



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA**

**ESTUDIO DEL ENDURECIMIENTO EN ALEACIONES  
Cu-xAl-xNi, CON x= 3, 5 Y 7 % at.**

**TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO**

**MARISA DEL CARMEN RORE GUAJARDO**

PROFESOR GUÍA:  
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RODRIGO PALMA HILLERNS  
EDUARDO DONOSO CATALÁN

SANTIAGO DE CHILE  
ABRIL 2012

## RESUMEN EJECUTIVO

Las aleaciones ternarias Cu-Al-Ni, presentan en el extremo rico en Cu, una solución sólida  $\alpha$  de estructura fcc, donde el Al y Ni ocupan posiciones de sustitución. Es sabido que las aleaciones Cu-Al-Ni de estructura inicial fase  $\alpha$ , no necesariamente al equilibrio, endurecen por recocido.

Durante el desarrollo de esta investigación, año 1994, al revisar la literatura, se encuentra que la mayor parte de las investigaciones originales, respecto al endurecimiento por recocido de las aleaciones Cu-Al-Ni, son previas al año 1950, sin el uso de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), sino basadas principalmente en análisis por Microscopía Óptica. Una investigación (CANMET, 1977), utiliza Microscopía Óptica, Extracción Química y Microsonda Electrónica.

La motivación de este trabajo, es estudiar el endurecimiento por recocido de tres aleaciones ternarias Cu-xAl-xNi, con  $x = 3, 5$  y  $7\%$  at., de estructura inicial monofásica  $\alpha$ , con técnicas de análisis por Microdureza Vickers (100 g), Microscopía Óptica, agregando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM.

Particularmente, en este trabajo, es de interés verificar si tal endurecimiento se debe principalmente a precipitado de una o más fases, precipitado de partículas finas  $Ni_3Al$  o precipitado de NiAl, entre otros posibles mecanismos. Debido al tamaño de los precipitados que se trate, la técnica de TEM es aquí realmente necesaria para correlacionar las propiedades y microestructura.

Mediante observaciones de TEM sobre la muestra, la Imagen obtenida, permite buscar defectos cristalográficos, como dislocaciones y su comportamiento, y con el Diagrama Difracción de electrones, realizar el análisis radiocristalográfico para identificar las distintas fases cristalinas presentes en la muestra, comparando el Diagrama de la muestra con los Diagramas Patrón clasificados sistémicamente en el atlas publicado por la A.S.T.M.

Para los recocidos se consideran tiempos de 1 y 3 h, y temperaturas entre 200 y 800 °C. La aleación con  $x= 3\%$  at no endurece ni presenta modificaciones en su estructura. Las aleaciones con  $x= 5$  y  $7\%$  at si exhiben endurecimiento por recocido; en cada gráfico Dureza versus Temperatura de Recocido, se observa un máximo de dureza para temperaturas de 550-600 [°C]. Este endurecimiento se puede asociar, mediante TEM, a la precipitación de finas partículas esféricas de la fase  $Ni_3Al$ , con un diámetro medio de 0,02-0,03  $\mu m$ . Nuestros resultados permiten también ayudar a precisar la ubicación del límite  $\alpha/\alpha + Ni_3Al$  en el diagrama de equilibrio Cu-Ni-Al a 600°C.

Los resultados obtenidos serán relevantes para motivar y proponer recomendaciones para continuar el desarrollo de esta línea de investigación, para posteriores investigaciones del endurecimiento en aleaciones Cu-Al-Ni, mediante técnicas de análisis de TEM y Difracción de Rayos X, entre otras, y ampliar el campo de aplicación de estas aleaciones.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen la ayuda financiera proporcionada por el Proyecto Multinacional de Materiales de la OEA y por el Proyecto 3303 del Departamento Técnico de Investigación (DTI) de la Universidad de Chile.

Un especial agradecimiento al Laboratorio de Microscopía Electrónica y el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Facultad, donde nos facilitaron la utilización de sus equipos e instalaciones.

Asimismo, agradecemos al Departamento de Metales de IDIEM, en donde contamos con sus instalaciones para la preparación de las aleaciones en estudio.

A mi mami María,  
que me crió, siendo yo sólo su nieta,  
es mi guía, mi mejor amiga.

# INDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1    Antecedentes Bibliográficos.....	1
1.2    Motivación.....	3
1.3    Objetivos.....	4
1.3.1    Objetivo general.....	4
1.3.2    Objetivos específicos .....	4
2. ANTECEDENTES .....	5
2.1    Mecanismos de endurecimiento de metales [fcc] Cu, Al, Ni.....	5
2.2    Diagrama Ternario Cu-Al-Ni. ....	7
2.3    La Técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM ( $\approx 100$ kV)	7
2.3.1    Formación de diagramas de difracción – Ley de Bragg.....	13
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	16
3.1    Preparación de las aleaciones.....	16
3.1.1    Materias primas: .....	16
3.1.2    Fusión de las aleaciones: .....	17
3.1.3    Correcciones termomecánicas: .....	17
3.1.4    Análisis químico de composiciones: .....	17
3.2    Corte de Probetas, Tratamientos Térmicos y mecánicos .....	19
3.2.1    Corte de probetas: .....	19
3.2.2    Tratamientos térmicos y mecánicos:.....	19
3.2.3    Recocidos Isotérmicos (RI).....	19
3.2.4    Laminación en frío, $\epsilon^* = 10\%$ , .....	19
3.3    Procedimiento Experimental .....	20
3.3.1    Microscopía Óptica y Microdureza Vickers (100 gr).....	20
3.4    TEM .....	20
3.4.1    Preparación de muestras.....	20
3.4.2    Métodos de Observación .....	22
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	23
4.1    Microscopía Óptica y Microdureza Vickers (100 gr).....	23
4.2    TEM .....	27

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	29
6. CONCLUSIONES .....	30
7. BIBLIOGRAFÍA .....	31

## **ANEXOS**

ANEXO A: MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR TEM, DE ALEACIÓN Cu-7% at Al-7%at Ni

ANEXO B: PROPIEDADES DE LOS METALES USADOS EN LAS ALEACIONES ESTUDIADAS Y CONVERSIÓN DE % ATÓMICO A % PESO DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS

## CAPITULO 1

### 1. INTRODUCCIÓN

Es sabido que las aleaciones ternarias Cu-Al-Ni presentan, en el extremo rico en Cu, una solución sólida  $\alpha$  de estructura fcc, donde el Al y Ni ocupan posiciones de sustitución.

También es conocido que las aleaciones Cu-Al-Ni de estructura  $\alpha$  obtenida por temple, y que no están necesariamente al equilibrio, endurecen por recocido.

Tal endurecimiento se debe principalmente a precipitado de una o más fases, precipitado de NiAl o precipitado de partículas finas Ni<sub>3</sub>Al, entre otros posibles mecanismos.

Este trabajo de titulación, representa en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, la continuación de una línea de investigación sobre aleaciones ternarias Cu-Al-Ni, en la búsqueda de caracterizar el endurecimiento por recocido de estas aleaciones y su mecanismo.

#### 1.1 Antecedentes Bibliográficos

Durante el desarrollo de esta investigación, año 1994, al revisar la literatura, la mayor parte de las investigaciones originales, respecto al endurecimiento por recocido de las aleaciones Cu-Al-Ni, con bajo contenido en Al y Ni, son previas al año 1950 [1,2], sin el uso de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), sino basadas principalmente en análisis por Microscopía Óptica.

Una investigación más cercana al año 1994, CANMET, 1977 [3], publicada bajo la forma de un informe de circulación limitada, utiliza Microscopía Óptica, Extracción Química y Microsonda Electrónica, para completar Diagramas ternarios, entre ellos el Diagrama ternario Cu-Al-Ni, que resulta más reciente y completo que el que aparece en el último Metals Handbook disponible [4] del año 1991, que es el mismo diagrama ternario que aparece en el trabajo de investigación de Köster [2] que data de 1948.

Al analizar los diagramas disponibles, [3,4], se llega a la conclusión de que los datos experimentales son insuficientes como para fijar, con precisión, la ubicación de los límites del campo de la fase  $\alpha$ , en particular el límite  $\alpha/\alpha+\text{Ni}_3\text{Al}$ .

Una investigación del año 1993, Bhattacharya [5], en aleaciones Cu-Al-Ni, estudia la influencia de adiciones mínimas de Al y Ni, mediante Microscopía óptica, Calorimetría, y Difracción de Rayos-X.

Antes del año 1994, período de desarrollo del presente trabajo, en los años 1982 y 1986, Tsuda [6,7], existen investigaciones mediante TEM, para el análisis radiocristalográfico de aleaciones Cu-Al-Ni sometidas a recocido y deformación.

En el año 1994 [8], se realizó un trabajo de titulación en esta Facultad, basado en la investigación del endurecimiento en aleaciones Cu-Al-Ni, mediante Microdureza Vickers y Microscopía óptica.

Entre los años 1994 y 1995 [9,10], en esta Facultad, se continuó con esta línea de investigación, en aleaciones Cu-Al-Ni, en la esquina rica en cobre, mediante la técnica de TEM, realizando el trabajo que aquí se presenta.

Investigaciones actuales [11,12], entre años 2001 y 2012, relacionadas con aleaciones ternarias Cu-Al-Ni, con mayores %at de solutos Al (sobre 13% at.) y Ni (sobre 4% at), están enfocadas al estudio del comportamiento como aleación con memoria de forma y estudio del efecto del ciclado pseudoelástico en transformaciones martensíticas.

En los años 2003-2007 [13,14], aparecen investigaciones en aleaciones ternarias Cu-Al-Ni, en la esquina rica en Cu, consideradas como aleaciones de gran resistencia, con un elevado límite de fluencia y notable resistencia a la corrosión. Estas investigaciones, están basadas en el análisis calorimétrico y en el análisis estadístico de la microdureza Vickers, para confirmar la formación de los precipitados NiAl y Ni<sub>3</sub>Al, a partir de una solución sólida de aleaciones Cu-Al-Ni.

Al momento de realizar el presente trabajo se contó con la disponibilidad del Microscopio Electrónico de Transmisión Philips EM-300, del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, para hacer los análisis mediante técnicas de TEM [15].



## 1.2 Motivación

La motivación de este trabajo, es estudiar el endurecimiento por recocido de tres aleaciones ternarias Cu-xAl-xNi, con  $x = 3, 5$  y  $7\%$  at., que por temple desde los  $900^{\circ}\text{C}$  den una estructura inicial monofásica  $\alpha$ , con técnicas de análisis por Microdureza Vickers (100 g), Microscopía Óptica, agregando las técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM a las investigaciones existentes al respecto.

Particularmente, en este trabajo, es de interés verificar si tal endurecimiento se debe principalmente a precipitado de una o más fases, precipitado de partículas finas  $\text{Ni}_3\text{Al}$  o precipitado de  $\text{NiAl}$ , entre otros posibles mecanismos. Debido al tamaño de los precipitados que se trate, la técnica de TEM es aquí realmente necesaria para correlacionar las propiedades y microestructura.

Mediante observaciones de TEM, con el Microscopio Electrónico Philips EM-300, las que se pueden hacer directamente sobre la muestra, la Imagen obtenida, permitirá buscar defectos cristalográficos, tales como la estructura y ordenamiento de las dislocaciones, para el estudio del movimiento de las dislocaciones frente a la formación de precipitados finos en la aleación, los que tienden a impedir el avance de las dislocaciones.

Con la técnica de TEM Diagrama de Difracción de electrones D+I, se realizará el análisis radiocristalográfico que permitirá identificar las distintas fases cristalinas presentes en la muestra, comparando el Diagrama de la muestra con los Diagramas Patrón (fichas) clasificados sistémicamente en el atlas publicado por la ASTM.

Los resultados obtenidos serán relevantes para motivar y proponer recomendaciones para continuar el desarrollo de esta línea de investigación, para posteriores investigaciones del endurecimiento en aleaciones Cu-Al-Ni, mediante técnicas de análisis de TEM y Difracción de Rayos X, y ampliar el campo de aplicación de estas aleaciones.

### 1.3 Objetivos

A continuación se detallan los objetivos de este trabajo:

#### 1.3.1 Objetivo general

- a) Verificar la formación de precipitados de partículas finas  $\text{Ni}_3\text{Al}$  o precipitado  $\text{NiAl}$ , y su posible influencia en los mecanismos de endurecimiento por recocido de aleaciones ternarias  $\text{Cu-xAl-xNi}$ , con  $x = 3, 5$  y  $7\% \text{at}$ , con una estructura inicial monofásica  $\alpha$ .

#### 1.3.2 Objetivos específicos

- a) Determinar experimentalmente el endurecimiento en cada una de las aleaciones en estudio, según  $\% \text{at}$  de Al y Ni en la base Cu. Midiendo la microdureza Vickers inicial después del temple, y después de cada temperatura de recocido aplicado.
- b) Determinar experimentalmente el endurecimiento en cada una de las aleaciones en estudio, según el tiempo y temperatura de recocido aplicado.
- c) Estudiar efecto del trabajo mecánico severo en frío, de un metal recocido, que consiste en laminación en frío  $\epsilon^* = 10\%$ , para incrementar la densidad de dislocaciones. Con las técnicas de TEM, observar la distribución de las dislocaciones en la matriz trabajada en frío y poder separar los efectos de los tratamientos térmicos de los mecánicos sobre el material.
- d) Mediante las técnicas de TEM, identificar las fases como  $\text{NiAl}$  y/o precipitados de partículas finas como  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , presentes en cada una de las aleaciones estudiadas.
- e) Completar el conocimiento acerca del Diagrama ternario de equilibrio Cu-Al-Ni en el sector rico en Cu.

## CAPITULO 2

### 2. ANTECEDENTES

#### 2.1 Mecanismos de endurecimiento de metales [fcc] Cu, Al, Ni

Los metales fcc Cu, Al, Ni y en particular las aleaciones Cu-Al-Ni endurecen, entre otros, por los mecanismos que se indican en la Figura 2.1 siguiente:

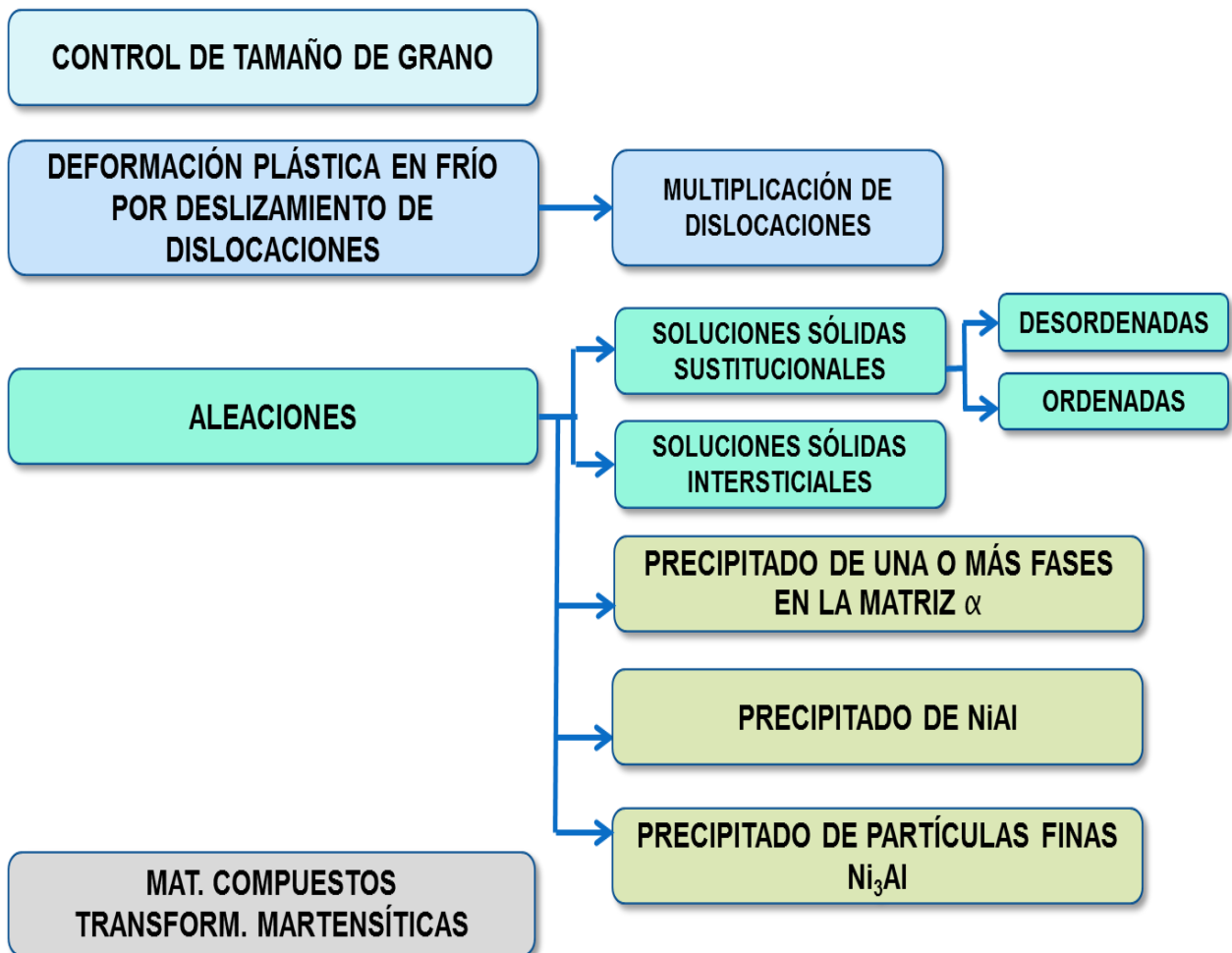


Figura 2.1: Mecanismos de endurecimiento de Metales [fcc] Cu, Al, Ni.

En la revisión bibliográfica acerca del tema de este trabajo, la investigación de Alexander y Hanson [1] reveló que la mayoría de las aleaciones ricas en Cu, con cantidades de Al y Ni de hasta 10% peso, con temple inicial 900°C/18 h, son susceptibles de endurecer mediante recocido a temperaturas inferiores a 800°C. Se observó un incremento de dureza por recocido, respecto al estado temple inicial. Esta investigación utiliza las técnicas de Microscopía óptica y Microdureza Vickers.

Las investigaciones de Tsuda [6,7], primeras investigaciones encontradas, basadas en la técnica de TEM, en la aleación Cu - 2.5% Al - 7.5% Ni, la imagen de campo claro de partículas finas microesferas de diámetro  $\approx 0.02 \mu\text{m}$  y el diagrama de difracción D+I, revelan la presencia de precipitados de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , fase fcc con un parámetro fase  $\alpha$  muy similar al del Cu. Y por último, los anillos de difracción de la aleación Cu - 10% Al - 5% Ni, fueron asociados a la fase NiAl.

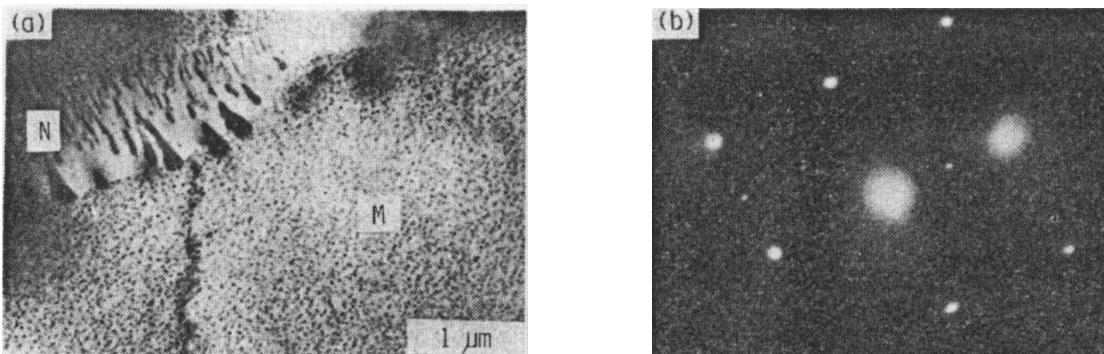


Figura 2.2: Tsuda [6], Aleación Cu-2.5%at Al -7.5%at Ni. (a) Imagen: Microesferas fase  $\alpha_1$  de tipo  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . (b) Diagrama de Difracción: Spots de Estructura regular tipo  $L1_2$  y Spots del plano (100).

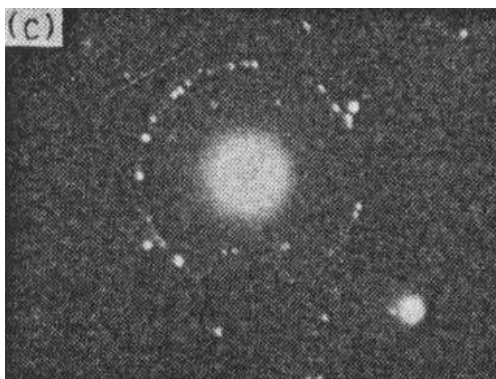


Figura 2.3: Tsuda [6], Aleación Cu-10%at Al -5%at Ni. (c) Diagrama de Difracción de Recocido 500°C/30 h: Spots de Estructura fcc y spots que forman anillos concéntricos, de parámetro 2.87 Å de la fase  $\beta_1$ , similar a fase NiAl, cuyo parámetro es de 2.88 Å.

## 2.2 Diagrama Ternario Cu-Al-Ni.

El diagrama ternario Cu-Al-Ni de equilibrio a 500 °C, que figura en el último Metals Handbook Vol. 3, 10ª ed, 1991 [4], es el mismo que aparece en el documento Köster de 1948 [2].

La investigación de circulación limitada CANMET de 1977 [3] completa dicho diagrama en la esquina rica en cobre, identificando la composición de las fases mediante las técnicas de extracción química y microsonda electrónica.

El diagrama ternario Cu-Al-Ni que aparece en el artículo japonés Tsuda, Ito, 1982 [6], tiene en él marcados los puntos que representan las 5 aleaciones, A, B, C, D y E, que ellos estudiaron, Cu-x % at Al- y % at Ni, con ( $x = 2.5 / 5 / 10 / 15$ ;  $y = 5$ ) y ( $x = 2.5$ ;  $y = 7.5$ ). La aleación B de esta investigación coincide con nuestra aleación en estudio Cu-5%at Al-5%at Ni.

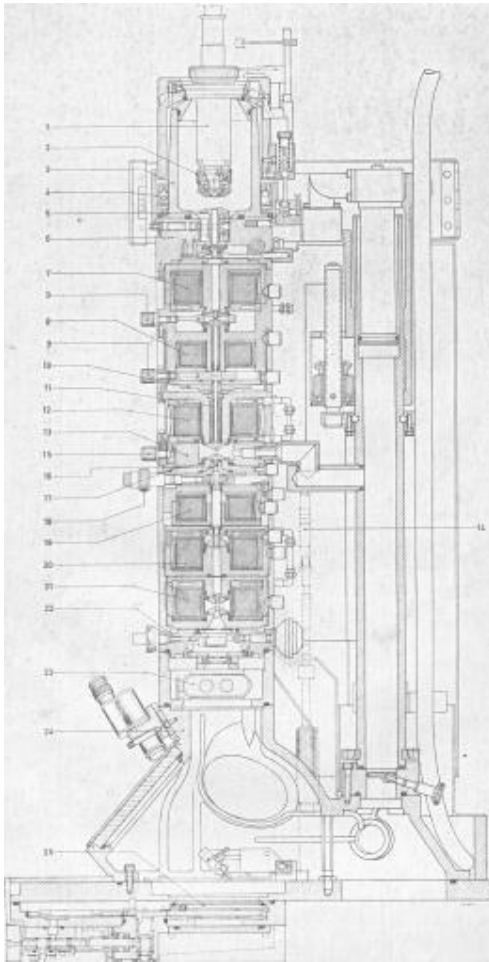
En el artículo japonés Tsuda, Ito, 1986 [7], estudian 3 aleaciones Cu-x%at Al- y%at Ni, con ( $x = 2.5$ ;  $y = 5 / 7.5 / 10$ ).

## 2.3 La Técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión TEM ( $\approx 100$ kV)

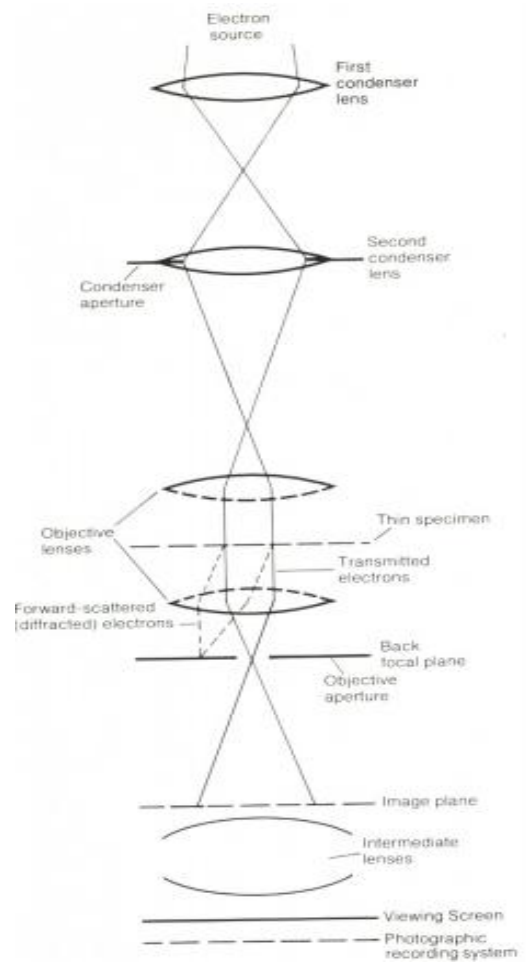
Existen dos sistemas distintos de operación del Microscopio Electrónico de Transmisión:

- Sistema Convencional (Haz Paralelo)
- Sistema de Haz Convergente

En cada uno de estos sistemas, se utilizan principalmente los Modos de observación indicados en la Tabla 2.1.



(a)



(b)

Figura 2.4: (a) Esquema de Microscopio Electrónico de Transmisión TEM Philips Modelo EM 300. (b) Esquema de la trayectoria del haz de electrones en el Microscopio.

Tabla 2.1: Modos de observación en TEM y su aplicación en estudio de metales

<b>SISTEMA DE OPERACIÓN DE TEM</b>	<b>MODO DE OBSERVACIÓN EN TEM</b>	<b>APLICACIÓN</b>
HAZ PARALELO	Imagen de Campo Claro	Imagen de defectos cristalográficos: dislocaciones, contornos de inclinación, fallas de apilamiento, maclas.
	Difracción D + I	Diagrama de Difracción de la muestra
HAZ CONVERGENTE	Imagen de Campo Claro	Imagen en condiciones especiales.
	Imagen de Campo Oscuro	Imagen en condiciones especiales, con apoyo del diagrama de Difracción. Estudio de maclas.
	Difracción D + I	Diagrama de Difracción de la muestra. Modo más usado en haz convergente.
	Difracción de Área Selecta	Difracción de áreas localizadas, seleccionadas de la muestra, del orden de $\approx 10$ nm de diámetro, para análisis cristalográfico, mediante su comparación con fichas Patrón de ASTM. Permite identificar precipitados, matriz, inclusiones y fases.

El sistema Convencional de observación (haz paralelo), es utilizado tanto en el modo Imagen de Campo Claro como en el modo Diagrama de Difracción (D+I). El sistema de Haz Convergente STEM, se utiliza principalmente en el modo Diagrama de Difracción y, en condiciones especiales se puede trabajar también en el modo Imagen de Campo Claro.

Bajo el modo de Haz Convergente (CBED) se pueden obtener diagramas de difracción de electrones de áreas muy pequeñas y localizadas de la muestra ( $\approx 10$  nm de diámetro) [15].

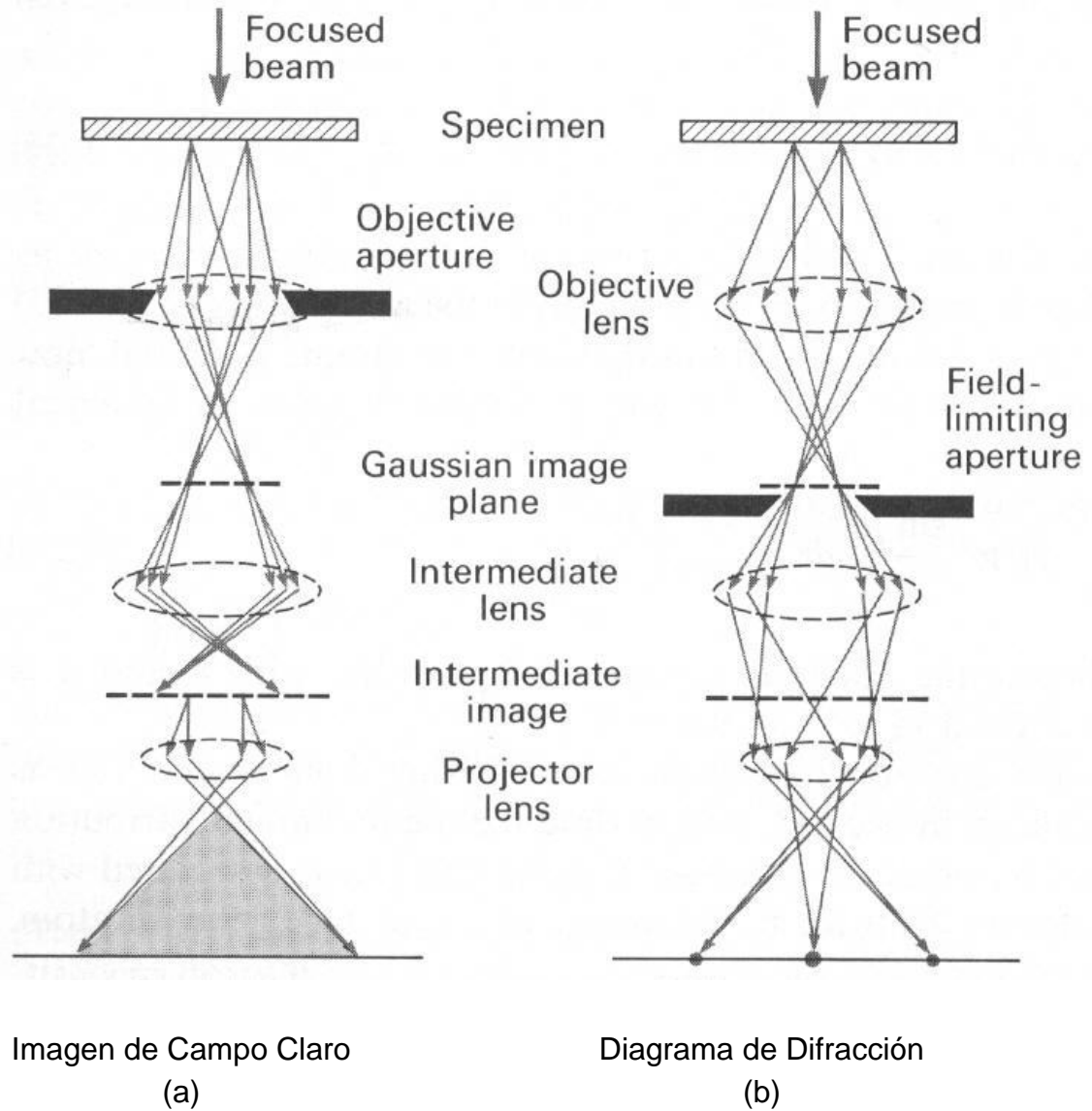


Figura 2.5: Esquema de la trayectoria de rayos en un microscopio electrónico. (a) Sistema Convencional en modo Imagen de Campo Claro y (b) Sistema de Difracción de electrones de Área Selecta.

El microscopio electrónico de transmisión se compone básicamente de un tubo al cual se le ha hecho vacío mediante un sistema convencional de bombeo que consta de una bomba difusora, una rotatoria y una de mercurio. En el centro superior de dicho tubo se encuentra un cañón electrónico que entrega un haz de electrones de energías bien definidas, según el potencial (del orden de decenas de kV) con el cual son acelerados. El diámetro de este haz se puede variar desde cerca de  $1 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$ , sobre la superficie de la muestra, por medio de un sistema de dos lentes condensadoras.



La muestra en estudio (disco de 3 mm. de diámetro), se introduce en el camino del haz de electrones por medio de un portamuestra especial. Éste se ubica entre las piezas polares del lente objetivo y va montado en un goniómetro que permite a la muestra un movimiento angular alrededor de dos ejes ortogonales apropiados para el análisis cristalográfico.

La muestra debe ser transparente a los electrones (espesor  $\leq 100$  nm). Los electrones pasan a través de ella y son dirigidos a un foco, ubicado en el plano focal (I1) posterior del lente objetivo, y luego hacia las siguientes lentes.

Se encuentra a continuación la lente difractora que en la condición de modo Imagen no se activa. La imagen es real e invertida, y a su vez sirve de objeto para la lente siguiente, llamada intermedia. En condiciones normales de operación, la imagen de la lente intermedia está focalizada en el plano I2, y en la pantalla fluorescente se reproduce una imagen aumentada de este plano. En estas condiciones se dice que el microscopio está operando en modo Imagen [15].

En el Microscopio Philips Modelo EM 300, el aumento final nominal sobre la pantalla, varía entre  $10^2$  a  $10^5$  veces (220 a 500.000 veces), con un haz de electrones de 100 kV.

Las imágenes y los diagramas de difracción se registran fotográficamente en el mismo instrumento. Para la interpretación de ambos modos de operación, es necesario realizar calibraciones periódicas tales como: de aumento (modo imagen), de ángulo de rotación (del diagrama de difracción con respecto a la imagen) y de longitud de cámara L, lo que condiciona la constante de difracción de la cámara ( $\lambda \cdot L$ ), que permite determinar las distancias interplanares, a partir de los diagramas de difracción.

Tabla 2.2: Identificación de defectos cristalográficos y fases cristalinas en una muestra, mediante TEM

DESCRIPCIÓN	MODO DE OBSERVACIÓN EN TEM	OBSERVACIÓN OBTENIDA EN TEM
Dislocaciones	Imagen de Campo Claro	Imagen de línea ancha, de 100 a 400 Å, negra en fondo blanco, situada a izquierda o derecha de la dislocación. La dislocación altera localmente las condiciones de difracción del cristal. [15]
Contornos de inclinación (planos cristalinos cerca de la orientación de Bragg)	Imagen de Campo Claro	Imagen de líneas o bandas oscuras que se cruzan en distintas direcciones y que dificultan la observación de la muestra. [15]
Fallas de apilamiento	Imagen de Campo Claro	Franjas paralelas de distintas intensidades [15]
Maclas	Difracción	Puntos de reflexión débiles en distribución característica con respecto al diagrama de la matriz. [15]
Fase Cristalina, tal como matriz de Cu.	Difracción	Diagrama de difracción es comparado con las fichas patrones ASTM. Planos de la matriz $\alpha$ fcc
Precipitado de partículas finas, fase Ni <sub>3</sub> Al	Imagen de Campo Claro	Imagen de finas partículas esféricas "microesferas", con un diámetro de $\approx 0.02 \mu\text{m}$ . [6,7,9]
	Difracción	Diagrama de difracción es comparado con las fichas patrones ASTM. Planos fcc de Ni <sub>3</sub> Al. [6,7,9]
Fase Cristalina, NiAl.	Difracción	Anillos de difracción. [6,7,9]

### 2.3.1 Formación de diagramas de difracción – Ley de Bragg

Al hacer incidir sobre un monocristal un haz paralelo de electrones, de energía bien definida (haz monocromático), se producen haces difractados. Algunos de los electrones se desvían en ciertas direcciones descritas por la Ley de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \sin(\theta) = \lambda$$

donde:

- $\lambda$  es la longitud de onda asociada a los electrones (depende del voltaje de los electrones (para Microscopio Philips EM-300, para 100 kV,  $\lambda \approx 0,03702 \text{ \AA}$ , aproximadamente, pues varía en cada calibración.
- $d_{hkl}$  es la distancia interplanar de los planos con índices de Miller h,k,l.
- $\theta$  ángulo que forma el haz de electrones con el plano de índices h,k,l. ( $\theta = \alpha/2$  en la Fig. 2-2 (a))

La longitud de onda  $\lambda$  apropiada, debe tener un valor próximo a las distancias interatómicas del cristal en estudio.

La configuración de los puntos que forman el diagrama de difracción depende de la estructura del cristal y de su orientación relativa al haz de electrones. De éste se puede inferir la existencia de una fase cristalina o amorfa.

El diagrama de difracción de un monocristal, consiste en una disposición regular de puntos. Para el caso de una muestra policristalina, cada uno de los cristales que lo componen genera el diagrama de puntos correspondiente a su orientación. La superposición de todos los diagramas individuales origina una serie de anillos de intensidad uniforme. De los cristales amorfos, se obtiene un halo difuso en el diagrama de difracción [8].

A cada plano de la red cristalina se asocia un vector  $g_{hkl}$  normal a los mismos, cuya magnitud es inversa del espaciado  $d_{hkl}$  entre los planos. La red ficticia formada por los puntos extremos de los vectores  $g_{hkl}$  es la llamada red recíproca de la red cristalina original. La distancia entre el punto centro del diagrama y el punto generado por los

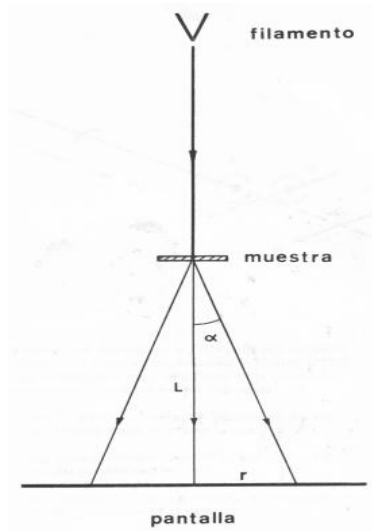
planos de índices  $h,k,l$ , es inversamente proporcional a la distancia entre los planos reales ( $d_{hkl}$ ).

El contraste de las imágenes en el estudio de películas delgadas formadas por cristales se debe, fundamentalmente, al fenómeno de difracción.

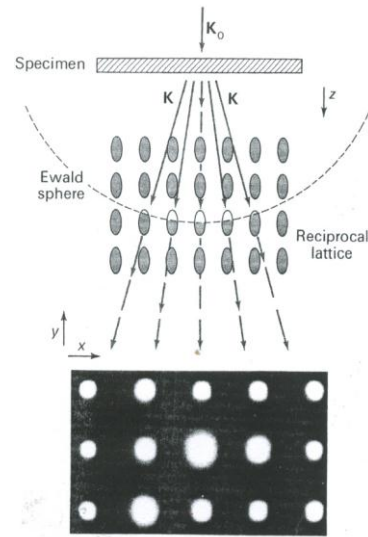
Al tener un haz de electrones, paralelo y monocromático, que incide sobre un objeto de cierta estructura cristalina, los haces transmitidos y difractados son desviados por la lente objetiva, ver figura 2.5. La nitidez de una imagen se logra interponiendo un diafragma de unos  $50\ \mu\text{m}$  de diámetro (apertura objetivo), en su plano focal posterior. Si la apertura se ubica de manera tal, que deje pasar sólo el haz directo, la imagen que se forma se denomina de "campo claro". La imagen de "campo oscuro" se obtiene por dos métodos: el desplazamiento de la apertura y la inclinación del haz incidente. Ambos métodos se realizan a partir del diagrama de difracción. Al desplazar la apertura, se deja pasar sólo uno de los haces difractado y la imagen corresponde al campo oscuro producida por dicha reflexión. El otro método consiste en inclinar el haz incidente de tal manera que en el centro del diagrama se ubique la reflexión escogida para la formación de imagen de campo oscuro correspondiente.

Con las imágenes de campo oscuro se logra obtener imágenes de mejor resolución [15]. Éstas revelan aquellas partes de la muestra que contribuyen al haz difractado para formar dicha imagen, esta técnica permite determinar el origen de cualquier haz difractado. Esto es muy importante para la interpretación del diagrama de difracción de una muestra que contiene dos o más fases cristalinas. Por ejemplo en una aleación que contiene una fase precipitada que puede tener varias orientaciones respecto de la matriz y de tamaño pequeño que no se puede obtener diagrama de difracción de uno de ellos [15].

La ventaja de la técnica de campo oscuro, reside en que se reduce la aberración esférica, mejora el contraste de la imagen y se obtiene una imagen de mayor resolución [15]. Así por ejemplo cuando la muestra presenta maclas, las diferencias de orientaciones son fácilmente distinguibles [15].



(a)



(b)

Figura 2.6: (a) Esquema de la geometría de un difractómetro electrónico,  $L$  es la longitud de cámara,  $r$  es el radio de uno de los anillos de difracción y  $\alpha = 2\theta$  es el ángulo total de difracción. (b) Patrón de difracción de una muestra de Pd para un haz de electrones a 100 kV.

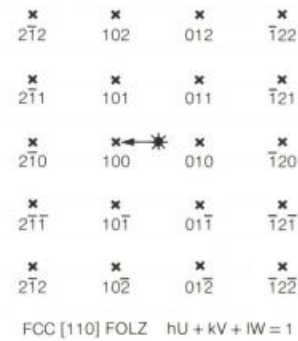
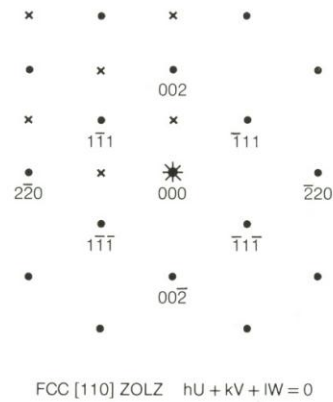


Figura 2.7: Ejemplos de Fichas Patrones de difracción de un cristal cúbico.

## CAPITULO 3

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental de este trabajo de título, se realizó de acuerdo al diagrama de flujo de la Figura 3.1.

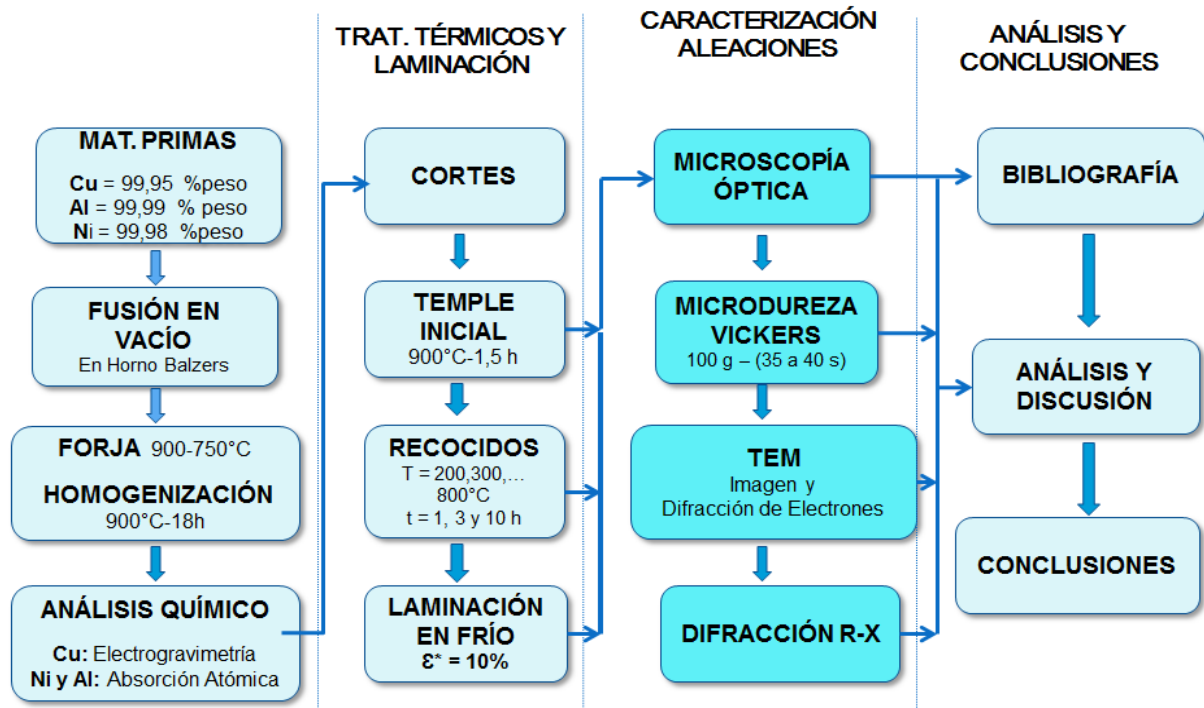


Figura 3.1 Diagrama de Flujo de la Metodología Experimental.

#### 3.1 Preparación de las aleaciones

Se prepararon tres aleaciones Cu-xAl-xNi, con  $x = 3, 5$  y  $7$  [%at], de las cuales, la última ya estaba preparada en un trabajo anterior [9]. De cada aleación se fabricaron probetas que, después de temple desde  $900$  [°C], fueron recocidas a temperaturas entre  $200$  y  $800$  [°C], por  $1$  y  $3$  [h]. A estas probetas se les midió microdureza Vickers y se les analizó por microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

##### 3.1.1 Materias primas:

alambre de Cu electrolítico  $99,95$  % de pureza en peso  
virutas de Ni "electrolítico"  $99,8$  % de pureza en peso  
barras de Al de  $99,99$  % de pureza en peso.

### 3.1.2 Fusión de las aleaciones:

Por fusión bajo vacío en un horno de inducción se prepararon 2,5 kg. de cada una de las Aleaciones 3 y 5, con las composiciones nominales que se detallan en la Tabla 3.1. La Aleación 7 estaba preparada desde un trabajo anterior a éste [8].

### 3.1.3 Correcciones termomecánicas:

Para corregir posibles defectos de fundición en el material, como rechupes, sopladuras o segregación, se utilizaron correcciones termomecánicas, es decir, **forjado en caliente** (deformación plástica a  $\approx$  900 a 750 °C) y **homogeneización** (900°C, 18h).

### 3.1.4 Análisis químico de composiciones:

Para comprobar si las composiciones obtenidas en las aleaciones preparadas eran las requeridas (3, 5 y 7 % at.), dichas aleaciones fueron analizadas químicamente, en el Instituto CESMEC. Las composiciones reales resultantes se indican en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Análisis químico de Composiciones en las Aleaciones.

<b>ALEACIÓN</b>	<b>ELEMENTO</b>	<b>%at NOMINAL</b>	<b>%at REAL</b>	<b>%peso NOMINAL</b>	<b>%peso REAL</b>
<b>3</b>	<b>Cu</b>	94	93,9	95,87	<b>95,85</b>
	<b>Al</b>	3	3,25	1,30	<b>1,41</b>
	<b>Ni</b>	3	2,85	2,83	<b>2,69</b>
<b>5</b>	<b>Cu</b>	90	90,03	93,03	<b>93,03</b>
	<b>Al</b>	5	5,06	2,19	<b>2,22</b>
	<b>Ni</b>	5	4,91	4,78	<b>4,69</b>
<b>7</b>	<b>Cu</b>	86	85,49	90,11	<b>89,95</b>
	<b>Al</b>	7	7,72	3,11	<b>3,45</b>
	<b>Ni</b>	7	6,79	6,78	<b>6,60</b>

Para el análisis de la composición química de las aleaciones, el contenido de Cu se midió por electrogravimetría y los contenidos de Ni y Al por absorción atómica.

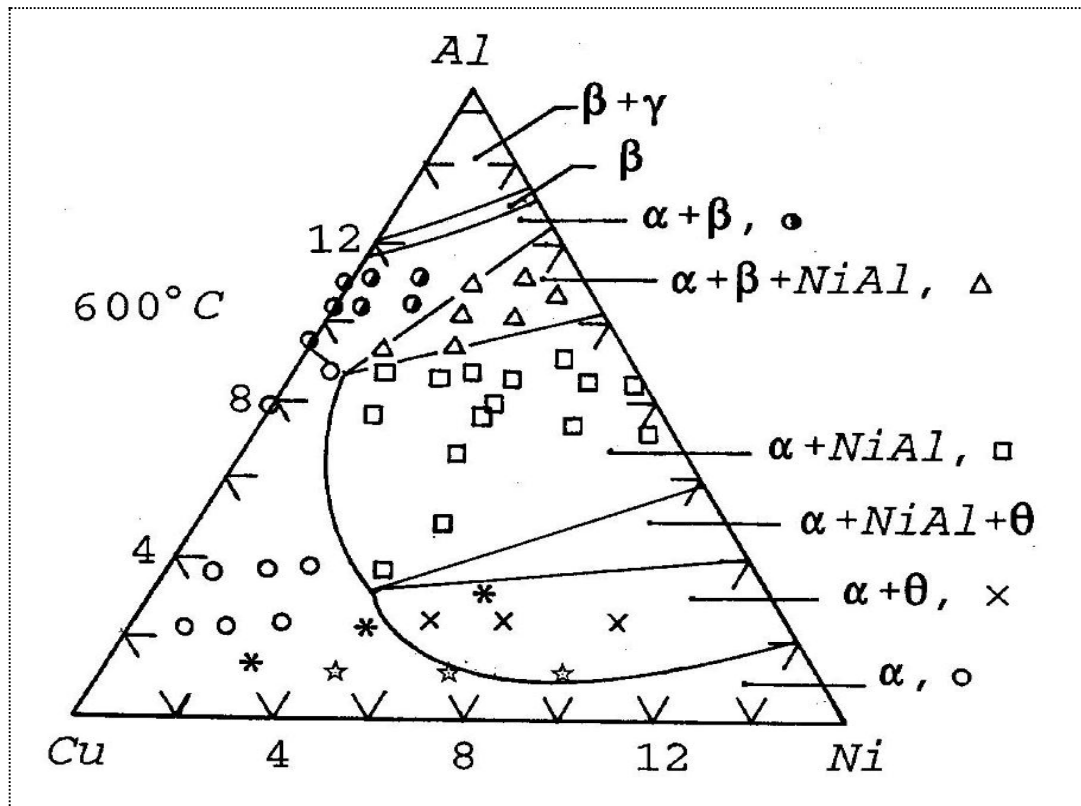


Figura 3.2: Esquina rica en Cu del diagrama ternario al equilibrio del sistema Cu-Al-Ni, a 600°C [3]. Los 3 asteriscos corresponden a las aleaciones del presente estudio. Las 3 estrellas corresponden a las aleaciones de la referencia [6]

La Figura 3.2 corresponde a un corte isotérmico a 600 [°C] del Diagrama de Equilibrio Cu-Al-Ni, para la esquina rica en cobre [3].

Sobre dicho diagrama se ha representado, además de los puntos experimentales correspondientes a la referencia [3], otros dos conjuntos, asteriscos y estrellas, cada uno de tres puntos alineados.

El conjunto de 3 asteriscos, corresponde a las aleaciones de nuestro estudio, Cu-x%at Al-x%at Ni, con  $x = 3, 5$  y  $7\%$ at.

El conjunto de 3 estrellas, corresponde a las aleaciones del artículo japonés Tsuda, Ito, 1986 [6], ellos estudian 3 aleaciones Cu-x%at Al- y%at Ni, con ( $x = 2.5$ ;  $y = 5 / 7.5 / 10$ ).



### 3.2 Corte de Probetas, Tratamientos Térmicos y mecánicos

#### 3.2.1 Corte de probetas:

Se realiza con máquina cortadora, Marca Bühler de disco abrasivo, con refrigeración durante el corte.

#### 3.2.2 Tratamientos térmicos y mecánicos:

Temple en agua después de 900°C-1,5 h, como temperatura estándar de solubilización, para controlar el estado de estructura inicial fase  $\alpha$  del material.

#### 3.2.3 Recocidos Isotérmicos (RI)

A diferentes temperaturas ( $T_i = 200, 300, 400, 500, 600, 700$  y  $800$  °C), y por distintos tiempos ( $t_i = 1, 3$  horas). Al concluir los recocidos, el material era templado en agua a temperatura ambiente.

#### 3.2.4 Laminación en frío, $\epsilon^* = 10\%$ ,

Para provocar dislocaciones en el material.

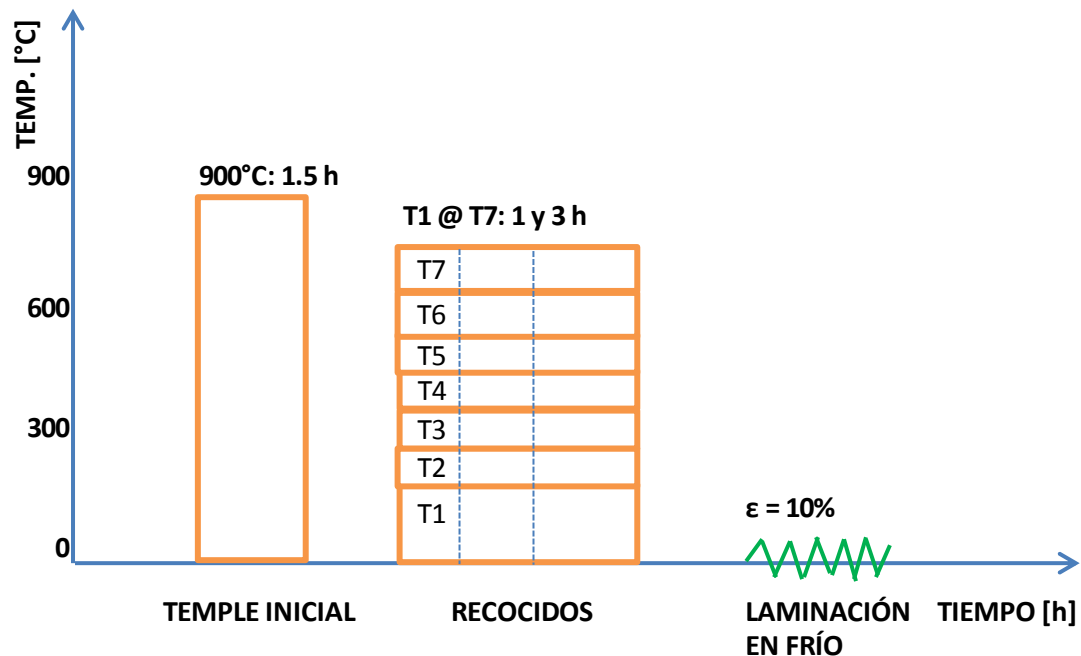


Gráfico 3.1 Tratamientos térmicos y mecánicos de las probetas

### 3.3 Procedimiento Experimental

#### 3.3.1 Microscopía Óptica y Microdureza Vickers (100 gr)

Las muestras sometidas a los distintos tratamientos térmicos, fueron estudiadas por Microscopía óptica. Estas mismas muestras se utilizaron para las mediciones de Microdureza Vickers con 100 g de carga, entre 35 a 45 seg de aplicación de la carga. Las medidas son realizadas a temperatura ambiente.

Se realizaron entre 8 y 13 mediciones, siempre dentro de los granos. Se estimó el error estadístico, según el número de mediciones y la desviación estándar de los datos. Se completaron Tablas con cada una de estas mediciones, que luego se resumen en una Tabla con los promedios de estas mediciones, para cada aleación y para cada tiempo de recocido.

### 3.4 TEM

#### 3.4.1 Preparación de muestras

La preparación de muestras para TEM, planteó otro interesante desafío, puesto que debió experimentarse en la búsqueda del método más adecuado para la preparación de este tipo de aleaciones de Cu, que se diferencia radicalmente con el tipo de materiales que generalmente se observan mediante TEM, que son principalmente orgánicos y que se disuelven y capturan en discos portadores para su observación.

La preparación debió realizarse con especial precaución, para no alterar la estructura de la aleación en estudio y no destruir la zona de observación de la muestra, “playas”, que deben ser lo suficientemente delgadas para ser transparentes al haz de electrones (espesor  $\leq 100$  nm).

Este método de preparación consta de cinco etapas principales:

Tabla 3.2: Etapas de preparación muestras para TEM

ETAPA DE PREPARACIÓN	RESULTADO
corte con sierra lenta	láminas de 2 mm de espesor
adelgazamiento y pulido mecánico manual	láminas de 0.7 mm de espesor
adelgazamiento y pulido químico	Láminas de 30 a 50 $\mu\text{m}$ de espesor
corte de probetas	Discos de 3 mm de diámetro
pulido electroquímico final, automático con Twin Jet electropolisher Fischione	“playas”, zonas delgadas para observación con TEM, procurando evitar la formación de capas de óxido en ellas.

(a) Corte lento de láminas.

Para este tipo de corte se utilizó una cortadora lenta marca Buehler ISOMET, con un disco de corte de diamante (diamond waferig blade) de alta concentración, de 0.3 mm de espesor por 102 mm de diámetro, también de marca Buehler. El corte se hizo lubricado con fluido para corte ISOCUT (11-1193), recomendado por los fabricantes de la cortadora para conseguir un corte refrigerado y más rápido dentro de las condiciones de la máquina y las requeridas para el material en corte.

(b) Adelgazamiento y pulido mecánico de las láminas.

Las láminas de 0.7 mm de espesor se adelgazaron mecánicamente, por ambos lados, con lijas de granulación entre 240 y 600 y alúminas de 0.1, 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ .

Las láminas de 2 mm de espesor fueron sometidas a laminado en frío, con un promedio de 18 pasadas, para producir en el material una deformación de 10 a 15 %.

Los espesores resultantes del pulido mecánico variaron entre 120 y 180  $\mu\text{m}$ .

(c) Adelgazamiento químico de las láminas.

Después de varios ensayos, el mejor resultado para el adelgazamiento y pulido químico (en cuanto a pulido parejo sin ataque preferencial y brillo), se obtuvo usando la solución compuesta de:

- 50% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 25% de HNO<sub>3</sub> y 25% de CH<sub>3</sub>COOH

Con el procedimiento anterior se obtuvo láminas con espesores entre 30 y 50 µm. De estas láminas se cortaron discos de 3 mm de diámetro.

(d) Corte de las probetas.

Mediante un dispositivo auxiliar, que viene con el equipamiento del Microscopio Electrónico de Transmisión, a partir de las láminas ya delgadas, se cortaron las probetas, discos de 3 mm de diámetro. De cada lámina se obtiene un promedio de 8 discos probetas.

(e) Adelgazamiento electroquímico final de las probetas.

El adelgazamiento final se efectuó mediante un equipo automático "Twin jet electropolisher" Fischione, usando una distancia de 3 cm entre los terminales de salida del electrolito. En la preparación de láminas delgadas, transparentes a los electrones, se utilizó como electrolito la solución compuesta por:

- 50% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 50% de Alcohol Etílico (Etanol)

### 3.4.2 Métodos de Observación

Las muestras de las aleaciones fueron observadas al Microscopio Electrónico de Transmisión Philips EM 300 del Departamento de Física de esta Facultad. Se trabajó con voltajes de operación de ≈74 @ 100 kV y con las piezas polares convencionales (haz paralelo) y la plataforma goniométrica.

El estudio se realizó mediante imagen de campo claro, imagen de campo oscuro y difracción de electrones (D+I), con apoyo de las funciones Magnification (M) y Select Area (SA), con distintos aumentos.

## CAPITULO 4

### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 4.1 Microscopía Óptica y Microdureza Vickers (100 gr)

Tabla 4.1: Resumen de Microdureza Vickers, Aleación Cu-x %at Al-x %at Ni, x= 3%

<b>TRATAMIENTO TÉRMICO</b>	<b>CANTIDAD DE MEDIDAS DE DUREZA</b>	<b>NÚMERO DE DUREZA VICKERS MEDIA</b>
Aleación 3% Temple 900°C/1,5 h	11	68.49
RI 200°C/1 h	8	72
RI 300°C/1 h	8	74
RI 400°C/1 h	8	68
RI 500°C/1 h	12	61
RI 550°C/1 h	8	58
RI 600°C/1 h	8	64
RI 650°C/1 h	12	61
RI 700°C/1 h	8	62
RI 800°C/1 h	8	64

Tabla 4.2: Resumen de Microdureza Vickers, Aleación Cu-x %at Al-x% at Ni, con x= 5%

<b>TRATAMIENTO TÉRMICO</b>	<b>CANTIDAD DE MEDIDAS DE DUREZA</b>	<b>NÚMERO DE DUREZA VICKERS MEDIA</b>
Aleación 5% Temple 900°C/1,5 h	11	77
RI 200°C/1 h	8	72
RI 300°C/1 h	8	79
RI 400°C/1 h	8	82
RI 500°C/1 h	12	111
RI 550°C/1 h	12	165
RI 600°C/1 h	12	148
RI 650°C/1 h	12	72
RI 700°C/1 h	12	74
RI 800°C/1 h	8	70

Tabla 4.3: Resumen de Microdureza Vickers, Aleación Cu-x %at Al-x%at Ni, con x = 7%

TRATAMIENTO TÉRMICO	CANTIDAD DE MEDIDAS DE DUREZA	NÚMERO DE DUREZA VICKERS MEDIA
Aleación 7% Temple 900°C/1,5 h	8	91
RI 200°C/1 h	8	92
RI 300°C/1 h	8	89
RI 400°C/1 h	8	108
RI 500°C/1 h	8	126
RI 550°C/1 h	8	183
RI 600°C/1 h	8	148
RI 650°C/1 h	8	72
RI 700°C/1 h	8	74
RI 800°C/1 h	8	70

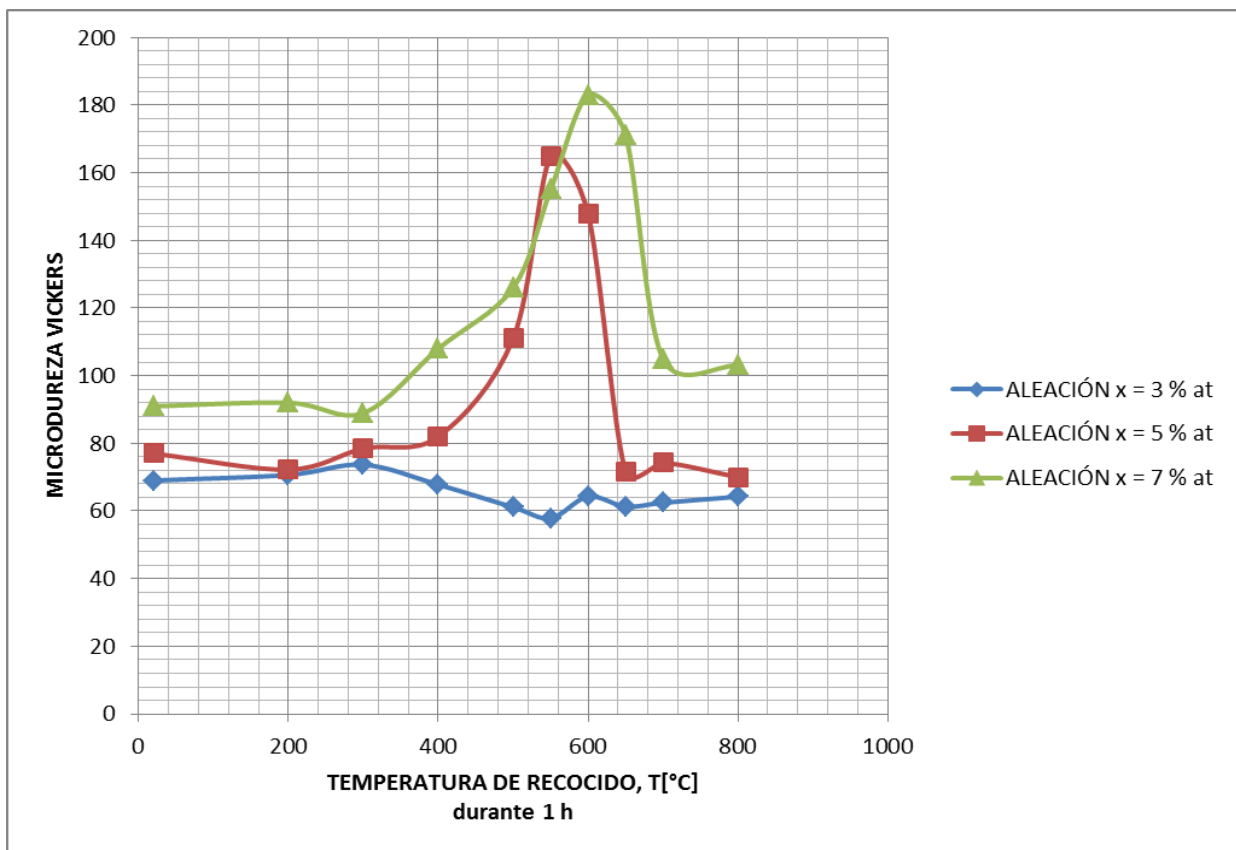


Gráfico 4.1: Microdureza Vickers v/s Temperatura de Tratamiento. Temple 900 °C/1,5 h; Recocidos durante 1 h. P = 100 gr. Para aleaciones Cu-x %at Al-x%at Ni, con x = 3, 5 y 7% at.

Tabla 4.4: Dureza de las aleaciones en estudio, en condición templada y recocida, y temperatura asociada al máximo de dureza del Gráfico. 4.1.1

<b>ALEACIÓN [ x%at] nominal</b>	<b>DUREZA TEMPLE [NDV]</b>	<b>TEMPERATURA DEL MÁXIMO [°C]</b>	<b>DUREZA DEL MÁXIMO [NDV]</b>
3	69	-----	----
5	77	550	165
7	91	600	183

Después del temple en agua, a temperatura ambiente  $\approx 15^{\circ}\text{C}$ , desde los  $900^{\circ}\text{C}$ , las aleaciones bajo estudio presentaron los valores de microdureza indicados en el gráfico 4.1. Como era dable esperar, a mayor contenido de solutos, aumenta la dureza de las aleaciones monofásicas. Luego del referido temple, las anteriores aleaciones fueron sometidas a recocidos a diferentes temperaturas, durante 1 y 3 [h].

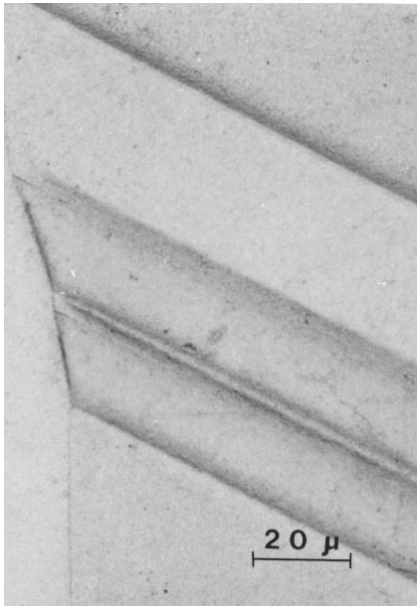
En el Gráfico. 4.1 se muestra la evolución de la dureza con la temperatura de recocido, para  $t= 1$  h. Los valores de dureza iniciales allí indicados, para temperatura  $15^{\circ}\text{C}$ , corresponden a los resultados del temple inicial en agua a temperatura ambiente  $15^{\circ}\text{C}$ , desde los  $900^{\circ}\text{C}$ .

Se observa que, para los recocidos de hasta  $300^{\circ}\text{C}$ , la dureza prácticamente no varía. Para la Aleación 3 no hubo cambios considerados significativos en la dureza, para ninguna temperatura de recocido.

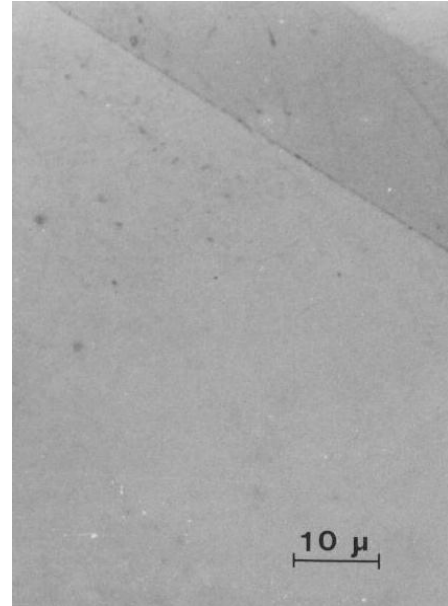
Las Aleaciones con  $x= 5$  y  $7\%at$ , por el contrario, presentan un notorio máximo. Tal máximo está en torno a  $550^{\circ}\text{C}$  para la Aleación con  $x=5\%at$ , y en torno a  $600^{\circ}\text{C}$  para la Aleación con  $x=7\%at$ , aproximadamente.

Para la aleación con  $x=5\%at$ , luego de recocer a  $650$ ,  $700$  y  $800^{\circ}\text{C}$ , las durezas son muy similares a las del temple inicial. Ello indica que en tal rango de temperatura la aleación es monofásica  $\alpha$ . En tanto que, para la aleación con  $x=7\%at$ , las durezas posteriores al máximo, a  $700$  y  $800^{\circ}\text{C}$ , son superiores a la dureza inicial. Esto sugiere que a tales temperaturas de recocido, en el tiempo de 1 h, no se ha llegado a una estructura solubilizada  $\alpha$ . Las experiencias de recocidos de 3 h a  $700$  y  $800^{\circ}\text{C}$  mostraron que la dureza de la Aleación con  $x=7\%at$  baja a 99 y 97 NDV, respectivamente; ello sugiere que aún se están disolviendo partículas de otras fases en la matriz  $\alpha$ . El efecto de

los recocidos de 3 h sobre los máximos del Gráfico 4.1, fue principalmente elevarlos en unas 10 cifras NDV.



(a) Aleación  $x=3\%at$



(b) Aleación  $x=5\%at$

Figura 4.1: Micrografías de maclas en aleaciones con recocido a  $600^{\circ}C/1h$ .

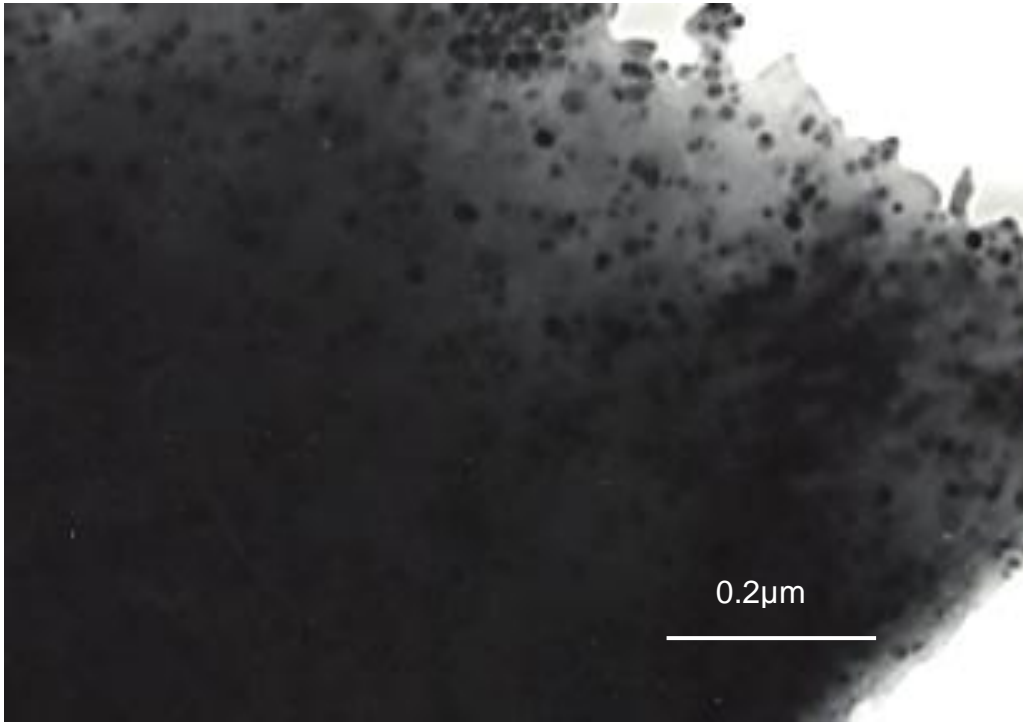
Las Figs. 4.1 a) y 4.1 b) muestran micrografías ópticas, de las Aleaciones 3 y 5, respectivamente, luego de un recocido a  $600^{\circ}C$  durante 1 h. Ambas figuras revelan que las Aleaciones 3 y 5 son aparentemente monofásicas y que presentan maclas de recocido.

Similares resultados se obtuvieron al observar por microscopía óptica, la estructura de la Aleación 7, también recocida durante 1 h [8]. No obstante, es posible que en los bordes de grano de las tres aleaciones recocidas hubiese trazas de partículas precipitadas, al límite de resolución de la técnica. Se concluye que, por microscopía óptica, a lo menos en el interior de los granos, no es posible detectar cambios estructurales que justifiquen los máximos de dureza por recocido detectados en la Aleaciones 5 y 7.



#### 4.2 TEM

La Figura 4.2 muestra observaciones por TEM de la Aleación  $x=7\%at$  después de un recocido de 3 h a  $600\text{ }^{\circ}C$ , esto es, en la condición de máxima dureza.



(a)



(b)

Figura 4.2: Observaciones TEM de aleación  $x = 7\%at$  a  $600^{\circ}C / 3h$ .  
(a) Imagen de Campo Claro y (b) Diagrama de Difracción

En la micrografía de la Figura 4.2 (a) se observan finas partículas microesferoidales, con un tamaño medio de aproximadamente 20 nm.

El diagrama de difracción de la Figura 4.2 (b) muestra manchas originadas por tres estructuras:

Primero, las manchas más intensas corresponden a la matriz fcc; por tratarse en este caso de un plano {211}, ellas se presentan, en el espacio recíproco, como una malla con una celda rectangular.

Segundo, las manchas más débiles ubicadas en la mitad de la arista mayor de los rectángulos formados por las manchas de la fase alfa, revelan la existencia de la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Esta fase es cúbica (cP4, L12), con un parámetro de red muy similar al de la fase  $\alpha$  cobre.

Tercero, se observan anillos que se verificó corresponden a las distancias interplanares de la fase  $\alpha$ ; es posible que, por defectos en la preparación de la muestra, en la superficie de ésta quedasen cristales fcc con diferentes orientaciones. En todo caso, hay sectores de las muestras de la Aleación 7 recocida, donde no se observaron dichos anillos de difracción.

De manera que el endurecimiento observado en la Aleación 7 puede asociarse a la precipitación de las partículas finas esféricas mostradas en la Fig. 4.2 (a), correspondientes a la fase  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Esta interpretación es coincidente con aquella de Tsuda [6], quienes observaron por TEM estas partículas en aleaciones templadas y luego endurecidas por recocidos de 100 h a 500 °C. En la Fig. 3.1 se muestra, con símbolos estrella, la ubicación en composición de las tres aleaciones estudiadas por dichos autores [6].

## CAPITULO 5

### 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En las observaciones se buscan resultados similares a los indicados en Tabla 2.2, en la intención de identificar los mecanismos de endurecimiento de estas aleaciones, ya sea presencia de finas partículas microesféricas, al observarlas en imagen de campo claro, lo que con apoyo de difracción (D+I) revelaría la presencia de la fase Ni<sub>3</sub>Al, o la presencia de otra fase o el comportamiento de los defectos cristalográficos, entre otros.

Los diagramas de difracción y los anillos de difracción obtenidos, son comparados y validados con las fichas patrones. Con el apoyo de la Ley de Bragg, se verifican las distancias interplanares  $d_{hkl}$  de los planos con índices de Miller h,k,l.

Al final de este trabajo, se tuvo la oportunidad de realizar algunos estudios con la Técnica de Difracción de Rayos X, utilizando el método de superficie, en la aleación Cu-7%at Al-7%at Ni, y pudo confirmarse la presencia de precipitado Ni<sub>3</sub>Al en la aleación. Lamentablemente, no se conservaron los diagramas obtenidos en dicho estudio, y no pudieron incluirse en el presente trabajo, por lo que se sugiere que en investigaciones posteriores se realicen estudios con Difracción de Rayos X.

## CAPITULO 6

### 6. CONCLUSIONES

Como resultado del recocido aplicado a las tres aleaciones en estudio, se detectó que las dos más ricas en solutos Ni y Al, Aleaciones  $x=5$  y  $7\%at$ , efectivamente presentan endurecimiento; ver Gráfico 4.1.

Tal endurecimiento, se puede atribuir a la precipitación de partículas finas microesferas de la fase  $Ni_3Al$ , ver Fig. 4.2 (a), mediante las Técnicas de TEM, Imagen de campo claro y comparando el diagrama de difracción obtenido, con las fichas patrón ASTM.

La aleación con  $x=3\%at$ , no endurece ni presenta modificaciones en su estructura.

La aleación  $x=5\% at$ , no estaría en el campo monofásico  $\alpha$ , como indica el diagrama ternario, sino en campo bifásico  $\alpha + Ni_3Al$ . Si la aleación  $x = 5\%at$ . Está en equilibrio, nuestros resultados permitirían precisar el límite  $\alpha / \alpha + Ni_3Al$ . En este sentido, posteriores investigaciones en esta línea, podrían considerar el estudio de aleaciones con  $x = 4\%at$  de Ni y Al en la base Cu.

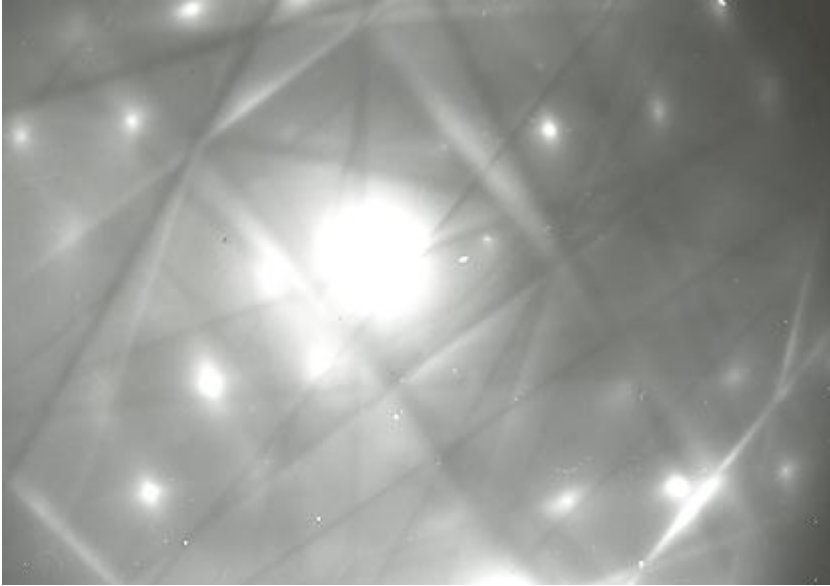
7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] ALEXANDER, W. O. and HANSON, D., 1937. Copper-rich Nickel-Aluminium-Copper Alloys. Part. I. – The effect of heat-treatment on hardness and electrical resistivity. J. Inst. Met. London, Vol. 61, pp. 83-99.
- [2] KÖSTER, W., ZWICKER, U. and MOELLER, K., 1948. Mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen zur Kenntnis des Systems Kupfer-Nickel-Aluminium. Z. Metallkd., Vol. 39, pp. 225-231.
- [3] THOMSON, R. and EDWARDS, J.O., 1977. The Kappa phase in Nickel-Aluminum Bronze. Part I: Slow-Cooled Microstructures. CANMET. M.R.P./P.M.R.L. Canadá. 24p.
- [4] METALS HANDBOOK, 1991. ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams. Vol. 3, 10<sup>a</sup>ed.
- [5] BHATTACHARYA, S., BHUNIYA, A. and BANERJEE, M.K., 1993. Influence of minor additions on characteristics of Cu-Al-Ni alloy. Materials Science and Technology. Vol. 9, pp. 654-658.
- [6] TSUDA, H., ITO, T. and NAKAYAMA, Y., 1982. Ageing and Deformation Behavior of Cu-Ni-Al Alloys. Journal of the Society of Materials Science. Japan. Vol. 32 (Nº 358), pp. 723-727.
- [7] TSUDA, H., ITO, T. and NAKAYAMA, Y., 1986. The improvement of microstructures and mechanical properties in Cu-Ni-Al Alloys by two-step ageing. Scripta Metallurgica. U.S.A. Vol. 20, pp. 1555-1559. Pergamon Journals Ltd.
- [8] SCOZIA, S., 1994. Endurecimiento por recocido de soluciones sólidas ternarias de sustitución, caso Cu-x%at.Al-x%at.Ni, con x= 7, 8, 9 y 10. Memoria de Ing. Civil Mecánico, Santiago, Universidad de Chile, Fac.de Ciencias Fís. y Mat., Depto. de Ingeniería Mecánica. 90p.
- [9] RORE, M., SILVA, E., SEPÚLVEDA, A. y WITTKE, O., Agosto 8-12, 1994. Estudio del Endurecimiento en Aleaciones Cu-xAl-xNi, con x= 3, 5 and 7 at. %. VIII Congreso Nacional de Metalurgia, CONAMET 94, Antofagasta, Chile, 7p.

- [10] RORE, M., SILVA, E. G., SEPÚLVEDA, A. and WITTKE, O., 1995. Annealing Hardening of Cu-xAl-xNi Alloys, x= 3, 5 and 7 At. %. Microscopical Society of Canada. 22nd Annual Meeting, University of Ottawa, Ontario. Vol. 22, pp. 142-143.
- [11] GASTIEN, R. CORBELLANI, C.E., ALVAREZ VILLAR, H.N., SADE, M., LOVEY, F. 2001, Septiembre. Ciclado Pseudoelástico en aleaciones Cu-14.3Al-4.1Ni (%peso) Monocristalinas. Jornadas SAM, CONAMET – AAS, pp. 501-510.
- [12] SOBRERO, C.E., MALARRÍA, J. A., ROATTA, A. y BOLMARO, R.E. Texturas Cristalográficas y pseudoelasticidad en aleaciones policristalinas extruidas Cu-Al-Ni (Ti) (Con Cu-13Al-5.5Ni-1Ti (%peso)). IBEROMET XI, X CONAMET/ SAM, Viña de Mar, Chile, 8 p.
- [13] Díaz, G., Donoso, E., Varschavsky, A., 2004. Análisis estadísticos de la Microdureza Vickers de precipitados en una aleación Cu-10%wt. Ni-3%wt. Al, mediante la función de distribución de Weibull. Congreso CONAMET/SAM.
- [14] Donoso, E., Diánez, M.J., Sayagúez, M.J., Criado, J.M., Varschavsky, A. y Díaz, G. Marzo-Abril, 2007. Estudio Calorimétrico no isotérmico del proceso de precipitación en una aleación de Cu-10% Ni -3% Al. Revista de Metalurgia, 43 (2), pp. 117-124. ISSN: 0034-8570.
- [15]. MURR, L. E., 1970. Electron Optical Applications in Materials Science. U.S.A., McGraw-Hill. 544p.

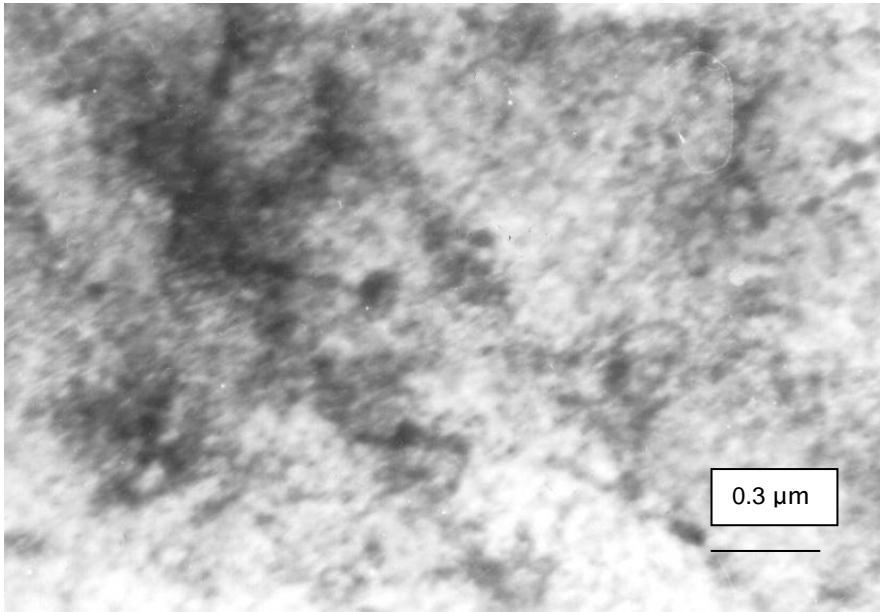
## **ANEXO A**

- **MICROGRAFÍAS OBTENIDAS POR TEM, DE ALEACIÓN  
Cu-7% at Al- 7%at Ni**

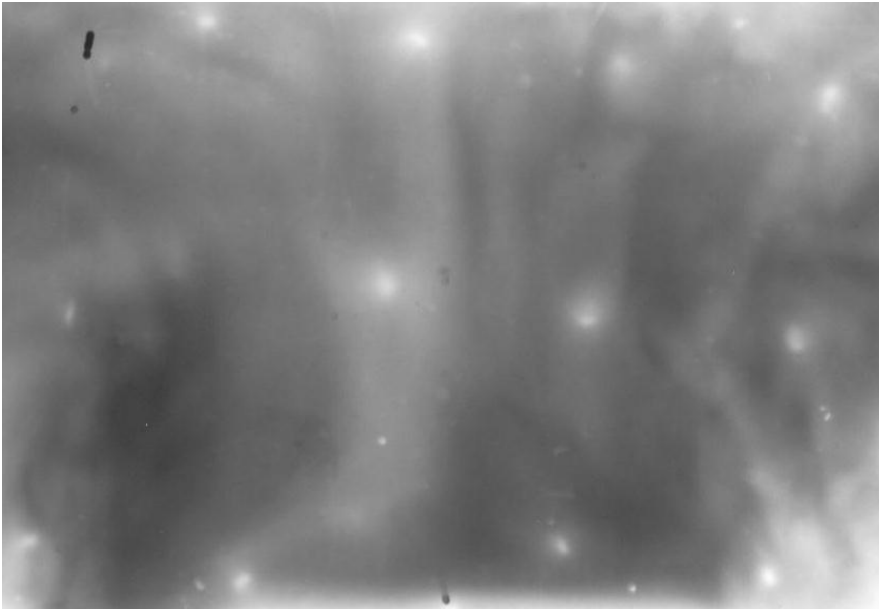


**Figura 1: Difracción de Aleación con  $x=7\%$  at,  $900^{\circ}\text{C}/1.5\text{ h}$**





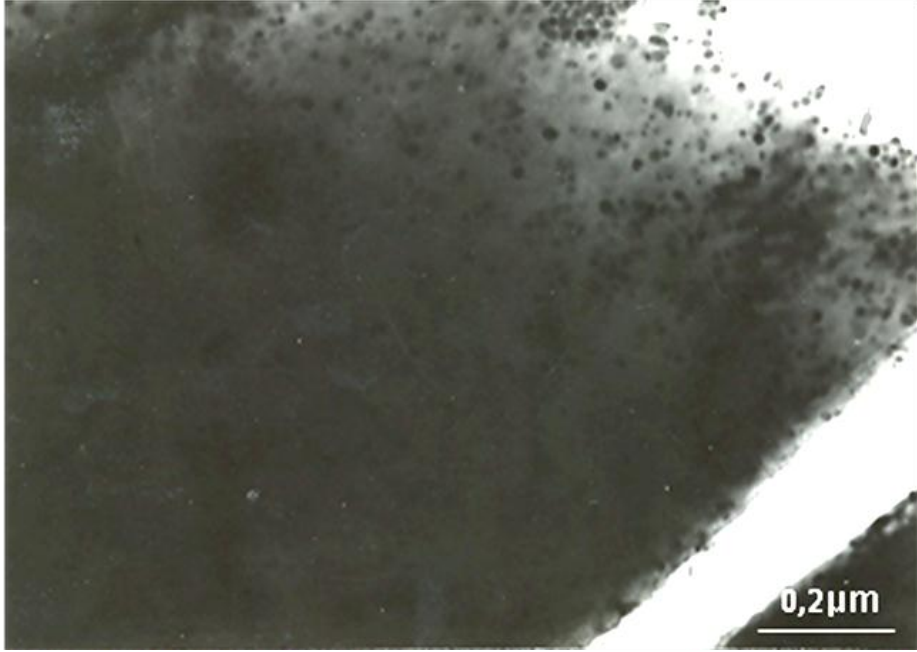
**(a)**



**(b)**

Figura 2: Observaciones TEM de aleación  $x = 7\%at$  a  $600^{\circ}C / 3h$ , laminada 10%.

(a) Imagen de Campo Claro  $\approx 90.000$  aumentos y (b) Diagrama de Difracción



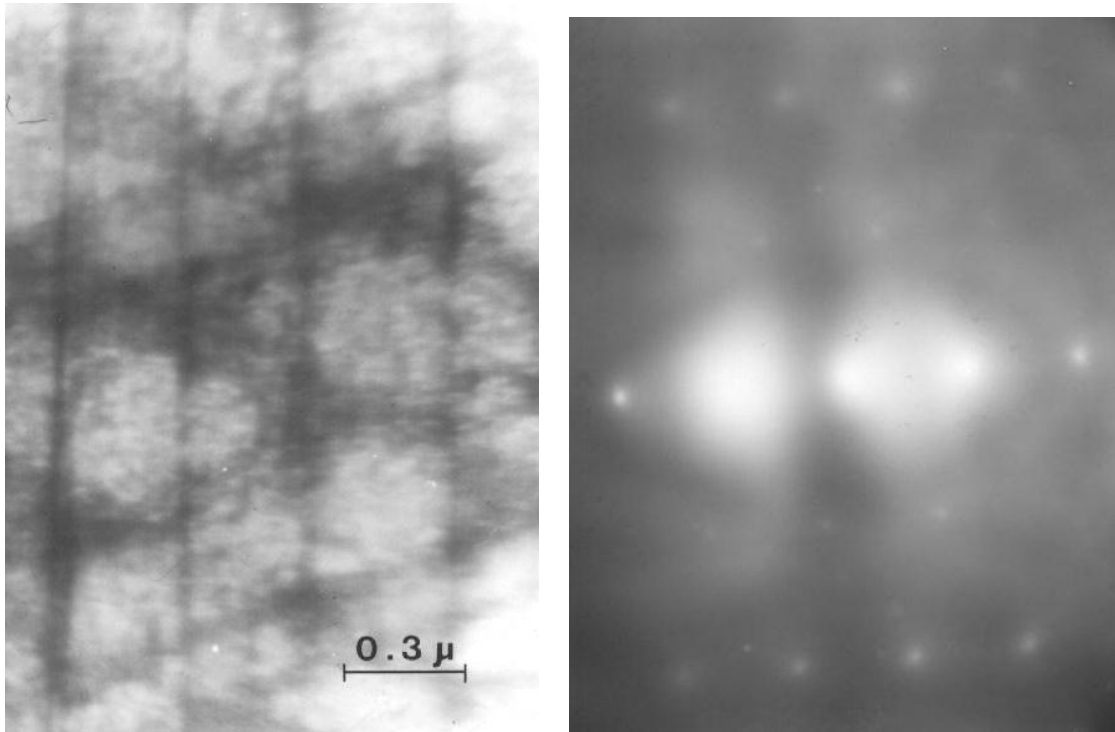
(a)



(b)

Figura 3 (Fig. 4.2): Observaciones TEM de aleación  $x = 7\%at$  a  $600^{\circ}C$  / 3h.

(a) Imagen de Campo Claro y (b) Diagrama de Difracción



(a)

(b)

Figura 4: Observaciones TEM de aleación  $x = 7\%at$  a  $600^{\circ}C / 3h$ .  
Laminada 7%

(a) Imagen de Campo Claro y

(b) Diagrama de Difracción muestra manchas de fase  $\alpha$  y de la fase  $Ni_3Al$ .

Plano  $\{231\}$  fase  $\alpha$

## **ANEXO B**

- **PROPIEDADES DE LOS METALES UTILIZADOS EN LAS ALEACIONES ESTUDIADAS**
- **CONVERSIÓN DE % ATÓMICO A % PESO DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS**

PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS METALICOS UTILIZADOS EN LAS ALEACIONES.

PROPIEDADES	Cu	Al	Ni
Número atómico	29	13	28
Peso atómico	63,54	26,98	58,71
Radio atómico, A	1,17	1,25	1,15
Punto de fusión, °K	1356	932	1728
Punto de ebullición, °K	2855	2700	3160
Energía de ionización, Kcal	178	138,434,656	176
Entalpía H (átomo), Kcal	81,1		103
Entalpía H (MO), Kcal	-37,1		-58,4
Configuración	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>

**Conversión de porcentaje atómico a porcentaje en peso de los componentes de una aleación:**

Para hacer esta conversión se considera un total de 100 %.

Para cada elemento de la aleación se ocupan dos ecuaciones generales.

$$\frac{\% \text{ peso del Elemento}}{\text{peso atómico del Elemento}} = A$$

$$\% \text{ at Elemento} = \frac{A}{(A + B + C)} \times 100 = \% \text{ at del Elemento}$$

Se toma como ejemplo la Aleación 5 y se trabaja con los valores experimentales del % peso. Sea:

Para el Cu:

$$\frac{\% \text{ peso del Cu}}{\text{peso atómico del Cu}} = \frac{93,02}{63,54} = A$$

Para el Al:

$$\frac{\% \text{ peso del Al}}{\text{peso atómico del Al}} = \frac{2,22}{26,98} = B$$

Para el Ni:

$$\frac{\% \text{ peso del Ni}}{\text{peso atómico del Ni}} = \frac{4,69}{58,61} = C$$

Luego,

$$\% \text{ at Cu} = \frac{A}{(A + B + C)} \times 100 = 90.03 \% \text{ at Cu}$$

$$\% \text{ at Al} = \frac{B}{(A + B + C)} \times 100 = 5.06 \% \text{ at Al}$$

$$\% \text{ at Ni} = \frac{C}{(A + B + C)} \times 100 = 4.91 \% \text{ at Ni}$$