

# DESCOMPOSICION DE LA FASE $\beta$ CU-ZN-AL

L.Castro, R.Romero\*

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil.

Se presentan resultados de determinaciones realizadas mediante microscopía óptica y microdureza en muestras monocristalinas de Cu-18.52 % at. Zn-14.74 % at. Al tratadas térmicamente a temperaturas superiores a 473 K, durante distintos tiempos. Se evalúan estos resultados y se deduce la energía de activación del proceso de descomposición observado.

## I. INTRODUCCION

La mayoría de las aleaciones de la fase  $\beta$  en base a metales nobles con una concentración electrónica cercana a 1.5 se vuelven inestables a baja temperatura, descomponiéndose en las fases  $\alpha$  (fcc) y  $\gamma$  (cúbica compleja). Sin embargo esta descomposición se evita parcialmente si la fase  $\beta$  sufre un proceso de ordenamiento, previo a la descomposición, como sucede en Cu-Zn-Al, donde es fácilmente retenida en forma metastable mediante un tratamiento térmico adecuado (templado). Un tratamiento térmico posterior, a temperaturas intermedias, sin embargo, provoca la descomposición en un proceso de nucleación y crecimiento.

## II. EXPERIMENTAL

Se trabajó con muestras monocristalinas obtenidas por el método de Bridgman a partir de elementos de alta pureza (todos de 99.999 %). La composición utilizada fue Cu-18.52 % at. Zn-14.74 % at. Al (Cu-20.7% peso Zn- 6.8 % peso Al).

De los monocristales originales se cortaron muestras de 6 mm de diámetro por 2 mm de espesor, con sus caras de una orientación próxima al (001). Estas muestras fueron sometidas a tratamientos isotérmicos por tiempos variables a temperaturas entre 473 K y 773 K. La evolución sufrida por las mismas fue seguida por Microdureza Vickers y microscopía óptica. Se tomó especial cuidado en la preparación de las superficies luego de cada tratamiento térmico dado que se encontró que la determinación de microdureza es muy sensible al estado de las mismas. Las muestras fueron lijadas suavemente con lija grit 600, luego con pasta de diamante hasta  $0.25 \mu\text{m}$  y atacadas químicamente, durante tiempos no superiores a 15 segundos,

con el Reactivo de Vilella. Las observaciones microscópicas se realizaron en un banco metalográfico MEF2. Para estas observaciones se prepararon las superficies siguiendo el mismo procedimiento que para la determinación de microdureza.

## III. RESULTADOS

Sobre la base de secciones isotérmicas de diagramas de fase ternarios del sistema Cu-Zn-Al<sup>1</sup> (Fig.1), y teniendo en cuenta que esta aleación sufre una transformación de orden  $A2 \rightarrow B2$  (bcc desordenada tipo CsCl) a  $T_{B2} = 810 \text{ K}$ , y un segundo ordenamiento  $B2 \rightarrow L_{21}$  a  $T_{L_{21}} = 603 \text{ K}$ , con orden en primeros y segundos vecinos<sup>2</sup>, vemos que el rango de temperaturas explorado incluye valores por encima y por debajo de  $T_{L_{21}}$ ; y que la descomposición esperada para por debajo de 823 K (550 °C) y por encima de 623 K (350 °C) y por encima de 623 K (350 °C) es  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma + \beta$ ; para temperaturas por debajo de 623 K no existe información detallada pero es posible que la reacción sea  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ .

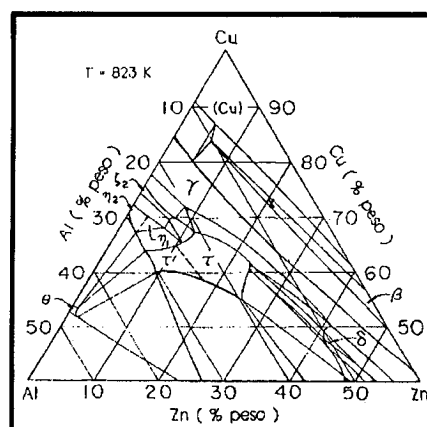


Figura 1: Secciones isotérmicas del diagrama de fases del sistema Cu-Zn-Al, correspondientes a  $T = 823 \text{ K}$  y  $T = 623 \text{ K}$ <sup>1)</sup>. X indica la ubicación de la aleación estudiada.

\*Investigador CICPBA

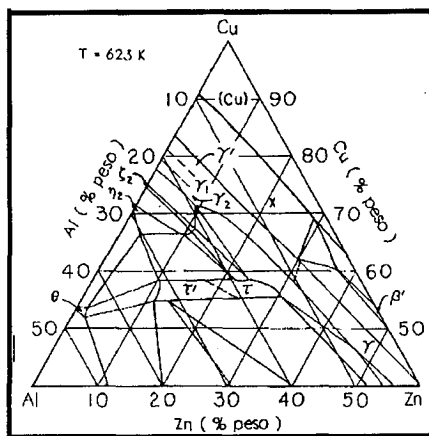


Figura 1: Secciones isotérmicas del diagrama de fases del sistema Cu-Zn-Al, correspondientes a  $T = 823 \text{ K}$  y  $T = 623 \text{ K}$ . X indica la ubicación de la aleación estudiada.

La microdureza inicial de las muestras es de  $(269 \pm 3)$ , mostrando baja dispersión en los valores tanto dentro de una misma muestra como entre muestras. Cuando se somete a las probetas a un tratamiento térmico a temperaturas por encima de  $373 \text{ K}$  (Fig.2), luego de un período de incubación que depende de la temperatura, se observa un incremento en la microdureza, al principio suave, luego mucho más rápidamente, para finalmente hacerse más lento hasta alcanzar un valor máximo. Si se prolonga el tratamiento las muestras sufren un progresivo ablandamiento.

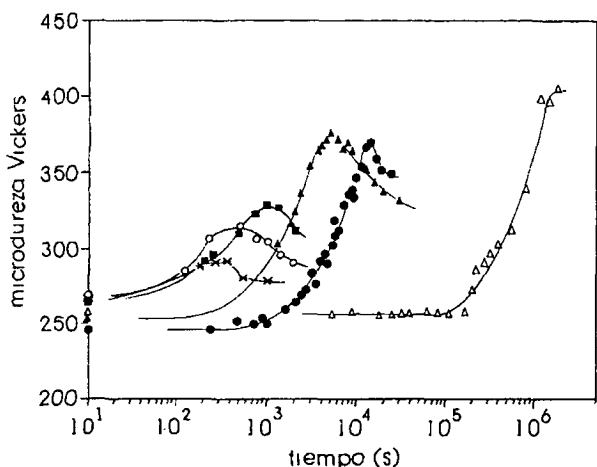


Figura 2: Variación de la microdureza Vickers con el tiempo de tratamiento térmico, para las temperaturas: ( $\Delta$ ) 473K ( $\bullet$ ) 573K, ( $\blacktriangle$ ) 603K, ( $\blacksquare$ ) 653K, ( $\circ$ ) 673K, ( $\otimes$ ) 708K.

Mediante observaciones microscópicas se encontró que, simultáneamente con el incremento de micro-

dureza, aparecen distribuidos en la muestra precipitados de forma cúbica, con formación de algunas filas densamente pobladas, en las inmediaciones de las cuales no hay precipitados. Los precipitados mantienen la forma cúbica hasta que se alcanza el máximo de microdureza; el tratamiento térmico posterior cambia completamente la morfología de la microestructura.

#### IV. DISCUSION Y CONCLUSIONES

El proceso de descomposición de la fase  $\beta$  Cu-Zn-Al ha sido estudiado anteriormente para distintas composiciones, existiendo en la literatura una discrepancia en los valores de la energía de activación aparente del proceso (entre  $72 \text{ kJ/mol}$  y  $110 \text{ kJ/mol}$ )<sup>3,6</sup>.

Se analizó el proceso a través de las siguientes relaciones:

$$y(t) = \frac{H(t) - H_0}{H_{\max} - H_0}$$

donde  $y(t)$ : fracción de la precipitación al tiempo  $t$ ;  $H(t)$ : microdureza la tiempo  $t$ ;  $H_0$ : microdureza inicial;  $H_{\max}$ : máxima microdureza; siendo

$$y(t) = 1 - \exp[-\beta^b]$$

con  $\beta = k(t-\tau)$ ;  $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ ;  $Q$ : energía de activación;  $n$ : exponente relacionado con el mecanismo de proceso;  $k_0$ : constante;  $\tau$ : tiempo de incubación

Se obtuvo para  $n$  el valor  $(1.46 \pm 0.04)$ , lo que indica un crecimiento difusivo de la fase precipitada, con tasa de nucleación decreciente o nula<sup>7</sup> (Fig. 3); y para la energía de activación  $(111 \pm 1) \text{ kJ/mol}$  (Fig. 4), la cual está más de acuerdo con la obtenida por Han y Kim<sup>4</sup> y por Lee y Kim<sup>5</sup>, que la determinada por Kennon<sup>3</sup> para composiciones similares. Esta energía resulta baja si se la compara con las obtenidas en ensayos de difusión para el sistema Cu-Zn, con orden B2 (de  $150$  a  $185 \text{ kJ/mol}$ )<sup>8</sup>. Este hecho no puede adjudicarse a una aceleración del proceso producida por vacancias en exceso retenidas por el tratamiento térmico, como ha sido sugerido por Han y Kim<sup>4</sup> y por Lee y Kim<sup>5</sup>, dado que, para composiciones y tratamientos térmicos similares no se ha observado una retención significativa de vacancias<sup>9</sup>.

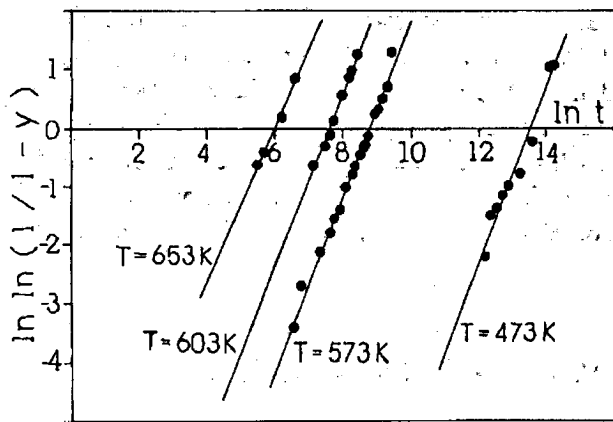


Figura 3: Representación de  $\ln \ln (1 / 1-y)$  en función de  $t$ , para 653 K, 603 K, 573 K, 473 K

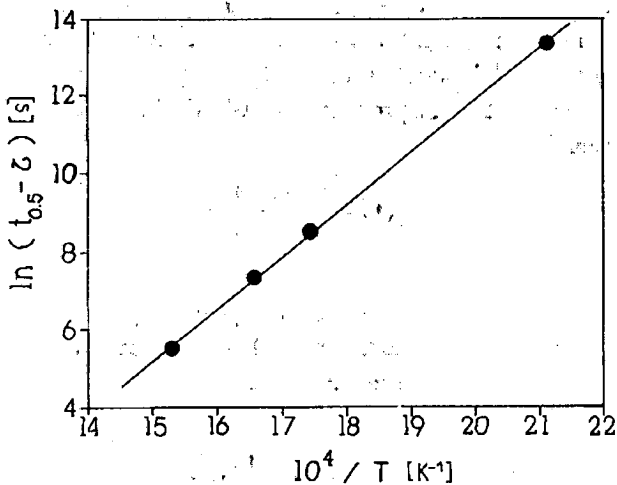


Fig. 4: Representación de  $\ln (t_{0.5} - \tau)$  en función de  $10^4 / T$ .

Los precipitados observados hasta que se alcanza la máxima microdureza corresponden, por su particular morfología, a la fase  $\gamma$ ; no existiendo evidencia, hasta ese punto, de aparición de placas bainíticas. Lee y Kim<sup>6</sup> han observado, para una aleación de composición muy próxima a la utilizada en este trabajo (Cu-18.2 % peso Zn - 7.2 % peso Al), un proceso en dos

etapas, adjudicando la primera a la formación de placas bainíticas, y la segunda a la fase cúbica  $\gamma$ . Las diferencias en comportamiento puede deberse a la naturaleza monocristalina de las muestras. La aparición de inhomogeneidades en la distribución de los precipitados puede estar vinculada a sitios preferenciales de nucleación en bordes de grano de bajo ángulo o arreglos de dislocaciones. No se observaron hasta el momento, diferencias significativas entre los resultados para tratamientos térmicos por encima y por debajo de  $T_{L2}$ ; lo que resulta llamativo dado que esta modificación del ordenamiento debería afectar la difusión.

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la lectura crítica del original realizada por el Dr. A. Somoza.

### REFERENCIAS

1. T.Lyman (ed.) "Metals Handbook" 8, (American Society of Metals, Metals Park, Ohio, 1973), 390.
2. R.Rapacioli, M.Ahlers, Scripta Metall. 11, (1977), 1147.
3. N.F.Kennon, D.P.Dunne, L.Middleton, Metall. Trans 13A, 551, (1982)
4. Y.S. Han, Y.G.Kim, J.Mater Sci. 21, 2711, (1986)
5. E.S.Lee, Y.G.Kim, Scripta Metall. 24, 745 (1990).
6. E.S.Lee, Y.G.Kim, Metall Trans. 21A, 1681, (1990)
7. J.W.Christian, "Transformations in Metals and Alloys", Pergamon Press (1975), 542.
8. A.B.Kuper, O.Lazaruz, J.R.Manning, C.T.Tomizuka, Phys. Rev. 104, 1536, (1956)
9. R.Romero, W.Salgueiro, A.Somoza, Physica Status Solidi (a) 133.