

Formación de precipitados γ de morfología dendrítica en una matriz β CuZnAl

CASTRO, M.L.; FORNARO, O.

Investigador CONICET: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT–CICPBA–MT)
Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires
Pinto 399 – Tandil (B7000GHG) - Argentina
e-mail: mlcastro@exa.unicen.edu.ar; ofornaro@exa.unicen.edu.ar

RESUMEN

El envejecimiento isotérmico de la fase β de aleaciones CuZnAl, de adecuada composición, promueve la formación de núcleos de fase γ , que luego crecen bajo condiciones particulares, básicamente por un mecanismo difusivo. Estos precipitados, inicialmente de formas esféricas o cúbicas, pueden, con la continuación del tratamiento térmico, desarrollar morfologías más complejas tales como láminas y dendritas, producto de la competencia entre los campos de composición y las reacciones en la interface. La anisotropía cristalina y la coherencia de las redes en la interface entre el precipitado y la matriz tienen que tenerse en cuenta para explicar las morfologías facetadas o dendríticas durante el crecimiento. En este trabajo se muestran y caracterizan geoméricamente precipitados de fase γ dendríticos formados en una matriz β mediante tratamientos isotérmicos. Se analizan las morfologías observadas y su evolución, y se las compara con predicciones teóricas.

Palabras claves: Aleaciones CuZnAl, precipitación, morfología dendrítica.

Dendritic morphology of γ precipitate in a β CuZnAl matrix

ABSTRACT

The isothermal aging of β phase in some CuZnAl of adequate composition, promotes the nucleation of a γ phase that then grow by means of a diffusion controlled process. In the first stages the morphology is spherical and cuboidal, but it develops to more complex geometries such as a laminar growth or dendrites, as a result of the competition between the solute fields and the reactions at the interface. Crystalline anisotropy and coherence at the matrix-precipitate interface have to be taken into account to explain faceted and dendritic morphologies during the growth. In this work, the dendritic γ precipitation obtained by an isothermal heat treatment of a β matrix is characterized, and compared with theoretical predictions.

Keywords: CuZnAl alloys, precipitation, dendritic morphology.

1 INTRODUCCION

El crecimiento dendrítico como resultado de la precipitación de una segunda fase en estado sólido fue observado por Mehl y Marzke en 1931 para la fase γ en β -CuZn y por Malcolm y Purdy en aleaciones CuZnSn, entre otros [1]. Los primeros observaron que precipitados γ que se forman isotérmicamente en β Cu-49.9Zn lo hacen con una forma dendrítica cruciforme, estando los brazos de las dendritas y las ramificaciones orientados predominantemente según direcciones $\langle 110 \rangle$. Las dendritas γ evolucionan mediante perturbaciones senoidales suaves. Por su parte, Malcolm y Purdy observaron durante la precipitación de fase γ en Cu-42.4Zn-4.1Sn (% en peso) que las dendritas crecen, especialmente en etapas iniciales, según direcciones cristalográficas determinadas aparentemente tanto por la cinética y la energía interfacial como por tensiones debidas a desajustes de red. Por eso, las dendritas generalmente presentan una forma cruciforme o de estrella con diferente simetría.

El problema de la inestabilidad de las interfaces fue, en principio, un tema ampliamente desarrollado para transformaciones sólido-líquido; pero situaciones comparables pueden encontrarse en el estado sólido.

El primer tratamiento sistemático acerca de la estabilidad morfológica fue realizado por W. Mullins y R. Sekerka [2], y a partir de entonces, el tema ha adquirido importancia dentro de la teoría del crecimiento.

Mullins y Sekerka [2] estudiaron la estabilidad de la forma de un borde de fase que encierra una partícula cuyo crecimiento durante una transformación de fase está regulado por difusión, introduciendo una perturbación en la interfase original y analizando si la misma crece o no. La velocidad de crecimiento de la amplitud de la perturbación consta de dos términos: uno proporcional al gradiente de concentración en la superficie, que es positivo por lo que promueve el crecimiento; y otro, negativo, proporcional a la tensión superficial (dependiente de la energía libre interfacial), que favorece el decaimiento de la perturbación. En general ambos efectos están presentes, por lo que la condición de estabilidad se reduce a estudiar cual de ellos es el dominante. En este tratamiento se desprecian factores cristalográficos como la energía de deformación elástica o la anisotropía de las propiedades de la interfase.

Por su parte, P. Shewmon [3] señala que la evidencia experimental sugiere que el crecimiento de formas poliédricas estables persiste dentro de un rango de tamaños y sobresaturaciones más amplio que el implicado en muchas teorías, como por ejemplo la de Mullins y Sekerka, que indican inestabilidades; por lo que existen factores adicionales que se deben considerar. Por ejemplo: difusión en el precipitado si su composición no es uniforme, difusión más rápida a lo largo de la interfase matriz-precipitado que en la fase matriz, la posibilidad de existencia de una reacción interfacial lenta (esto es, que el crecimiento no sea completamente controlado por la difusión). De todas estas, Shewmon concluye que probablemente el crecimiento de formas no-dendríticas en reacciones de precipitación en el estado sólido indique algún grado de control interfacial en la velocidad de crecimiento [4].

Las influencias estabilizadoras mencionadas se pierden durante la solidificación, y es así que casi siempre se tiene un crecimiento dendrítico. En la precipitación en el estado sólido, casi todas las reacciones tienen alguna influencia estabilizadora. La precipitación dendrítica en el estado sólido no es muy frecuente. Para que ocurra se deben verificar las siguientes condiciones [5]:

- i) energía interfacial isotrópica, que puede ocurrir tanto por ausencia de relaciones de orientación, o para una orientación idéntica cubo-cubo entre fases de la misma estructura;
- ii) baja difusividad en el interior del precipitado; esto ocurre cuando el precipitado es ordenado
- iii) desajuste de red (*misfit*) pequeño entre las dos fases: esto reduce la difusividad interfacial que ocurriría a lo largo de las dislocaciones de ajuste
- iv) precipitados espaciados

En este trabajo se analiza el crecimiento dendrítico de los precipitados de fase γ en la fase β de una aleación CuZnAl, originados mediante tratamientos isotérmicos. Las fases β y γ se distinguen por su simetría cúbica. La fase β (fase de alta temperatura) de las aleaciones base Cu tiene una red bcc, es estable a temperaturas muy por encima de temperatura ambiente, y su rango de estabilidad disminuye al bajar la temperatura. Puede retenerse en estado metaestable mediante tratamientos térmicos adecuados. Durante el enfriamiento la estructura presenta varios tipos de orden atómico (A_2 , B_2 , L_{21} o DO_3). La fase γ tiene una estructura bcc compleja con vacancias estructurales, generalmente ordenada; la forma precisa del orden varía con la razón entre átomos soluto y solvente. Se aplican los modelos que explican los crecimientos dendríticos durante la solidificación, verificando que se cumplen relaciones similares durante esta transformación sólido-sólido. El comportamiento cualitativo de Mullins y Sekerka permite explicar la formación de brazos en direcciones preferenciales, de donde se puede inferir que en este caso la variación de energía interfacial proviene de la diferencia cristalografía existente entre la matriz y el precipitado.

2 EXPERIMENTAL

Las muestras monocristalinas de composición Cu-15.34Zn-16.33Al (% at.) fueron obtenidas por crecimiento en un dispositivo tipo Bridgman y sometidas a un tratamiento térmico de homogeneización a 800°C durante 1 hora, y enfriadas al aire hasta temperatura ambiente. Posteriormente se le realizó diferentes tratamientos de envejecimiento isotérmico a distintas temperaturas entre 200 y 500 °C. Se realizó un seguimiento de la evolución de la microestructura durante estos tratamientos, mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido SEM (Hitachi S530) y de transmisión (TEM - Hitachi H600 a 100kV; HRTEM - JEOL 2011). Para la primera técnica (SEM), las muestras fueron pulidas y sometidas posteriormente a un ataque electroquímico en una solución sobresaturada de trióxido de cromo en ácido fosfórico a 4 V. Las muestras de microscopía de transmisión y de alta resolución (TEM/HRTEM) fueron electropulidas por el método doble-jet a temperatura ambiente en un electrolito que contiene 47% de agua, 24% de ácido ortofosfórico, 24% de alcohol etílico y 5% de propanol y urea, a 8 V.

3 RESULTADOS

Cuando la aleación es sometida a tratamientos isotérmicos, la fase β se descompone mediante la precipitación de las fases de equilibrio, fases γ y α ; siendo la primera rica en Al (del tipo Cu_9Al_4), mientras la fase α lo es en Cu. En el caso de la composición estudiada en este trabajo, con alto contenido de Al, la primer fase en formarse es la fase γ y con la continuación del tratamiento térmico, lo hace la fase α . En trabajos previos se determinó que el crecimiento de los precipitados es controlado por la difusión; presentando el tiempo involucrado en la formación de los mismos, a cada temperatura, un comportamiento tipo curva C típico de procesos difusivos [6], como se muestra en la Figura 1.

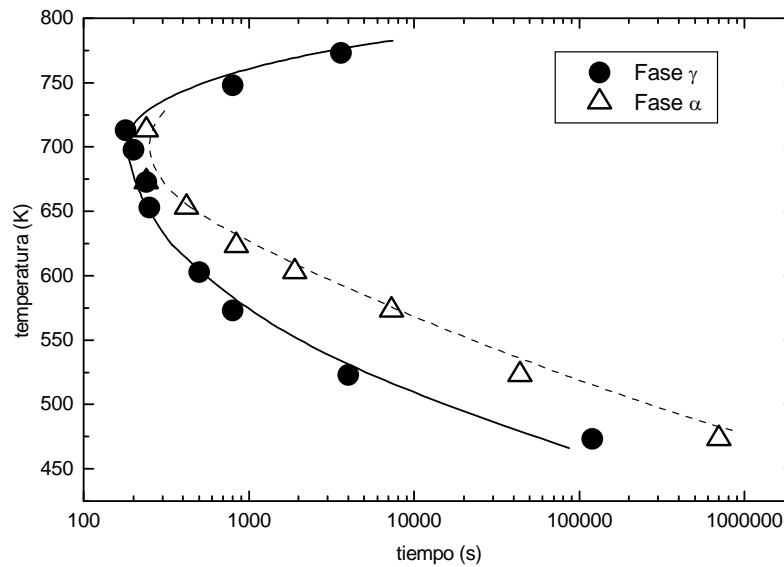


Figura 1: Forma C de la curva TTT (Transformación-Temperatura-Tiempo), característica de los procesos difusivos.

En todos los casos, con posterioridad a la aparición de fase γ se forma fase α , pero su análisis no es objeto de este trabajo. Aquí nos centraremos en la evolución morfológica de los precipitados de fase γ durante su crecimiento difusivo. En las Figura 2, 3 y 4 se observan numerosas imágenes de precipitados de fase γ desarrolladas a distintas temperaturas y tiempos de tratamiento térmico.

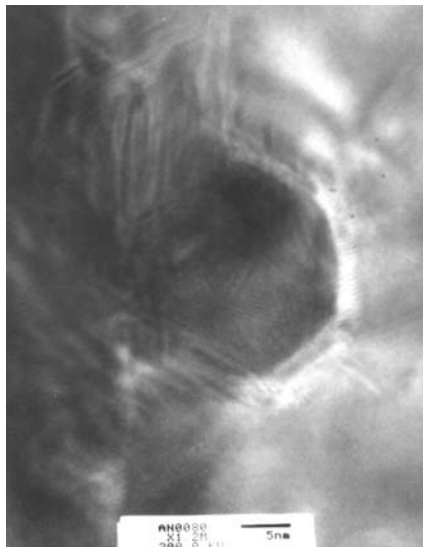


Figura 2: Micrografía HRTEM de precipitado γ formado durante envejecimiento a 300°C

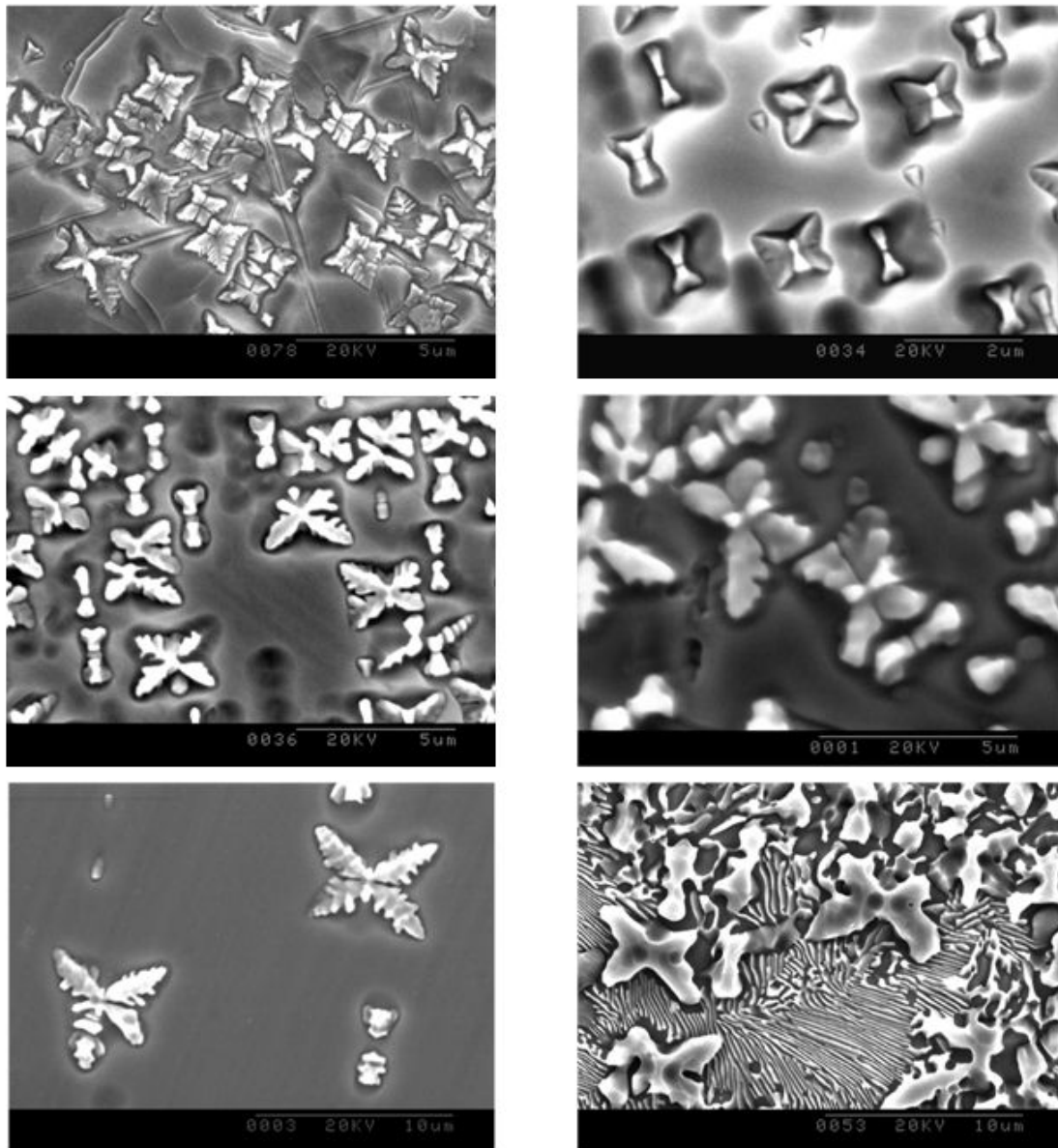


Figura 3: Micrografías SEM correspondientes a muestras con los siguientes tratamientos térmicos: a) 380h a 200°C, b) 7h a 250°C, c) 1320 min a 330°C, d) 10 min a 350°C, e) 10 min a 380°C, f) 6.8h a 380°C

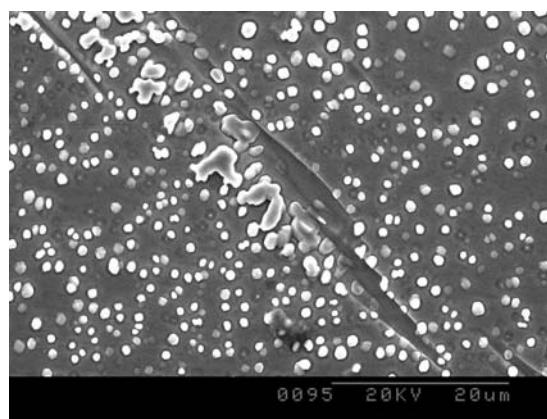


Figura 4: Precipitación y luego de 5 h de tratamiento térmico a 500°C.

Si bien inicialmente los precipitados de fase γ tienen una morfología circular/facetada, como en la Figura 2, la continuación de los tratamientos térmicos conduce a que adquieran una forma cúbica y posteriormente, en algunos casos, desarrollen morfologías dendríticas, aunque tienden a conservar su forma cúbica por un tiempo, Figura. 3a. A temperaturas superiores a 300°C, las morfologías dendríticas se desarrollan a poco de iniciado el proceso de precipitación. Los brazos de las dendritas y las ramificaciones en estos no están orientados al azar. Como se mencionó anteriormente, luego de la formación de fase γ tiene lugar la aparición de fase α desarrollándose una estructura del tipo eutectoide, en algunas situaciones la fase γ proeutectoide aún puede distinguirse, Figura 3f. A temperaturas aún más elevadas y cercanas a la correspondiente al límite de estabilidad de la fase β , se observa nuevamente la morfología circular en los precipitados γ , ahora con dimensiones superiores a los de baja temperatura, como en la Figura 4.

4 DISCUSION

Los precipitados pequeños son coherentes con la matriz [7]. A partir de un tamaño crítico (100 nm aproximadamente), los precipitados pierden la coherencia con la matriz, pasando a ser semicoherentes, con dislocaciones de ajuste en la interfase. Al tener orientaciones del tipo cubo-cubo, estas consisten de planos atómicos del precipitado que no tienen continuación en la matriz. Esto es así y no a la inversa debido a que el parámetro de red de la fase γ es ligeramente menor que el de la fase β , y por lo tanto, “sobran” planos atómicos del lado del precipitado [7, 8, 9, 10].

En sistemas cúbicos, la forma de equilibrio de un precipitado cúbico cambia de esfera a cubo cuando crece más allá de una dimensión crítica que depende entre otras cosas del coeficiente de desajuste o *misfit* entre las redes de precipitado/matriz; para la aleación en estudio ese valor es próximo a 0.1 μm [11]

Como se puede ver en las micrografías de la Figura 3 y más detalladamente, en la Figura 5, los precipitados desarrollan protuberancias en direcciones perfectamente definidas. En este caso fue posible determinar que el ángulo formado por los brazos primarios del crecimiento dendrítico (θ) está comprendido en el rango de 67° a 72°. Se puede observar que los brazos secundarios, cuando aparecen, son aproximadamente paralelos a los ejes de los brazos primarios de las otras ramas, es decir que nuevamente poseen una dirección relativa respecto al eje del brazo primario. Se determinó el espaciado entre brazos secundarios (λ_2) encontrándose que el mismo guarda una relación de proporcionalidad del tipo $\rho = 0.5\lambda_2$. Con el radio de la punta del brazo primario (ρ), lo que equivale a una condición de estabilidad similar a la observada durante el crecimiento de cristales en líquido subenfriado [12, 13]. En el caso del precipitado de la Figura 5, con una longitud promedio de brazo primario del orden de 1.8 μm , λ_2 y ρ son del orden de 0.32 y 0.15 μm , respectivamente.

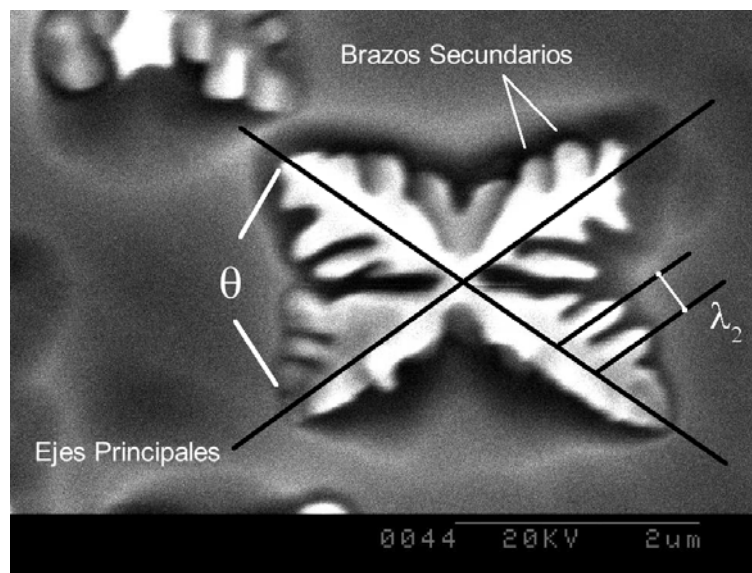


Figura 5: Precipitación γ con morfología dendrítica obtenido luego de 1320 s de tratamiento térmico a 330°C

Dado que los monocristales están orientados en dirección próxima a $\langle 100 \rangle$, el plano de las imágenes es normal a éste. Como se puede ver en las figuras, la morfología observada es bastante consistente, por lo que es factible pensar que las perturbaciones son consecuencia de la dirección

cristalográfica. El crecimiento dendrítico de los precipitados puede explicarse mediante una ecuación de difusión (calor o masa o ambas) en las regiones que definen el problema, en este caso la matriz y el precipitado. Las condiciones sobre la interfaz están dadas por una relación del tipo de Gibbs-Thomson, junto con una ecuación de borde similar a la condición de Stefan. Siendo u una magnitud adimensional vectorial que tiene en cuenta los campos térmico y el de soluto, se tiene que [14]:

$$\frac{\partial}{\partial t} u = D \nabla^2 u \quad (1)$$

$$u|_{\text{int}} = 1 - d(\theta, \phi) \kappa - \frac{\xi - Vt}{l_T} - \beta_{kin}(\theta, \phi) v_n \quad (2)$$

$$((1 - K)u_{\text{int}} + K) \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = -D \nabla u_{\text{int}} \cdot \mathbf{n} \quad (3)$$

donde $\xi(z)$ corresponde a la posición de la interfaz y:

$$d(\theta, \phi) = d_0 (1 + Y_l^m) = \frac{\gamma_c T_M}{L^2} (1 + Y_l^m) \quad (4)$$

es una longitud capilar, Y_l^m son los armónicos esféricos y permiten describir límites de borde periódicos en el caso de una esfera. $\gamma(\theta) = \gamma_0 (1 + Y_l^m)$ corresponde a la energía libre interfacial. Dado que ésta es una magnitud tensorial que depende de la dirección, su variación permite el desarrollo de las perturbaciones en direcciones preferenciales [2]. Por este motivo se desarrolló un mapa de la variación de la energía superficial, provocando perturbaciones sobre una superficie originalmente esférica utilizando los armónicos esféricos Y_{43} que permiten representar una simetría de tipo cúbico [14]. Por ejemplo en la Figura 6 se muestra un precipitado originalmente esférico que ha sido perturbado según una relación del tipo:

$$r = \rho(\theta, \phi, t) = r_0 + \delta(t) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5)$$

del mismo modo que resulta en las observaciones experimentales, los precipitados de morfología originalmente esférica asumen la forma de pequeños cubos deformados, que permiten la aparición de los brazos primarios. Cuando la distorsión de la superficie del precipitado es mayor, estos brazos toman una dirección característica. En el modelo, dado por una simetría del tipo Y_{43} , surgen seis brazos. En la Figura 7 se pueden observar cuatro de los mismos. Los dos restantes, estarán uno por encima y otro por debajo del plano de la figura. Notar sin embargo que el ángulo formado por estos brazos no es normal al plano de la Figura. De acuerdo al modelo utilizado, esta figura esquematiza las direcciones de mayor variación de la amplitud $\rho(t)$ para una superficie originalmente esférica, sugiriendo la forma que asumirá el precipitado, suponiendo que la forma esférica original es inestable.

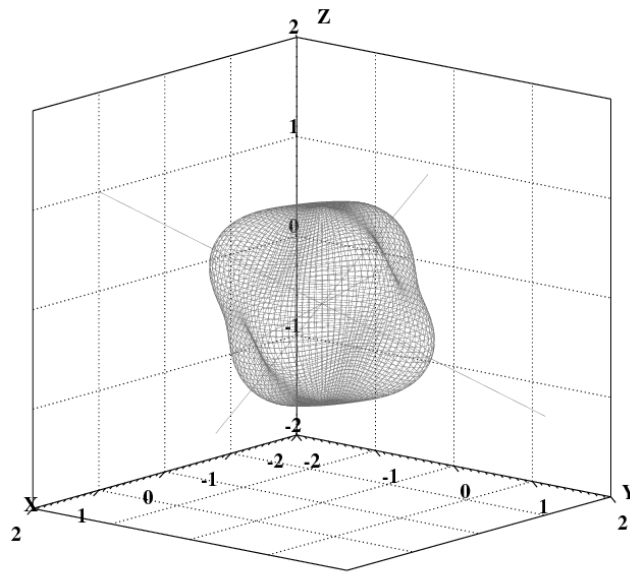


Figura 6: Precipitado originalmente esférico que comienza a perturbarse, tomando una forma aproximadamente cúbica.

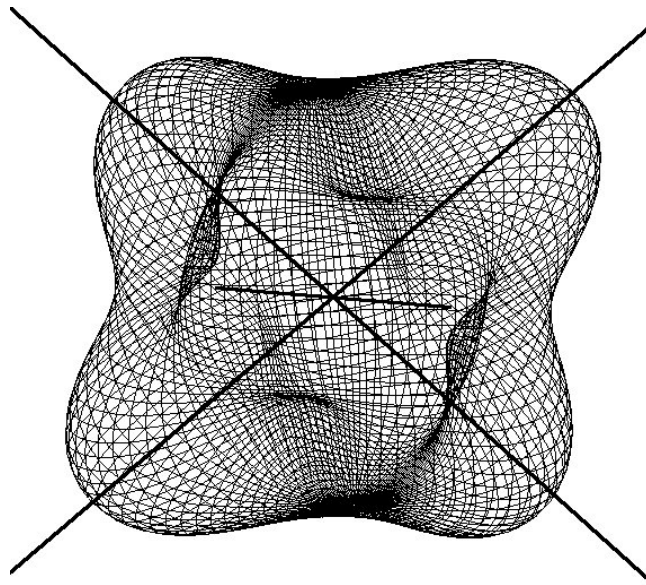


Figura 7: Para una simetría cúbica, la morfología de los precipitados puede asumir una morfología dendrítica si el crecimiento es linealmente inestable., formando brazos primarios.

5 CONCLUSIONES

El envejecimiento isotérmico de la aleación CuZnAl estudiada provoca, en una primer instancia, la formación de precipitados de fase γ , los que dentro de un dado rango de temperatura, desarrollan morfologías dendríticas. Por lo tanto, se infiere que las condiciones de los puntos i-iv. mencionadas en la introducción son cubiertos, fundamentalmente las tres primeras. Aún para muestras en que el número de precipitados fue grande, se pudo apreciar que los mismos siguen siendo de morfología dendrítica, aun cuando en ocasiones aparece una deformación adicional, producto de la competencia de soluto en el espacio interdendrítico.

Las imágenes obtenidas por microscopía de barrido, permiten apreciar que el fenómeno es repetitivo, mostrando además que los precipitados desarrollan los brazos dendríticos siguiendo direcciones bien definidas, consecuencia de la orientación cristalina.

6 AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido desarrollado parcialmente en el Departamento de Física de la UIB (Universidad de las Islas Baleares, España), financiado con una beca del Ministerio de Educación y Cultura de España; y en el IFIMAT (UNCPBA, Argentina), con subsidios otorgados por CICPBA, CONICET y SeCAT-UNICEN.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] MALCOLM, PURDY, G., “Morphology and morphological stability of large precipitates formed in CuZn and CuZnSn”, *Trans. of the Metal Society of AIME*239, pp. 1391-9, 1967.
- [2] MULLINS, W.W., SEKERKA, R.F., “Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow”; *Journal of Applied Physics*, v. 34, pp. 323-329, 1963.
- [3] SHEWMON, P., “Difusión in solids”, *The Minerals, Metals & Materials Society*, v. 74, 1989.
- [4] CHRISTIAN, J.W., *The theory of transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, 1975.
- [5] DOHERTY, R.D., “Stability of microstructure in metallic systems”; *Metal Science*, v. 16, n. 1, 1982.
- [6] CASTRO, M.L., ROMERO, R., “Isothermal decomposition of some b Cu-Zn-Al alloys with e/a=1.48”, *Materials Science and Engineering*, v. A273-275, pp. 577-580, 1999.
- [7] PONS, J., PORTIER, R., “g precipitates in Cu-Zn-Al alloys studies by high resolution electron microscopy”, *Journal de Physique III*, pp. 245-250, 1995.
- [8] STEPHENS, D., PURDY, G., *Acta Metall*, v. 23, pp. 1343, 1975.
- [9] LOVEY, F., CESARI, E., “On the microstructural characteristics of non-equilibrium g precipitates in a Cu-Zn-Al alloys”, *Materials Science and Engineering*, v. 129, pp.127-133, 1990.
- [10] PONS, J., *Efecto de precipitados de fase g sobre la transformación martensítica de aleaciones de Cu-Zn-Al con memoria de forma*, Tesis Doctoral, UIB, Mallorca, España, 1992.
- [11] CASTRO, M.L., ROMERO, R., “Isothermal g precipitation in a b Cu-Zn-Al alloy”, *Materials Science and Engineering*, v. A255, pp. 1-6, 1998.
- [12] LANGER, J.S., “Instabilities and pattern formation in crystal growth”, *Reviews of Modern Physics*, pp. 1-40, 1980.
- [13] KURZ, W., FISHER, J.D., *Fundamentals of solidification*, Trans Tech. Publications, 1989, USA.
- [14] EMMERICH, H., *The diffuse interface approach in materials science*, Springer, 2003, Germany.