

CARACTERIZACIÓN DE DENDRITAS DE LATÓN POR MICROSCOPIA DE ORIENTACIÓN DE IMÁGENES

M.E. Noguez⁽¹⁾, W. Medrano⁽¹⁾, I. Houbert⁽²⁾, G. Salas⁽¹⁾ y J. Ramirez⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México, MEXICO.

(2) Departamento de Ciencia de Materiales, Universidad de Gante, BELGICA

E-mail (autor de contacto): nogueza@servidor.unam.mx

RESUMEN

La microscopía de orientación de imagen (OIM) ha probado ser una herramienta valiosa para avanzar en el conocimiento de las estructuras de solidificación. En este trabajo se usa para caracterizar dendritas de dos latones de colada: uno monofásico (Cu-30 % Zn) y otro bifásico (Cu-38.76% Zn), buscando encontrar parámetros que puedan servir para explicar el aporte de las dendritas al aumento de resistencia tensil, desde el punto de vista de la orientación de la estructura. Se expone la relación entre dendritas y propiedades mecánicas, y la importancia de las interfaces en las propiedades, se describe la preparación de las muestras para someterlas al OIM. Los datos de patrones de difracción obtenidos fueron analizados para encontrar diferencias de orientación en los planos de crecimiento. En las dendritas del latón monofásico se observó una misma orientación y bajos ángulos. Para las de latón bifásico se obtuvieron las diferencias de orientación de las dendritas, de los espacios interdendríticos β y las relaciones de orientación K-S y N-W en diferentes partes de los bordes de interfase α/β . La mayor parte del borde fue de alto ángulo. Se localizaron bordes especiales $\Sigma 3$ de maclado de α y $\Sigma 5$ como una expresión de las relaciones N-W entre α/β , medidos a mayor tolerancia.

Tópico: Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: dendritas, EBSD, latones, orientación.

1. INTRODUCCIÓN

Los latones colados presentan una estructura de solidificación dendrítica. La importancia de esta estructura se debe a que se ha desarrollado el concepto de que el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios (EDS) influencia las propiedades del material. Esta afirmación se relaciona con la ecuación de Hall Petch, la cual indica que el tamaño de grano es inversamente proporcional a algunas propiedades mecánicas. Con las estructuras dendríticas, se establece que, a menor EDS, en general, habrá mayor resistencia mecánica y tenacidad. En este resultado no se ha considerado si existe una verdadera estructura de borde alrededor de las dendritas ni el aporte de otros parámetros, como la diferencia de orientación cristalográfica o textura entre las dendritas que contribuyan, además del espaciamiento, a la afectación de las propiedades. Además de los otros factores que intervienen en las piezas coladas y que pueden modificarlas como la segregación, porosidad, inclusiones, etc. En este trabajo, se seleccionaron dos latones de colada, uno monofásico (α) y otro bifásico (α/β) para caracterizar sus dendritas con la técnica EBSD. El objetivo es conocer los parámetros microestructurales de orientación y utilizar los conocimientos sobre la estructura del borde de grano en las dendritas y los espacios interdendríticos de estos materiales. Este sería un primer paso para que, en un estudio posterior, se puedan estudiar diferentes latones de colada con un rango amplio de propiedades y poder así conocer la influencia de la orientación y borde de las dendritas en ellas.

2. ANTECEDENTES

2.1 Dendritas

J. Campbell [1] afirma que durante la solidificación existen ciertas fallas de crecimiento que causan que las dendritas se desorienten entre sí y resulten bordes de grano de bajo ángulo entre los brazos; mientras mayor sea el grado de desorientación, mayor será la resistencia para el paso de los planos de deslizamiento, ocasionando un endurecimiento, tipo Hall Petch. Él considera que esta contribución a las propiedades seguramente es pequeña, sin embargo no se han encontrado estudios experimentales que apoyen o rechacen estas afirmaciones. Estévez-Alcazar et al. [2], en un estudio experimental metalográfico y de textura de dendritas mediante figuras de polos con difracción de rayos x, en aleaciones de aluminio de colada, encontraron que la aleación con mejores propiedades mecánicas tenía la menor textura, o sea mayor diferencia de orientación entre las dendritas. Esto sugiere que la falta de textura entre las dendritas puede ser un mecanismo de endurecimiento.

Existe un amplio campo de investigación para poder contribuir al conocimiento del efecto microestructural de las dendritas en las propiedades de aleaciones coladas. La técnica Electron Backscattered Diffraction (EBSD), conocida como de Orientación de Imágenes (OIM) ofrece una herramienta valiosa para obtener información específica de la microestructura dendrítica [3]. Existen reportes de estudios de bordes de dendritas que utilizan esta técnica, en alguno se encuentran bajos ángulos en los brazos dendríticos [4], en otro altos ángulos [5] y en uno se reportan bordes especiales Σ [6].

2.2 Bordes de grano y relaciones de orientación.

Usualmente se distingue entre “bordes de grano” (los que existen entre la misma fase) y “bordes de interfase” (cuando existen entre fases diferentes). En este trabajo se estudiarán ambos. En cuanto al carácter, éstos pueden ser, de acuerdo a su orientación: de bajo ángulo (ángulo de desajuste menor a $11^\circ - \pi/12$ rad-) y de alto ángulo, cuando tienen un ángulo de desorientación grande que va de 15° en adelante. Una manera para describir los bordes de grano de alto ángulo es el modelo de sitios coincidentes en la red o *Coincidence Site Lattice* (CSL) que se define como el recíproco de la densidad de puntos coincidentes en la red por medio de planos, direcciones y rotaciones de ángulos de las redes. A esta densidad recíproca se le denomina (Σ). Los bordes de bajo Σ y los de bajo ángulo generalmente tienen baja energía; los de alta energía son débiles mecánicamente y son los preferidos para la nucleación.

Los bordes de grano controlan las propiedades mecánicas de los materiales policristalinos. T. Watanabe et al. [7] han demostrado la dependencia de la fractura de materiales con lo que se llama la estructura de borde de grano (bajo ángulo, alto ángulo, Σ y conectividad entre ellos) y la influencia que ejerce en las pendientes de la ecuación Hall Petch [8]. Él indica que los bordes más resistentes a la fractura son los de bajos Σ y de baja energía. Con respecto a las propiedades tensiles hay muy poca información en la literatura. R.K. Bandari et al., encontraron que el incremento en el porcentaje de elongación es aumentado por la presencia de los bordes $\Sigma 3$ [9].

Los bordes entre cristales de fase diferentes o de diferente composición se suelen clasificar como coherentes (coincidencia en el plano de la intercara), semicoherentes (menos de 25% de diferencia entre retículas) e incoherentes (más de 25%). Existen además los que se clasifican como semicoherentes complejos, esto se refiere a que el ajuste o apareamiento entre los átomos de las redes sería normalmente pobre; se considera de aproximadamente 8% de los átomos interfaciales; si hay grandes áreas de intercara se considerarían incoherentes. Sin embargo la coherencia se ve aumentada si se considera la existencia de escalonamientos monoatómicos en la intercara debido a dislocaciones. Esta semicoherencia compleja existe en las relaciones de orientación BCC-FCC como las que ocurren en el latón α - β .

Una parte sustancial de la investigación en materiales policristalinos, es acerca de la determinación de la relación de orientación entre cristales adyacentes. Su aplicación práctica es importante para el estudio de anisotropía y textura así como la evaluación de varias propiedades mecánicas. La existencia de relaciones de orientación podría determinar la presencia de baja energía en las interfases.

En el caso de redes FCC y BCC que tienen parámetros de red similares, como es el caso de éstas aleaciones Cu-Zn, la relación de orientación entre las fases se encuentra en un rango bien definido, este es el caso de los planos $\{111\}_{\text{FCC}}$ que son cercanamente paralelos a los planos $\{011\}_{\text{BCC}}$. Dentro de estos planos puede haber una variación significativa en la orientación. Con la dirección $\langle 101 \rangle_{\text{FCC}}$ paralela a $\langle 111 \rangle_{\text{BCC}}$, forma la relación

Kurdjumov-Sachs (K-S) y con la $\langle 101 \rangle_{\text{FCC}}$ aproximadamente 5.3° desde $\langle 111 \rangle_{\text{BCC}}$ (hacia $\langle 111 \rangle_{\text{BCC}}$), la relación Nishiyama-Wasserman (N-W). Estas orientaciones pueden ser expresadas por un par de eje y ángulo específico o por planos y direcciones correspondientes a la red del cristal principal y el cristal producto.

En la tabla 1 se muestra las direcciones y planos correspondientes, así como la relación de orientación para K-S y N-W.

Tabla 1. Relación de orientaciones FCC-BCC

	Direcciones correspondientes	Planos correspondientes	Relación de orientación
K-S	$[101]_\alpha \parallel [111]_\beta$	$(111)_\alpha \parallel (110)_\beta$	$\langle 112 \rangle 90^\circ$
N-W	$[211]_\alpha \parallel [011]_\beta$	$(111)_\alpha \parallel (110)_\beta$	$\langle 362 \rangle 95.3^\circ$

2.3 La técnica EBSD y su uso en este trabajo.

Las imágenes dadas por el OIM miden de forma local las redes cristalinas de una manera fácil por medio de Difracción Retrodispersada de Kikuchi. Estos patrones de difracción son característicos de la estructura cristalina y de la orientación de la región de la muestra donde se generó dicho patrón. Por lo que se puede medir la orientación del cristal, las orientaciones de los bordes de grano y, en general, la información cristalina de la muestra.

La parte del software que más se utilizó en el presente trabajo, fue la correspondiente a el apartado “Axis and Angle” donde se obtuvieron las relaciones de orientación K-S, N-W y de macla, además, el apartado de propiedades de mapa o “Map Properties”, donde se seleccionó en “Type CSL” y se agregaron los tipos de sigmas que se estudiaron en el barrido. Otra parte utilizada del software, es la correspondiente a “Mapas de Figura Inversa de Polos” (IPF), que muestra la posición de una dirección de la muestra en relación con el marco de referencia de cristal. Así, una figura inversa de polos muestra cual dirección del cristal en la red es alineada con la dirección normal de la muestra.

La técnica OIM sólo realiza el análisis CSL sobre materiales con la simetría cúbica. Para especificar si un límite es un borde de grano CSL, se utiliza una tolerancia de desviación, ya que si se utilizara la forma teórica de CSL, está sería muy limitada. Esta tolerancia de desviación es dada por

$$\Delta\theta = K / \Sigma^n$$

Donde K son los grados para evaluar la tolerancia, n es una constante, Σ es el CSL y $\Delta\theta$ es la tolerancia de desviación calculada. Los valores del criterio de Brandon son 15 grados para la K y $\frac{1}{2}$ para la n. Hay a menudo múltiples orientaciones que pueden alcanzar un valor de Σ . Por ejemplo $\Sigma 33$ puede ser alcanzado por una rotación de 20.05 grados en el eje [110], 33.56 grados en rotación del eje [311] y 58.99 en [110]. Estas tres descripciones pueden ser combinadas en la distribución.

En este trabajo se utilizaron latones α (70% Cu-30% Zn) y latones $\alpha - \beta'$, con 61.24%Cu-38.76%Zn. Ambos obtenidos en moldes cilíndricos metálicos en el laboratorio. Los prototipos de las fases α , β y β' que son Cu, W y CsCl, son los usados para la caracterización.

La preparación de las muestras para EBSD es muy compleja y puede llevar mucho tiempo encontrar un buen método de preparación, puesto que las muestras deben tener un excelente pulido para que la difracción sea óptima y así ser analizadas, es por eso que la preparación necesita ser reportada al detalle.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación metalográfica.

Se cortaron varias secciones de ambas muestras y se pulieron para análisis metalográfico, que consistió de un pulido con las lijas de agua del número 240 al 1200; terminado este proceso se pulieron con alúmina de 1.0 y 0.3 μm . Las muestras a espejo fueron atacadas químicamente con los reactivos 1:1:1 de hidróxido de amonio, peróxido de hidrogeno y agua destilada; el segundo reactivo fue una solución de dicromato de potasio (1 g), ácido sulfúrico (4 ml), ácido clorhídrico (2 gotas) y agua destilada (50 ml). Ambos reactivos de ataque fueron

aplicados inmediatamente después de su elaboración. Se alternó el ataque en periodos de 3 minutos para poder revelar la microestructura.

3.2 Preparación para EBSD.

Las muestras se pulieron nuevamente con lijas 240 a 1200; posteriormente se pulieron con queroseno con los tres grados de paños marca Struers. Se utilizó primero la suspensión de diamante de 1 micrómetro y posteriormente sílice coloidal OP-S y OP-U.

Para el pulido electroquímico se utilizó el microprocesador automático ElectroPol-5 y el electrolito D2, al que se agregó nitrógeno líquido con el objeto de bajar la temperatura y así bajar la cinética de reacción en la superficie de la muestra, ya que una temperatura alta produce demasiada porosidad en las muestras.

Las muestras fueron trabajadas por la técnica de EBSD en el microscopio electrónico de barrido (ESEM) XL30 con un voltaje de aceleración de 25 kV. Las distancias de trabajo en los barridos fueron entre 18 a 20 mm. La colección de datos obtenidos se procesó con el software TSL OIM data.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Caracterización metalográfica.

Las mediciones promedio de los EDS en las muestras finales fueron de $100.35 \mu\text{m}$ para el latón α , monofásico y $28.89 \mu\text{m}$ para el bifásico. La Figura 1 muestra la microestructura de la muestra donde se observan las dendritas monofásicas definidas. La Figura 2 muestra dendritas de latón α rodeadas de β , engrosadas durante el enfriamiento.

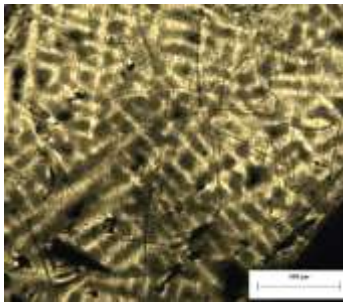


Figura 1. Dendritas del latón monofásico



Figura 2. Dendritas del latón bifásico

4.2 Caracterización con EBSD.

4.2.1 Muestra Monofásica.

En la Figura 3 se muestra el mapa de escala de grises de la muestra donde se observa que no hay límites de grano, ni se definen las dendritas, como en el microscopio óptico. Por tanto la técnica del EBSD tal como se usó en esta experimentación, no identifica las dendritas en una muestra de latón monofásico.

Este hecho imposibilita saber en qué posición se encuentran las dendritas. Se realizó un mapa de figura inversa de polos (IPF), Figura 4 donde se observa también la homogeneidad de la orientación del barrido.

La Figura 5 indica también que la mayor parte de la orientación en la estructura de la muestra es de bajo ángulo, un 70% por de bajo de los 10 grados de orientación, atribuible al crecimiento; las fracciones que aparecen con altos ángulos podrían pertenecer a poros e imperfecciones del pulido en la muestra. De acuerdo a estos resultados, siguiendo a T. Watanabe, podríamos decir que el latón muestra bordes resistentes a la fractura intergranular. En estas muestras monofásicas, los bordes de bajo ángulo son los que se manifiestan en los espacios interdendríticos, como lo anotaba J. Campbell [1] y otros investigadores.

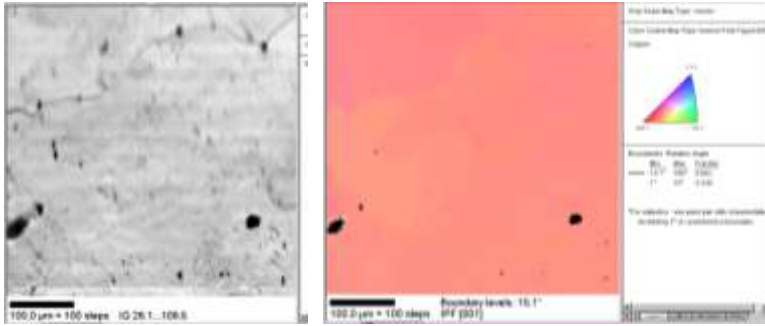


Figura 3. Mapa de escala de grises de la muestra monofásica.

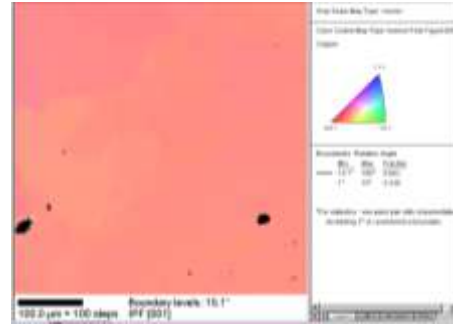


Figura 4. Mapa de figura inversa de polos de la muestra monofásica

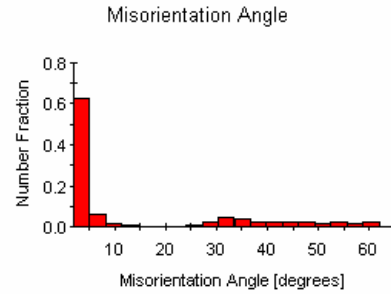


Figura 5. Orientación de la estructura de la muestra monofásica

4.2.2 Muestra Bifásica

En la Figura 4 a), mapa de escala de grises del latón bifásico, se aprecian las dos fases α y β . Las dendritas están bien definidas, el mayor relieve de α resulta del electropulido. En la figura 4b) se observa la figura inversa de polos, donde se evidencian las varias direcciones cristalográficas de las dendritas, denotando alta anisotropía en las direcciones como corresponde a una muestra no direccional. En la figura 4c) se encuentra ya el mapa de de las 2 fases obtenido en el OIM.

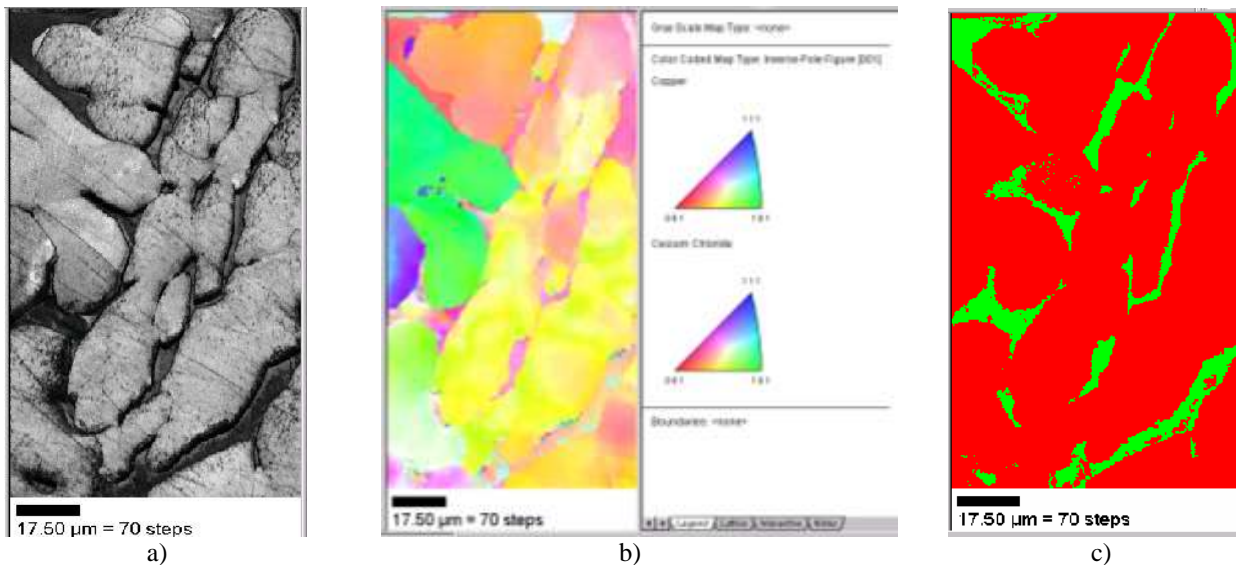


Figura 4. Muestra bifásica: a) mapa de escala de grises; b) mapa de figura inversa de polos y c) mapa de fases.

Inicialmente se obtuvieron los mapas de altos y bajos ángulos, como se muestra en la Figura 5a). El color negro delinea los altos ángulos y el blanco, los bajos. El porcentaje de bajo ángulo es de 4.9% y de alto ángulo 95.1%. Los altos ángulos existen entre las fases α y β y entre α y α . Esto se marca en la figura con un círculo. Considerando que se tienen dos fases cúbicas con diferente parámetro de red, se usó el software para obtener los bordes sigmas en la fase α , Figura 5a), y en la fase β , Figura 5b). Se consideró la tolerancia máxima posible conforme al criterio de Brandon. Los $\Sigma 5$ se delinear en blanco, los $\Sigma 3$ se delinear en amarillo. Este último se observa en α , correspondiendo a una macla. Los $\Sigma 5$ se encuentran entre las fases α y β tanto en la Figura 5b), obtenida para α , como en la Figura 5c), obtenida en β . Estos se indican con flechas en ambas figuras.

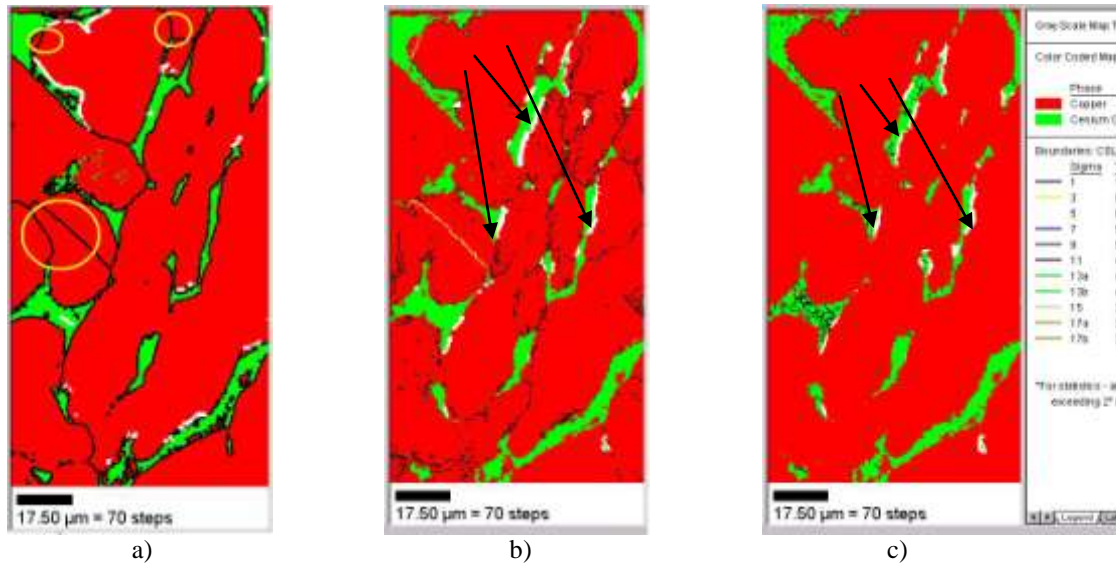


Figura 5. a) mapa con contornos de altos y bajos ángulos; b) caracterización de Σ en fase α y c) caracterización de Σ en fase β .

Se realizó el cálculo de los bordes Σ encontrados con respecto a los de alto ángulo, los aleatorios, y el resultado fue de 37% de bordes Σ , de éstos, 10.9% son de bajos Σ ($\Sigma 5$ y $\Sigma 3$), 58.1% de bordes aleatorios y 4.9% de bordes de bajo ángulo, resultando que la suma de los de baja energía (bordes Σ bajo y de bajo ángulo) es de 15.8 %. Considerando que los $\Sigma 5$ observados son una manifestación de relaciones de orientación entre 2 fases se emprendió la determinación de estas últimas. La Figura 6 exhibe los resultados encontrados. Se observan las orientaciones específicas entre la fase α y la fase β (K-S o N-W) y la del borde de macla (twin).

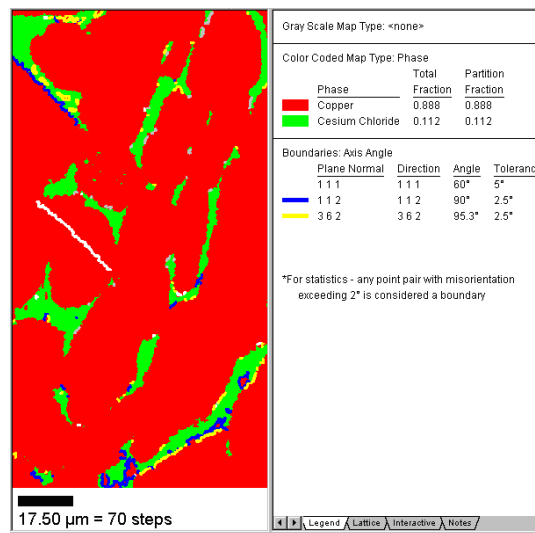


Figura 6. Mapa de fases mostrando las orientaciones entre α y β (K-S, N-W y de macla).

La tolerancia que se utilizó fue de 2.5° para evitar un traslape de datos K-S y N-W; en el caso del borde de macla se utilizó una tolerancia de 5°. La relación de orientación K-S (en el eje $\langle 112 \rangle$ y rotación de 90°) se encuentra delineado en color azul, la relación N-W (en el eje $\langle 362 \rangle$ y rotación de 95.3°) en color amarillo y el borde de macla (en el eje $\langle 111 \rangle$ y rotación de 60°) en color blanco. Los porcentajes de las relaciones de orientación indican la preponderancia de la relación K-S con un 7.2%, posteriormente la relación N-W con 5.1% y el borde de macla con 2.15%. Sin embargo, la mayor parte de los bordes no está definido con exactitud (85.55%).

Para investigar el significado de los $\Sigma 5$ se realizó el cálculo de las relaciones de orientación N-W, variando los grados de tolerancia [9]. El límite de grados de tolerancia que se aplicó a las relaciones de orientación es dado por el criterio de Brandon para los sitios coincidentes, siendo siete la tolerancia máxima aplicada para el caso del $\Sigma 5$. Los resultados nos indican que al tener mayores grados de tolerancia, las relaciones de orientación aumentan y van coincidiendo con los $\Sigma 5$ encontrados. En la Figura 7a) se muestra como los $\Sigma 5$, que aparecen en negro, pueden considerarse resultado de las relaciones de orientación N-W con 10 grados de tolerancia. En la Figura 7e) estos bordes se marcan en azul. Las relaciones N-W con 2.5, 5, 7, y 10 grados de tolerancia, todos en color azul, van aumentando conforme se aumenta el ángulo en las Figuras 7b), 7c), 7d), hasta llegar a la 7e).

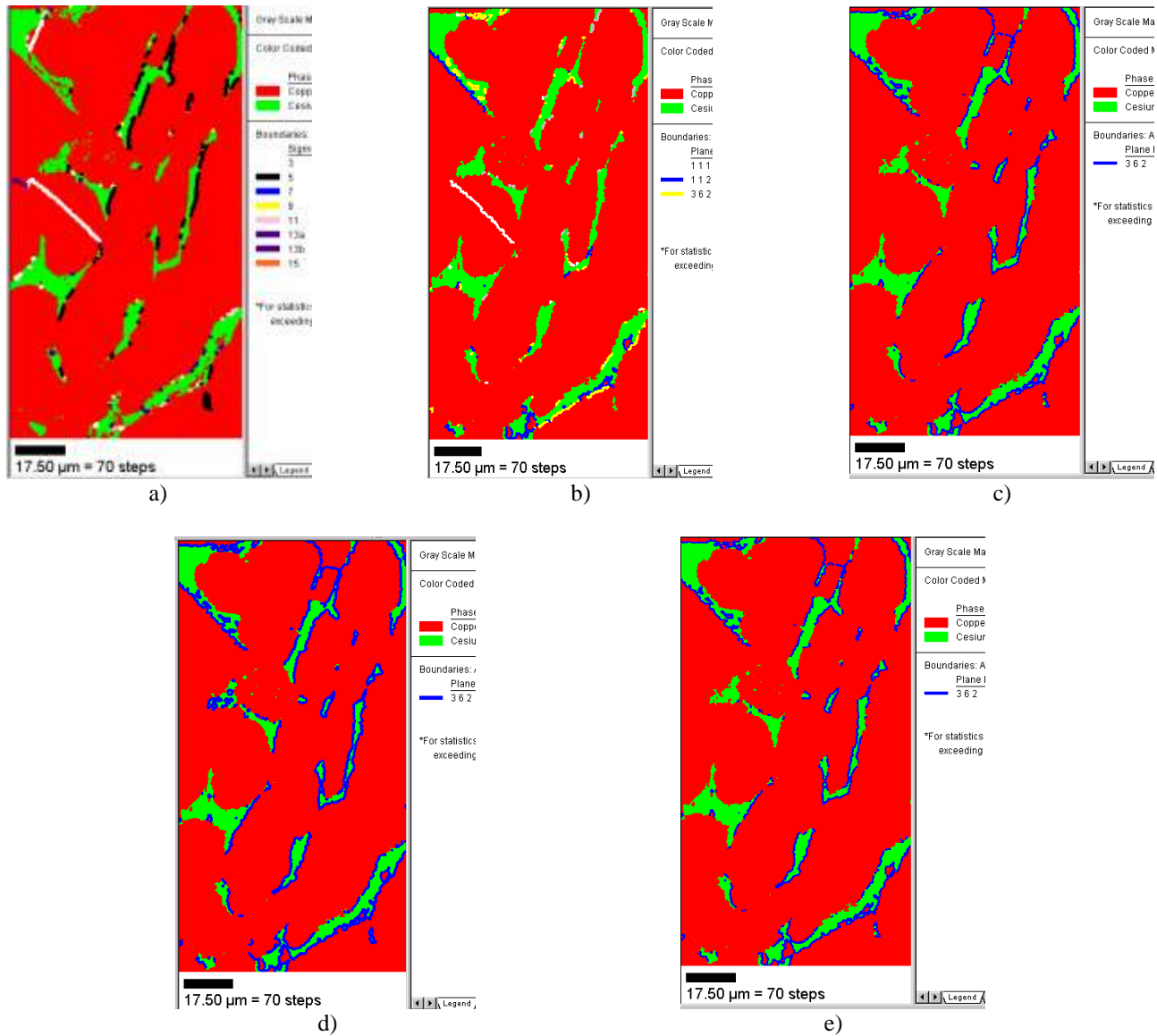


Figura 7. Muestra bifásica: a) los borde $\Sigma 5$ se muestran en negro; la orientación N-W (en azul) a b) 2.5° ; c) 5° ; d) 7° ; y e) 10° .

Estos análisis se efectuaron en dos regiones de la muestra, coincidiendo con los que se ejemplifican. La coincidencia encontrada entre relaciones de orientación N-W y bordes $\Sigma 5$ en una formación dendrítica de latón α/β es, desde el punto de vista teórico cristalográfico, algo posible. A este respecto J.K. Chen y D. Farkas [11] demostraron teóricamente la existencia de sitios coincidentes FCC/BCC con relación K-S. La explicación cristalográfica está fuera de lugar de este trabajo.

Con respecto al tipo de bordes, la evidencia plasma que siendo los bordes en su mayoría de alto ángulo, la muestra de latón sería propensa a fractura intergranular. El significado de estas caracterizaciones para las propiedades mecánicas se obtendrá cuando se comparen aleaciones de latón de colada dendríticas de diversos tamaños de dendrita y por tanto de diversas resistencias mecánicas en futuros trabajos.

5. CONCLUSIONES

1.- La caracterización de dendritas del latón monofásico evidenció la presencia de bordes de bajo ángulo en la formación dendrítica. Estos son considerados de baja energía y, por tanto, dúctiles.

2. La caracterización de dendritas del latón bifásico mostró:

- a) La existencia mayoritaria de bordes de alto ángulo y dentro de ellos algunos de bajo Σ (10.9%).
- b) Trabajando con la tolerancia permitida, las relaciones de orientación K-S y N-W no fueron encontradas en todos los bordes α/β . Fue necesario aumentar la tolerancia más allá de lo permisible para caracterizar la orientación de todos los bordes. El abrir la tolerancia permitió explicar la presencia de $\Sigma 5$ como manifestaciones de relaciones de orientación.

La existencia de bordes de alto ángulo permitiría predecir baja tenacidad y buena capacidad de endurecimiento de este latón α/β dendrítico, de colada.

3. En general, la anisotropía de orientaciones de dendrita encontrada es un elemento que ayudaría a explicar los comportamientos mecánicos. Se necesita mayor experimentación y datos para conocer la influencia real de esos parámetros microestructurales en la resistencia mecánica de las dendritas.

Los autores agradecen a la Universidad de Gante, Bélgica, las facilidades para el uso del microscopio electrónico de barrido con EBSD y también al Instituto de Investigación en Materiales UNAM, México, por permitirnos usar el software TSL OIM data.

6. REFERENCIAS

1. J. Campbell, "Castings", 1991, Butterworth Heinemann.
2. F. Estevez Alcazar, A. García Hinojosa and A. Hernández García, "Analysis of dendritic growth in castings alloys A356 with Cu and modified with Sn by: optical microscopy, pole figures", Supplemental Proceedings, Vol. 3, General Paper selections (2009), The Minerals, Metals and Materials Society, p.839-846.
3. E. Boehm-Courjault, F. Gonzales, A. Jacot, F Kohler, A. Mariaux, C.Niedrberger, M.A. Salgado-Ordorica and M.Rappaz, "EBSD: a powerful microstructure analysis technique in the field of solidification", Journal of Microscopy, Vol. 233 (2009), p. 160-169.
4. M. Newell, K. Devendra, P.A. Jennings and N.D. Souza, "Role of dendrite branching and growth kinetics in the formation of low angle boundaries in Ni-base superalloys", Materials Science and Engineering A, Vol 412 (2005), p. 307-315.
5. V. Kumar, Z. Zak Fang, J. Liang and N. Dariavach, "Microstructural analysis of Lead free solder alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 37A (2006),p. 2505-2514.
6. Y. Wang, J. Zhu and Y.F. Han, "Application of EBSP to directional solidified Ni₃Al", Intermetallics, Vol 8 (2000), pag 669-671.
7. T. Watanabe y S. Tsurekawa, "The control of brittleness and development of desirable mechanical properties in crystalline systems by grain boundary engineering", Acta Materialia, Vol 47, No. 15 (1999), p. 4171-4185.
8. T. Watanabe and S. Tsurekawa, "Toughening of brittle materials by grain boundary engineering", Materials Science and Engineering A, Vol. 387-389 (2004), p. 447-455.
9. R.K. Bandari, S.G. Chowdhury, N. Narasaiah, B. Mahato and S.K. Das, "Role of Grain Boundary Character Distribution on Tensile Properties of 304L Stainless Steel", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38A, May (2007), pag. 1136-1143.
10. D. Farkas, Comunicación privada.
11. J.K.Chen, D. Farkas and W.T. Reynolds Jr., "Atomistic simulation of an fcc/bcc interface in Ni-Cr alloys", Acta Materialia, Vol 45, No. 11 (1997), p. 4415-4421.