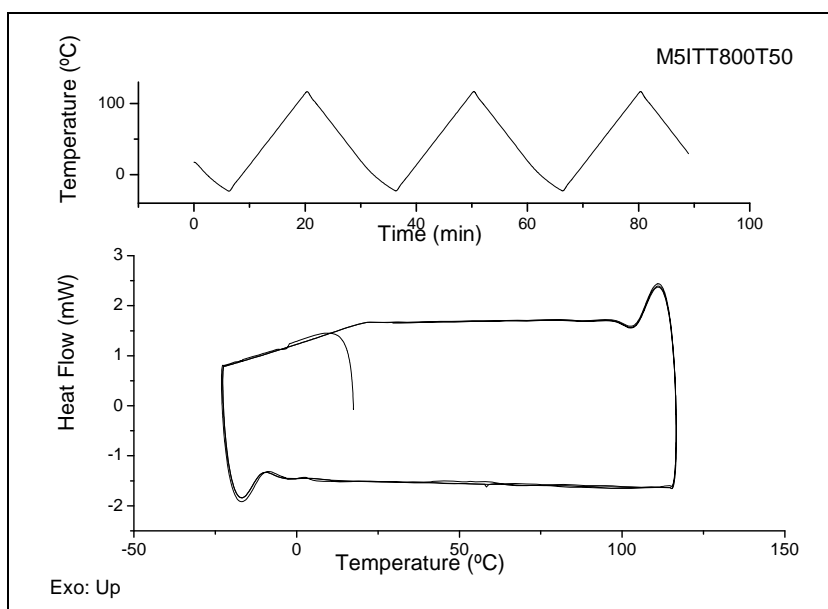


FIGURA 4.29: Muestra tratada térmicamente a 800°C por 50 minutos.

Estudio DSC refrigerado por nitrógeno líquido

Se realizaron dos experiencias utilizando como base refrigerante nitrógeno líquido, con el objetivo de explorar el material en más baja temperatura, respecto al rango aceptado por el equipo de forma regular.

Para la utilización de nitrógeno líquido se utilizó la celda para metales cubierta por un sistema que contenía al nitrógeno, el que se iba agregando regularmente para mantener constante la temperatura del sistema exterior a la muestra.

El experimento comenzaba cuando se lograba bajar la temperatura del sistema hasta unos -170 °C o menos. El objetivo de esto fue explorar un rango de más baja temperatura en búsqueda de la transformación deseada y alcanzando no más de 50 °C . Los resultados pueden observarse en la **FIGURA 4.30** y **FIGURA 4.31**.

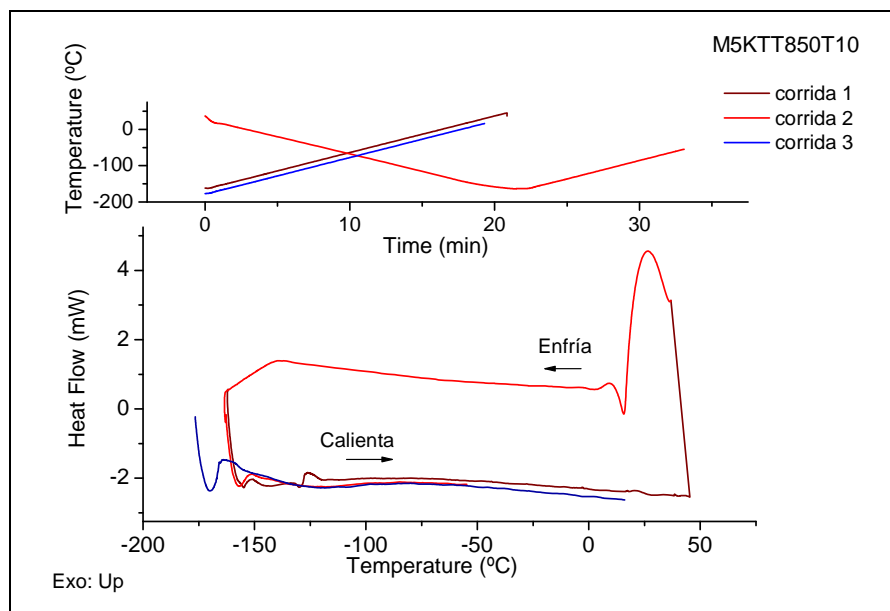


FIGURA 4.30: Muestra tratada térmicamente a 850 °C por 10 minutos.

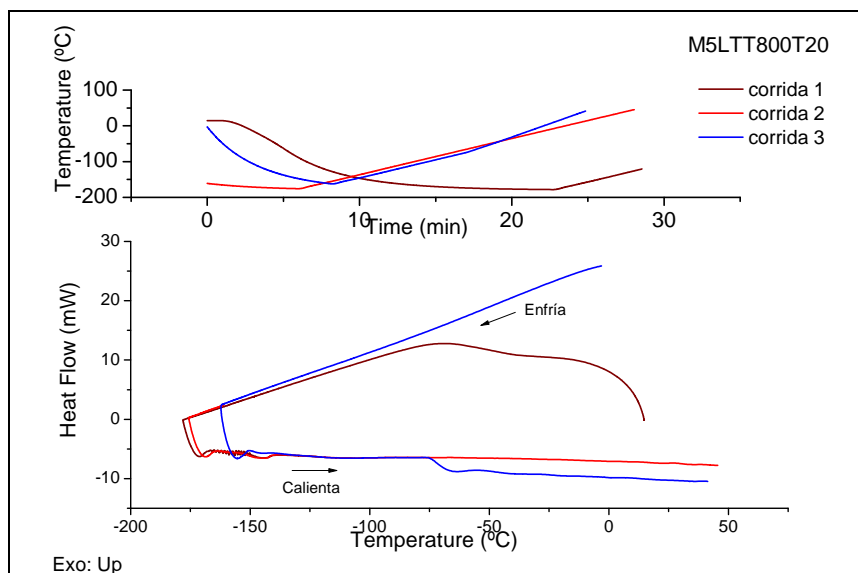


FIGURA 4.31: Muestra tratada térmicamente a 800 °C por 20 minutos.

Estudio DSC con Step quenching.

Las pruebas realizadas sobre muestras con doble tratamiento térmico, donde se ha estabilizado por distintos tiempos en temperaturas diferentes, con el objetivo de pre-estabilizar la fase de interés, en el estudio de calorimetría, se obtuvieron las graficas que se presentan en la **FIGURA 4.32**, **FIGURA 4.33** y **FIGURA 4.34**.

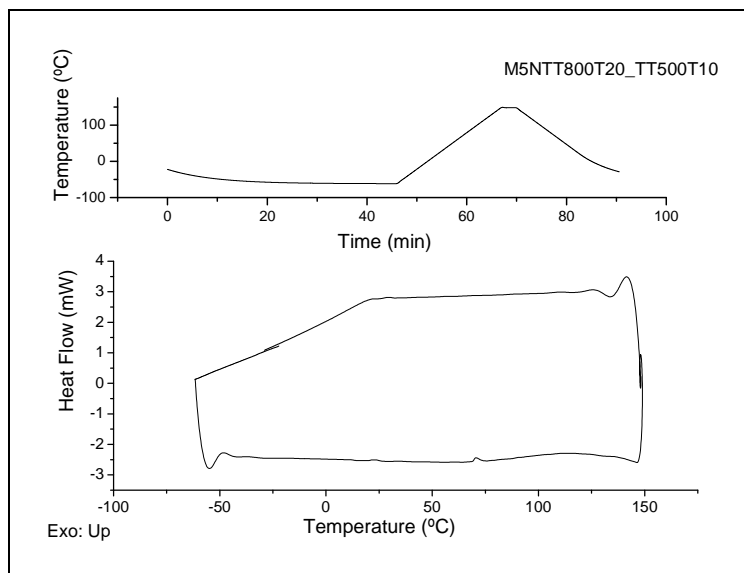


FIGURA 4.32: Step quenching de 800°C por 20min y 500°C por 10min.

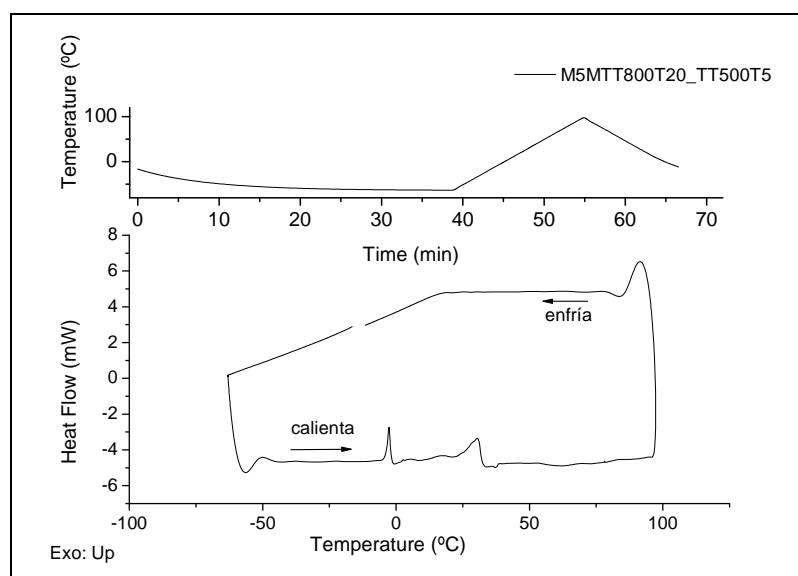


FIGURA 4.33: Step quenching de 800°C por 20min y 500°C por 5min.

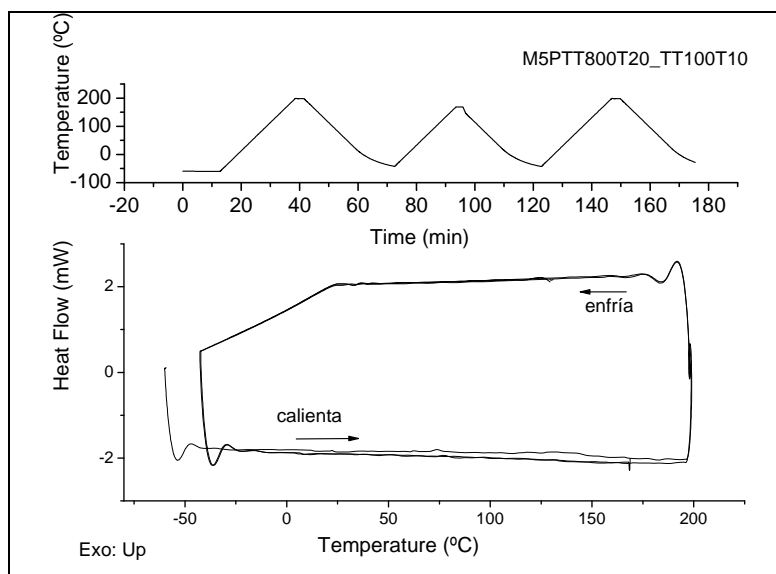


FIGURA 4.34: Step quenching de 800°C por 20min y 100°C por 10min.

4.5 Micrografía Óptica.

Se realizó una caracterización metalográfica a 2 muestras extruídas: sin tratamiento térmico y templada.

Micrografía muestra extruída sin tratamiento térmico.

Se ha realizado micrografía a dos muestras de una misma barra, en este caso, la muestra 5, en corte longitudinal y transversal, según la dirección de extrusión.

Ambas fueron sometidas al mismo proceso de pulido mecánico y químico, observándose la distribución y tamaño de los granos presentes.

En las **FIGURA 4.35** a **FIGURA 4.37** se pueden observar la distribución de granos en cada muestra, según su posición en ella.

Por ejemplo, en el corte longitudinal, a lo largo de la dirección de extrusión, se observan granos alargados hacia el borde y menos uniformes hacia el centro.

Mientras que en el corte transversal, se ven granos pequeños y redondeados.

Además se observa entre cada grano sectores más oscuros, donde en parte se ha sobreatacado, por la ausencia de material, esto debido a la porosidad presente en

la muestra, ya que el proceso de extrusión aprieta los granos pero no los une completamente, dejando zonas donde quedan espacios sin llenar.

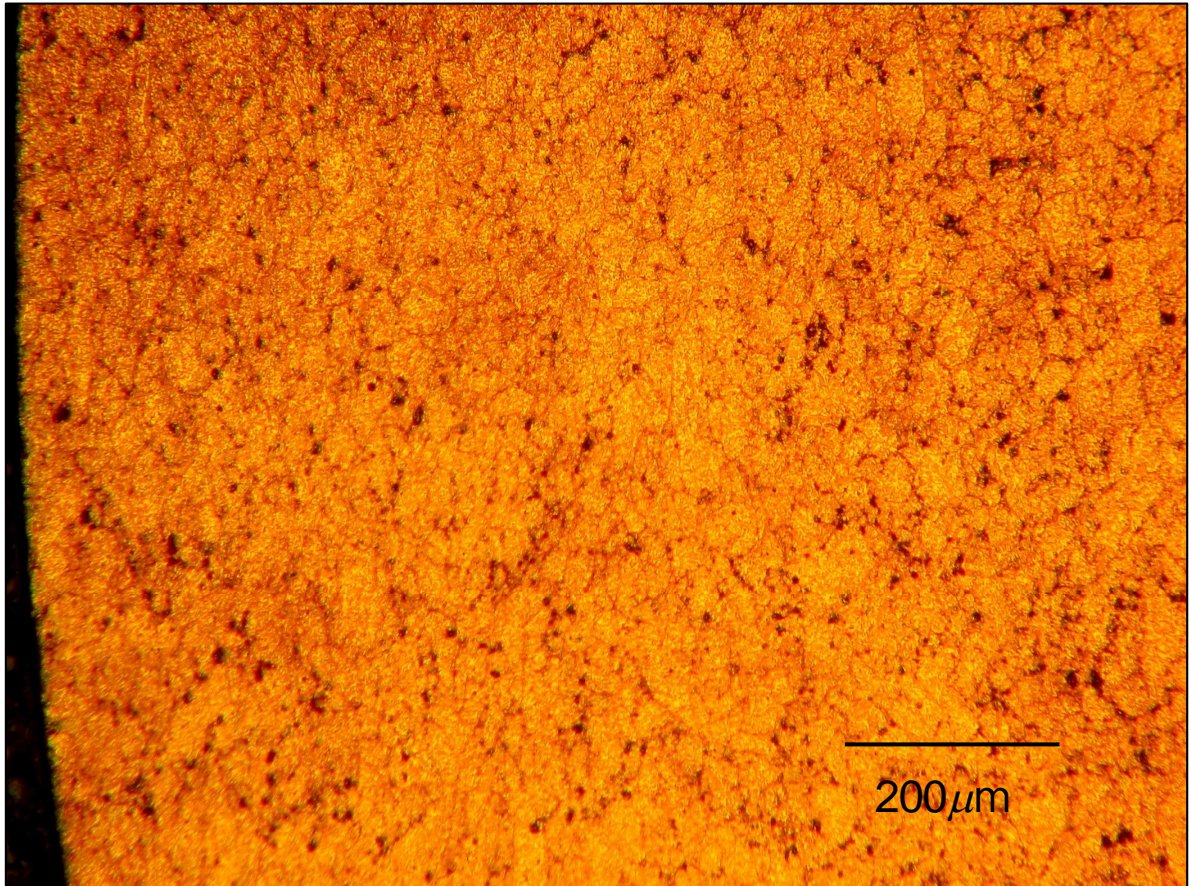


FIGURA 4.35: Muestra sin tratamiento térmico. Vista borde en corte transversal.

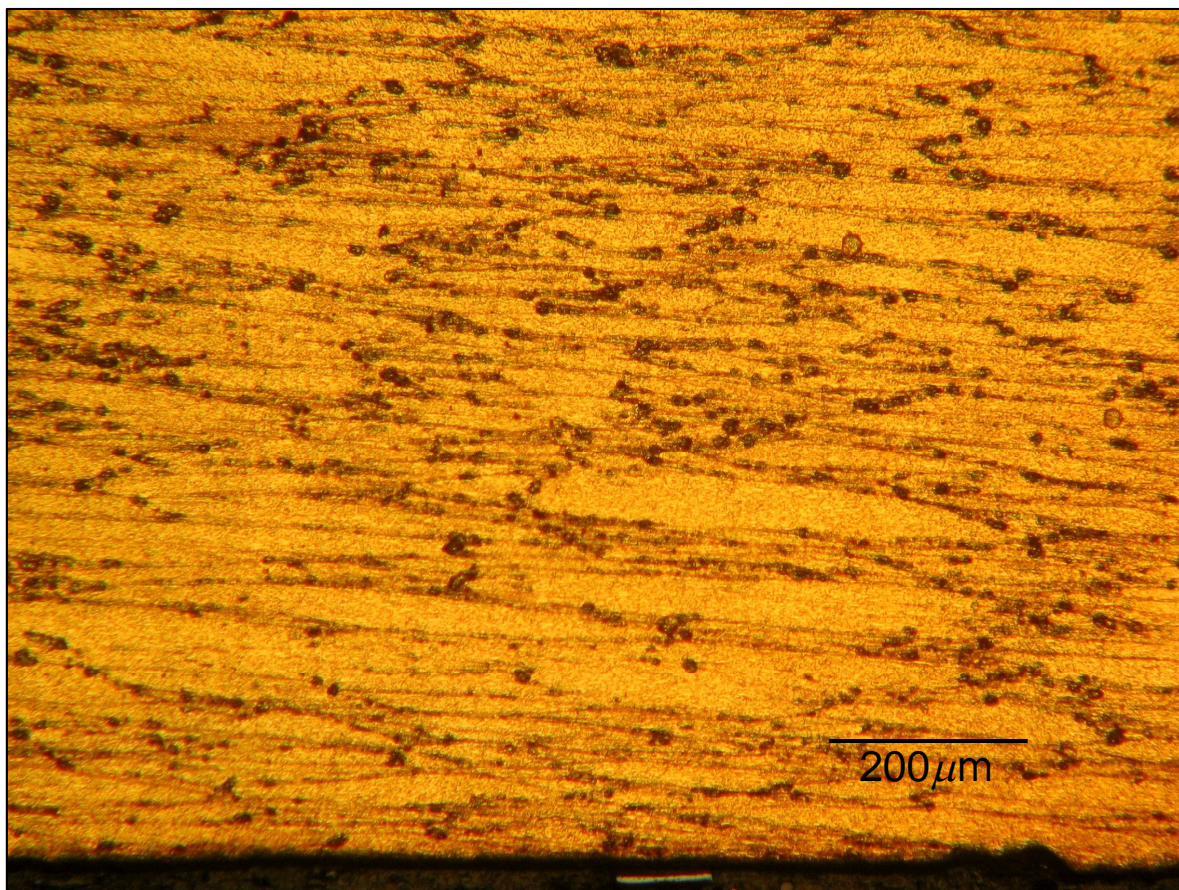


FIGURA 4.36: Vista borde en corte Longitudinal

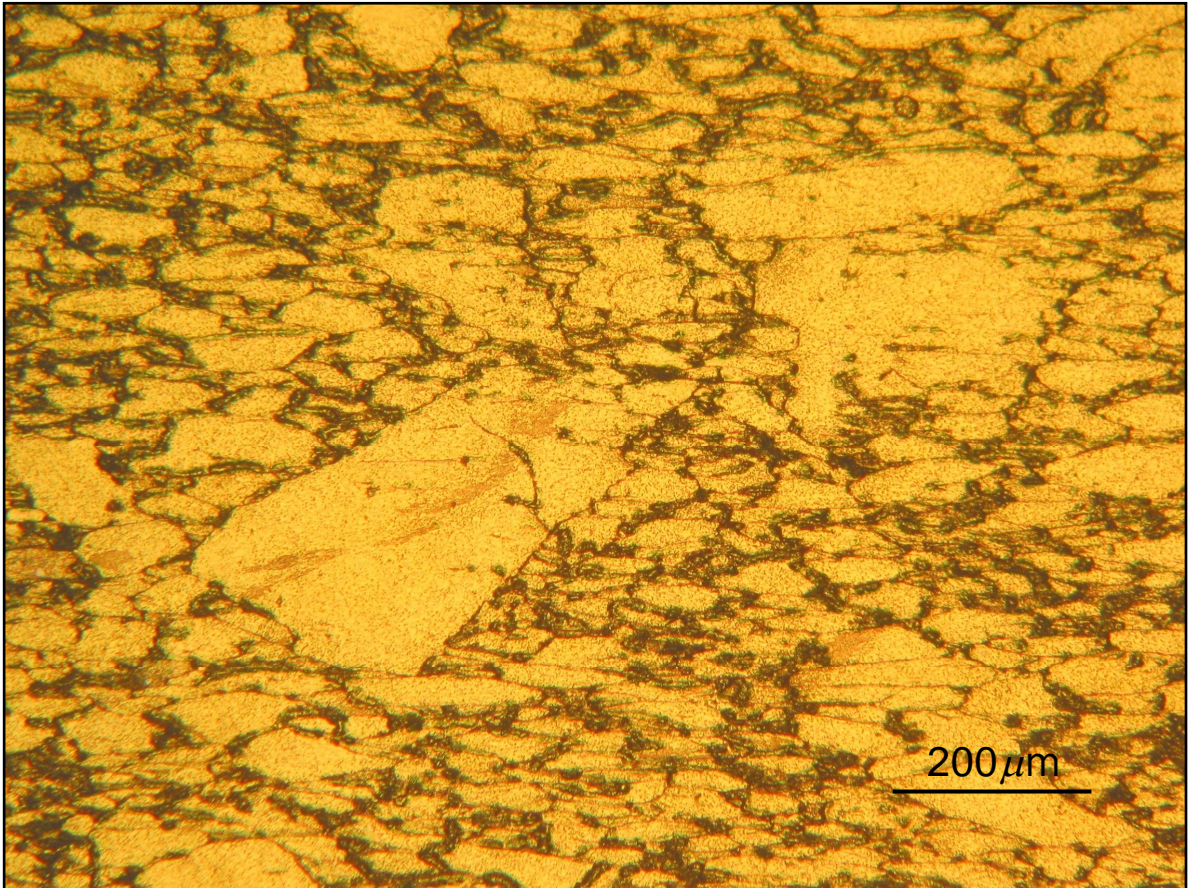


FIGURA 4.37: Vista en corte longitudinal, centro de la barra.

Muestra Templada

Se realizó micrografía óptica a una muestra trabajada en horno, durante 20 min, a 800°C (muestra M5B). Según diagrama de DRX de dicha muestra, ésta presentó cristalización tipo β Cu-Zn, y estructura Pm-3m.

Se realizó pulido químico, pero éste sobreatacó en dos oportunidades a la muestra, probando con distintos tiempos de atacado, de 4 y 2 segundos.

El sobreataque ocurrió principalmente en los bordes de grano. En ambos casos se repitió el proceso de pulido en la lija más fina y en paño con alumina 2, para eliminar la capa sobreatacada. Un tercer ataque se realizó utilizando Cloruro Férrico en solución, recomendado para latones y aleaciones base cobre.

Los resultados observados pueden apreciarse en la **FIGURA 4.38**, tomada con aumento de 500x, donde se muestra una fase homogénea. Los bordes de granos aparecen como líneas oscuras delgadas, que siguen formas irregulares.

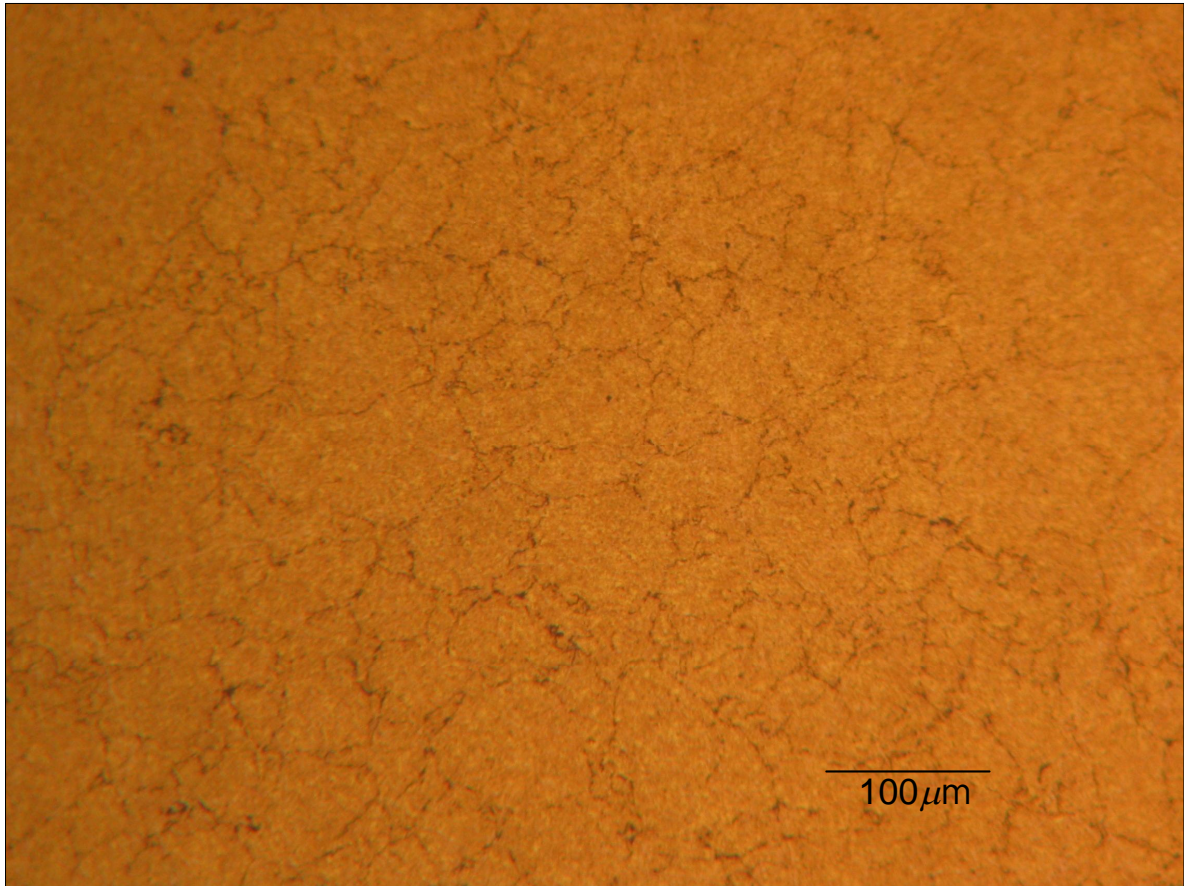


FIGURA 4.38: Micrografía a 500x, muestra 5B, templada desde 800 °C.

5 Capítulo 5: Conclusiones

De los resultados obtenidos y discutidos en el Capítulo 4, se extraen las siguientes conclusiones:

- 1.- Es posible a partir de la molienda mecánica de polvos elementales de Cu, Zn y Al bajo atmósfera de argón, obtener la fase de interés β del sistema Cu-Zn-Al.
- 2.- El proceso de AM en aire, permite el crecimiento de la fase α , junto con β' .
- 3.- Las muestras compactadas en verde y luego tratadas térmicamente, muestran la presencia de la fase β del diagrama de fases Cu-Zn (**FIGURA 3.1**), asociada al [pdf. 02-1231].
- 4.- Muestras envejecidas a temperatura ambiente, al ser tratadas térmicamente presentan precipitados de las fases alfa y gama, del diagrama de fases Cu-Zn (**FIGURA 3.1**).
- 5.- Las muestras consolidadas por extrusión y luego tratadas térmicamente, muestran al análisis de DRX la fase β , retenida por el tratamiento térmico.
- 6.- Estudios metalográficos de las muestras con tratamiento térmico – en concordancia con los resultados DRX - revelan la existencia de una fase uniforme, β -CuZn.
- 7.- El análisis DSC aplicado a muestras con fase β retenida (por tratamiento térmico), no presenta transformación alguna atribuible al efecto de memoria de forma buscado.

8.- Presumiblemente la técnica de consolidación utilizada hace que se pierdan los beneficios del aleado mecánico, disminuyendo la posibilidad de transformación martensítica.

6 Capítulo 6: Bibliografía

- [1] **Phase** Diagrams of Binary Copper Alloys, Edited by P.R. Subramanian, D.J. Chakrabarti and D.E. Laughlin, 487- 496. ASM International, 1994.
- [2] **Saldivia**, R. (2000) "Fabricación y ensayo de barras de cobre con memoria de forma superelásticas", Memoria para optar al título de Ingeniero Civil, Universidad de Chile.
- [3] **Peña**, F. (2000). "Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria deforma base cobre para aplicaciones tecnológicas". Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias (especialidad Química) de la Universitat Politècnica de Catalunya.
- [4] **Greninger** A., Mooradian V. (1938) "Strain Transformation in Metastable Beta Copper-zinc and Beta Copper-tin Alloys". AIME Transactions Technical publication N° 867
- [5] **Benjamin** J. S., "Dispersion strengthened superalloys by Mechanical Alloying". Metallurgical and Materials Transactions B. vol.1, pp. 2943-2951, 1970.
- [6] **Benjamin** J.S., "New Materials by Mechanical Alloying Techniques". In E. Arzt and L. Schultz (eds.). DOM Conference on Calw/Hirsan. Octubre 1988.
- [7] **Martín** V. "Relaciones entre la microestructura y las propiedades histeréticas en el sistema ND-DY-FE-B". Memoria para optar al grado de doctor, Universidad Complutense de Madrid.
- [8] **Gerling**, Heinrich,Diorki. "Moldeo y conformación". Editorial Reverté, S.A.

- [9] **Esquivel**, R., Jaramillo, D, y Vernet, I. (2004) "Compactación dinámica de aleaciones Fe-15% atómico Cu y Cu-30% atómico Ag obtenidas por aleación mecánica de alta energía". Episteme No.2 Año 1, Universidad de México
- [10] **Inoue**, K. (1962) U.S. Patent N° 3241956: Electric-discharge sintering. Tokio, Japan.
- [11] K. Yamazakia, S.H. Risbuda, H. Aoyamab, K. Shodac (1996) PAS (Plasma activated sintering): Transient sintering process control for rapid consolidation of powders. Journal of Materials Processing Technology. Volume 56.
- [12] **Tokita**, M. (1993) Mechanism of spark plasma sintering. Sumitomo Coal Mining Company, Ltd. Japan.
- [13] **Pere Molera Solá**, "Tratamientos térmicos de los metales", Ed. Marcombo, año 1991.
- [14] **Williamson** G. K., Hall W. H (1953) "X-Ray Line Broadening From Filled Aluminium and Wolfram", Acta Metalúrgica V1, pág. 22 – 31
- [15] **Stokes**, A.R., Wilson, A.J.C. Proc. Camb. Phil. Soc., 40 (1944) 197; Proc. Phys. Soc., 56 (1944) 174.
- [16] **Jones**, A.R. Proc. Roy. Soc., 61 (1948) 382.
- [17] **Monsalve**, A. (1990) "Desarrollo de Aleaciones con Memoria de Forma". Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.

- [18] **Pedrasa**, F. (2005), "Fabricación y ensayo de alambres de aleaciones de CuZnAlB con memoria de forma (SMA) superelásticas". Tesis de Ingeniería Civil, Universidad de Chile.
- [19] **Guillet** ,L.,.Portevin, A.. Revue de Metallurgie, Vol 1, 1905, p. 97.
- [20] **Guillet** ,L.,.Portevin, A.. Revue de Metallurgie, Vol 17, p. 561.
- [21] **International** Centre for Diffraction Data ICDD database PDF2.
- [22] **Cullity** B.D., (1978) "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Co., 2^{ed} New York.
- [23] **Suryanarayana** C., (2003) "Mechanical Alloying and Milling", Marcel Dekker, New York.
- [24] **Shimizu** S., Murakami Y., Kachi S., (1976). "Lattice Softening and Martensitic Transformation in Cu–Ni–Zn β Phase Alloys". Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University. J. Phys. Soc. Jpn., 41, 79.
- [25] **Yong** Du, W.B. Zhang, D.D. Liu, S.L. Cui, D.D. Zhao, L.J. Zhang, H.H. Xu. (2010) "Atomic mobility and diffusivity in Al alloys". State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, China.