

ATAQUE TERMICO EN ALUMINIO 99,99%*

Pablo KITTL**

Heraldo TABARES***

Gabriel RODRIGUEZ****

RESUMEN

Se discute la fenomenología conocida en ataque térmico de aluminio poligonizado de 99,99% de pureza, y en monocristales obtenidos por solidificación, aplicando los resultados obtenidos al estudio de subestructuras de deformación en aluminio laminado. Se estudia también, el crecimiento de grano y la recristalización con ayuda de un ataque térmico en atmósfera de argón - fósforo.

1.- INTRODUCCION

El ataque térmico, obtenido por enfriamiento a partir de una temperatura elevada, produce figuras de corrosión en la superficie del metal previamente pulida. Este hecho, encontrado primeramente por Lacombe¹, fue estudiado posteriormente por varios autores^{2 a 11}.

Esta formación de microfichas de corrosión, que se forman por condensación de vacancias en ciertos puntos preferenciales, depende, fundamentalmente, de la capa de óxido transparente formada al calentar la probeta¹, de la temperatura inicial y final, y por último, de la velocidad de enfriamiento¹⁰.

Con fines de comparación, podemos clasificar los estudios hechos sobre ataque térmico y químico, en base al material usado, en la siguiente forma:

- 1.1 Ataque térmico en aluminio poligonizado. Wyon, Marchin y Lacombe^{9, 10}, establecieron que el ataque térmico no se produce en los entornos de los sublímites de poligonización. Los resultados fueron obtenidos por comparación con el ataque de un reactivo que produce microfichas en los límites de poligonización y por una técnica de rayos X para revelar dichos sub-

*Trabajo presentado a la 43ª reunión de la Asociación Física Argentina, Bariloche, mayo 1964.

**Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Subsidio 312 a); Buenos Aires. Facultad de Ciencias de San Luis, República Argentina. Investigador invitado por IDIEM.

***Facultad de Ciencias, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

****Laboratorio de Microscopía Electrónica del IDIEM.

límites. Arora y Metzger⁷ llegaron al mismo resultado a través de una técnica diferente.

- 1.2 Ataque térmico en monocristales de aluminio. El estudio de monocristales obtenidos por solidificación fue hecho por Doherty y Davis⁸, quienes observaron que los límites del macromosaico están libres de ataque térmico. Ellos estudiaron también la morfología de las subestructuras de solidificación.
- 1.3 Ataque químico en aluminio poligonizado. Los autores ya citados⁹ demostraron que hay una correspondencia entre las microfiguras producidas por ataque químico y las asociaciones dislocación-impureza. Es decir, que una microfigura se produce en un punto de emergencia de una dislocación rodeada de una atmósfera de impurezas. (Las impurezas migran hacia la dislocación para disminuir el campo de tensiones de la dislocación).
- 1.4 Ataque químico en aluminio solidificado. Biloni y Destailats¹² y posteriormente Biloni^{13,14} probaron, usando el mismo reactivo de Wyon, Marchin y Lacombe (Reactivo WML), que las microfiguras se producen en las zonas de segregación donde hay una alta densidad de asociaciones dislocación-impureza formadas durante la solidificación.

De esta comparación de resultados nace una concordancia estrecha entre el ataque térmico y el químico, que nos permite afirmar que:

- a) El ataque térmico se produciría en las zonas donde no hay asociaciones dislocación-impureza.
- b) El ataque químico, con reactivo del tipo WML, revela prácticamente todas las asociaciones dislocación-impureza; en cambio, una dislocación sin atmósfera de impurezas no puede revelarse con este tipo de ataque¹⁵.
- c) Tampoco parece ser posible detectar por ataque térmico una dislocación sin atmósfera de impurezas, en aquellas zonas donde no hay asociaciones dislocación-impureza; esto, suponiendo que las microfiguras se producen al azar.

2.- TECNICAS EMPLEADAS

2.1 Pulido electrolítico

Las muestras se confeccionaron con Al 99, 99% siendo pulidas en el electrolito de Jacquet¹⁶ (66, 66% de anhídrido acético y 33,33% de ácido perclórico) en baño refrigerado y con voltajes entre 15 y 25 V.

2.2 Ataque térmico en atmósfera de argón

El ataque térmico se hizo en dos tipos de probetas, a saber: monocristales obtenidos por solidificación de aluminio recristalizado y templado a 0°C, desde 600°C y aluminio laminado 33,33% en frío.

El ataque térmico se realizó de la siguiente manera:

- a) Pulido electrolítico.
- b) Oxidación en el aire a temperatura ambiente durante cierto tiempo (3 a 8 horas).
- c) Sellado de las probetas en tubo de vidrio con argón y en algunos casos con argón y fósforo.
- d) Calentamiento de los tubos sellados a 600°C durante 15 a 60 minutos.
- e) Enfriamiento en aire quieto.

2.3 Ataque térmico en aire

En algunos casos el ataque térmico fue hecho en presencia de aire, colocando la probeta pulida a 600°C, durante cuatro horas, sin oxidación previa, enfriando luego en ambiente exento de corrientes de aire.

2.4 Observación al microscopio de luz

La observación microscópica se realizó en un microscopio Leitz, con sistema de luz oblicua ultropack. Las fotografías se tomaron en película de 35 mm.

2.5 Réplica para microscopio electrónico

La observación al microscopio electrónico se hizo sobre réplicas de plástico-cromo. Una vez atacadas las probetas con reactivo de Perryman (48% HNO_3 , 2% HF y 50% H_2O) se imprimió su superficie sobre triafol de 0,1 mm de espesor. Se sombreó con cromo a 30° en una cámara de alto vacío Siemens VBG 350a, con un vacío superior a $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg. La réplica de cromo se protegió con parafina, se disolvió el triafol primero y luego el soporte de parafina para dejar libres las réplicas de cromo.

2.6 Observación al microscopio electrónico

Las réplicas así preparadas se observaron en un microscopio electrónico Siemens, modelo Elmiskop I, a una tensión de 40 o 60 kV. Las fotografías se tomaron en placas Perutz-Kontrast. Las reproducciones fueron obtenidas desde un "negativo" copiado de las placas, con el fin de que las sombras aparecieran oscuras.

3.- RESULTADOS

3.1 Observación al microscopio electrónico

En la observación al microscopio electrónico de las réplicas correspondientes al ataque térmico, seguido de un ataque químico de unos 10 seg

con reactivo de Perryman, se ve una estructura totalmente plana y extensa, correspondiente a la capa de óxido, lo que implica que las figuras de ataque térmico se encuentran por debajo de ella. En efecto, con ataques más prolongados, se empieza a disolver dicha capa de óxido, de preferencia en los lugares donde inmediatamente debajo hay una figura de corrosión (Fig. 1). De esta manera se forman verdaderos pozos en cuyo fondo aparecen las figuras de ataque. La morfología de estas figuras es variada (Fig. 2 y 3). Aunque presenta formas geométricas regulares, no se pudo averiguar la orientación de la matriz donde se formaron, y por ende, los planos cristalográficos que las delimitan.

Con ataques intensos (aproximadamente 70 seg) se logra eliminar casi totalmente la capa de óxido, como se observa en la Fig. 4.

3.2 Observación al microscopio de luz

3.2.1 Monocristales de aluminio

De los resultados obtenidos por Doherty y Davis¹¹ se concluye que el ataque térmico se produce en los lugares donde las subestructuras de solidificación no presentan asociaciones dislocación-impureza.

Los nodos de la estructura celular que aparecen en la interfase, presentan un agujero que ha sido mencionado por los autores recientemente citados. Sin embargo, esta peculiaridad no se repite en todos los casos. Los resultados son los mismos cualquiera sea la técnica usada para el ataque térmico.

3.2.2 Aluminio poligonizado

Los resultados obtenidos están de acuerdo con la literatura, es decir, no hay ataque térmico en los bordes de los subgranos de poligonización. Sin embargo, es posible aclarar la fenomenología de la aparición de microfiguras de ataque térmico en los bordes de grano (Fig. 6). Estas sólo aparecen marcadas en el caso de que el borde de grano no se encuentre en su posición original durante el pulido, y aparecen en esa antigua posición cuando el borde de grano migra durante el recocido usado para realizar el ataque térmico.

3.2.3 Aluminio laminado en frío

En todos los casos las probetas fueron oxidadas al aire durante tres horas.

a) Pulido electrolítico a bajo voltaje.

En probetas recocidas en atmósfera de argón, que se pulieron a 15 - 18 volts, fue posible ver la subestructura de deformación (Fig. 7 y 8). En ciertos casos se observaron estados intermedios de recristalización y en consecuencia, migraciones de borde de grano. En otros casos (Fig. 8) la subestructura de deformación aparece muy claramente, sin trazos de estados intermedios de recristalización, siendo sus dimensiones del orden de 2 a 3 μ de ancho por 5 a 10 μ de largo.

b) Pulido a alto voltaje

En el mismo tipo de probeta con pulido a 25 volts no aparece la subestructura de deformación.

Si se coloca en el tubo con argón cierta cantidad de fósforo, eliminable con un reactivo para pulido químico¹⁶ se observarán figuras de corrosión, de forma geométrica no muy clara. En este tipo de ataque térmico las migraciones de borde de grano son mucho más frecuentes que con otros tipos de ataque térmico (Fig. 10).

En el microscopio electrónico se observó que estas migraciones son discontinuas (Fig. 21 y 22).

4.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

4.1 *En monocristales obtenidos por solidificación*

Doherty y Davis⁵ creen que la razón por la cual los nodos de las células formadas durante la solidificación aparecen sin ataque térmico, reside en el hecho que las microporosidades generadas por segregación gaseosa, absorben las vacancias debido a que actúan como núcleos de condensación. Suponen, además, que cuando las microporosidades no aparecen en la superficie, ello se debe a que están inmediatamente debajo y actúan allí como sumideros de vacancias.

De acuerdo a la fenomenología observada, es más correcto decir que, en esas zonas, no aparece ataque térmico, debido a que allí hay asociaciones dislocación-impureza, como en el caso del aluminio poligonizado. Parece también que el tamaño medio de los microporos no aumenta después del ataque térmico.

4.2 *En aluminio poligonizado*

Los resultados están muy de acuerdo con los obtenidos por Wyon, Marchin y Lacombe^{9,10}. El pulido electrolítico de bajo voltaje graba, de cierto modo, los bordes de grano que luego aparecen por ataque térmico. Discutiremos en 4.4 el caso en que los movimientos de bordes de grano se producen luego del pulido. Los sublímites de poligonización que no estaban durante el pulido, aparecen sin microfiguras.

4.3 *En aluminio laminado en frío*

En este caso se pudo determinar que las subestructuras de deformación corresponden a aquellas encontradas por Perryman¹⁷ y observadas por Kittl y Sábato¹⁸ y por Kittl y Rodríguez^{19,20} en aluminio deformado por impacto. También se pudo observar que su formación es muy inhomogénea.

4.4 *Migración discontinua del borde de grano*

Esta ha sido observada por el método del ataque térmico en diversos me-

tales, tales como en uranio, por Lacombe y de Grimberg²¹, y en cobre por Mullins²². Sin embargo, debemos señalar que las técnicas usadas por esos autores difieren de las usadas por nosotros. En consecuencia, los elementos topográficos que contribuyen al ataque son diferentes, así como los mecanismos actuantes. Las técnicas usadas por los autores mencionados requieren un recocido más prolongado y producen una acanaladura (come grooves) cuya formación se debe a la reacción de la atmósfera con el metal, evaporación de un componente, evaporación del metal, y migración de los iones superficiales²². Las técnicas usadas en este trabajo permiten un recocido rápido y producen algunos pits que son aumentados durante el ataque térmico por condensación de vacancias^{7,8}.

La atmósfera empleada en el ataque térmico juega un papel importante, ya que cuando éste se ha hecho en aire, no aparece marcada prácticamente ninguna posición intermedia de la migración del borde de grano (Fig. 2). En cambio, si se trabaja en atmósfera de argón estos corrimientos son más notorios (Fig. 7). La máxima frecuencia y relieve de estos estados intermedios del borde de grano se obtiene cuando el ataque térmico se realiza en atmósfera de argón y fósforo (Fig. 10, 11 y 12).

Nosotros pensamos que el recocido produce algunos pits en el borde de grano y que éstos determinan dichas posiciones intermedias al permanecer allí un cierto tiempo mínimo, suficiente para que tales marcaciones se produzcan.

De lo expuesto se deduce que sólo en atmósfera de argón-fósforo la velocidad de formación de los pits es mayor que la velocidad de migración del borde de grano y que esta velocidad parece discontinua para los valores observados.

Mullins²² y otros autores piensan que el crecimiento discontinuo se debe a que la acanaladura producida por el ataque térmico impide el movimiento libre del borde de grano que termina en la superficie. En nuestro caso se puede suponer que los pits actúan como las acanaladuras, en el sentido que producen una discontinuidad en el movimiento del borde de grano.

4.5 *Diferencias en la morfología del ataque térmico*

En todos los casos se concluye que el efecto superficial en el aire, en el argón y en el argón-fósforo, produce una gran diferencia en la distribución y forma de las figuras de ataque térmico. Estas dependen de la orientación de la cara donde crecen y del espesor de la capa de óxido, dependencias que habría que estudiar con más detalle.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración prestada en microscopía electrónica, por la Sra. C. Barceló en preparaciones, y por el Sr. R. Alvarez en fotografía.



Fig. 1. Ataque térmico en aire y ataque químico con reactivo de Perryman por 30 seg. Se observan microfiguras de ataque térmico en los lugares donde el reactivo ha disuelto la capa de óxido. Réplica a 10.500 X.



Fig. 2. Tratamiento igual a Fig. 1. Otro tipo de microfigura de corrosión. Réplica a 17.000 X.

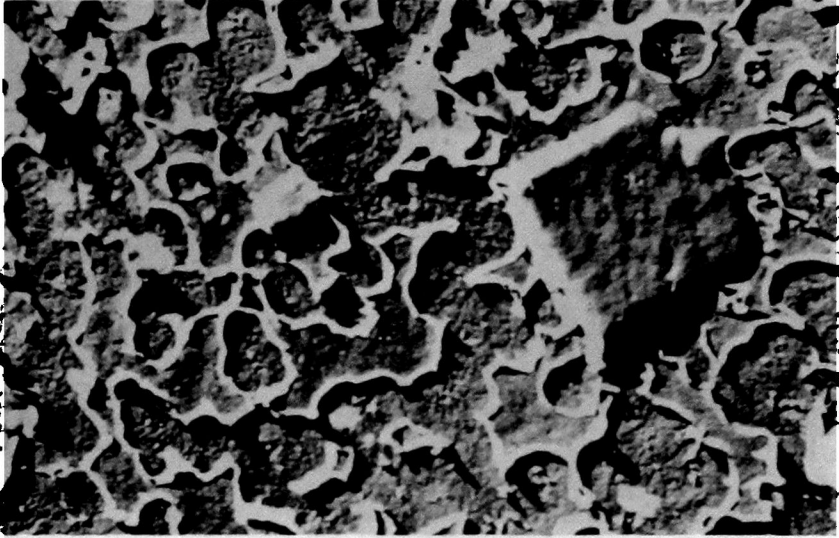


Fig. 3. Tratamiento igual a Fig. 1 y 2. Otro tipo de figura de corrosión. La capa de óxido está muy disuelta. Réplica a 16.500 X.

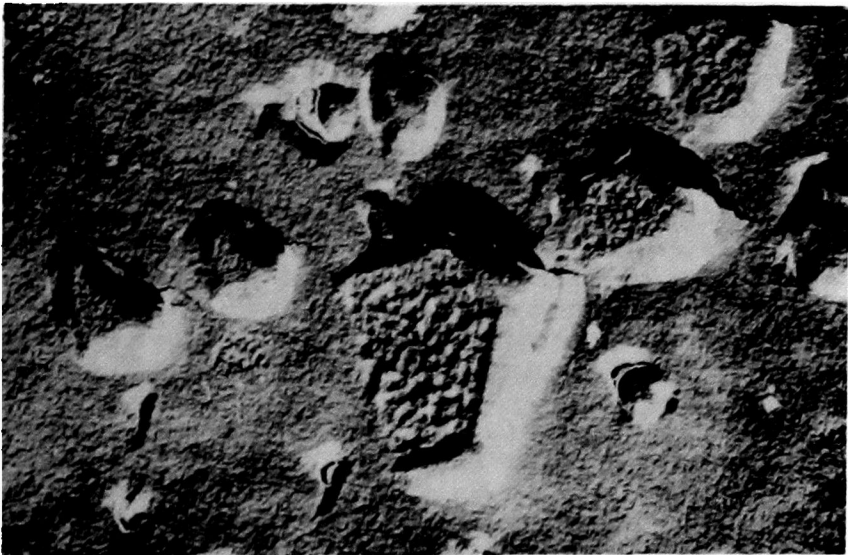


Fig. 4.- Igual a Fig. 1, 2 y 3, pero con ataque de 70 seg. La capa de óxido ha desaparecido totalmente. Microfiguras hexagonales. Réplica a 23.500 X.

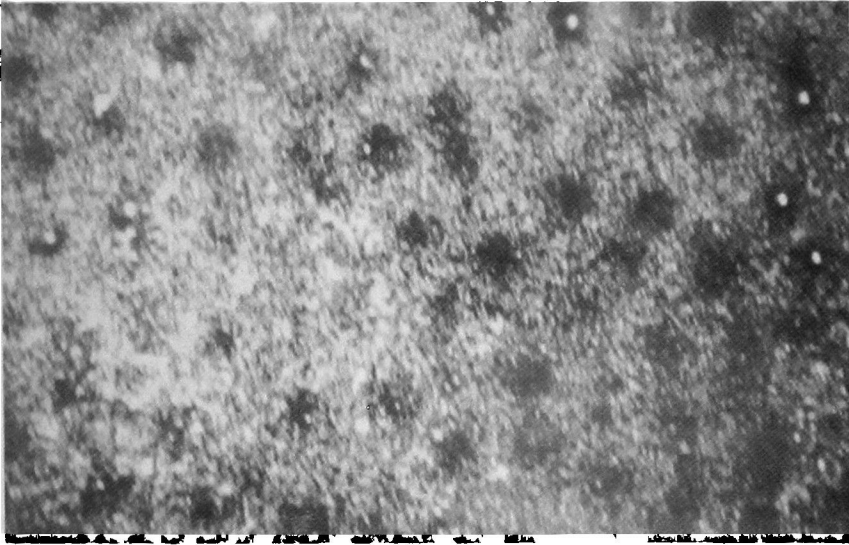


Fig. 5.- Subestructura celular en monocristal con ataque térmico en aire. Las microfiguras no aparecen en los nodos celulares. Obsérvese que los microporos aparecen algunas veces. Luz oblicua 150 X.

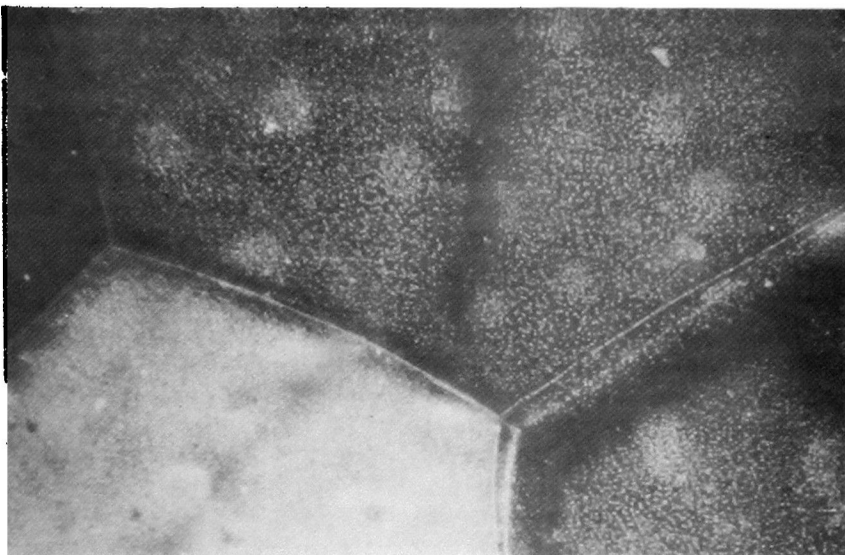


Fig. 6.- Aluminio poligonizado con ataque térmico en aire. Se ven dos sublímites no marcados por el ataque. En el ángulo superior izquierdo se observa una migración de borde de grano. Luz oblicua 150 X.



Fig. 7. Ataque térmico, en atmósfera de argón, de aluminio laminado. Pulido electrolítico a bajo voltaje. Se observa un antiguo borde triple de grano y algunos estados intermedios de la recrystalización. Luz oblicua 150 X.

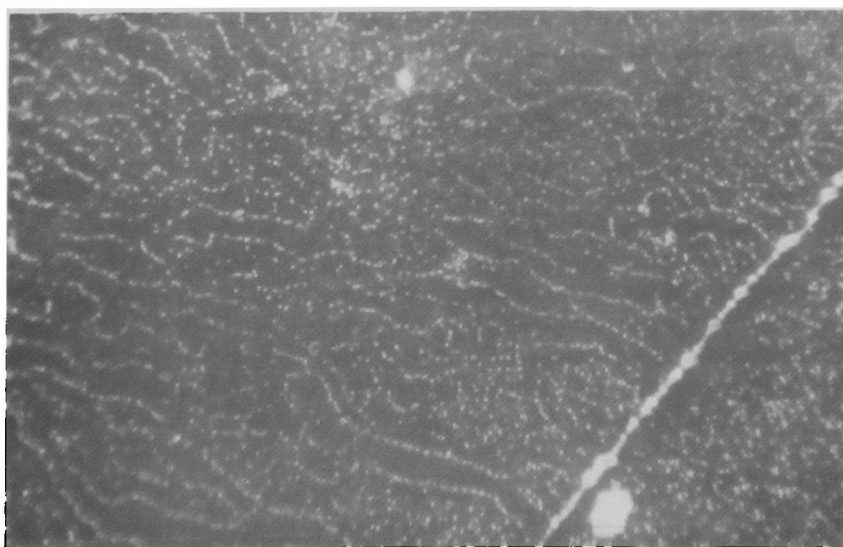


Fig. 8. Tratamiento igual a Fig. 7. Antiguo borde de grano con figuras de corrosión geométricas en donde termina una subestructura de deformación. Luz oblicua 450 X.

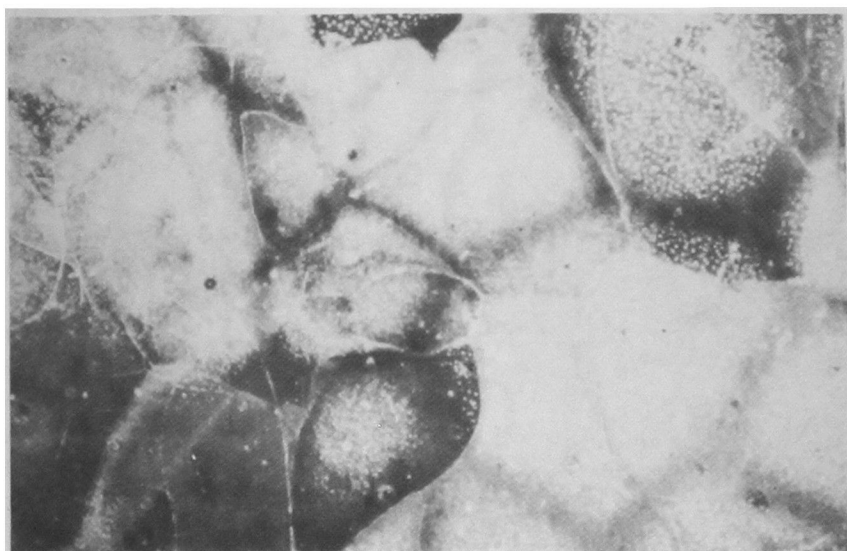


Fig. 9.- Ataque térmico en argón, de aluminio laminado. Pulido a alto voltaje. Se observan estados intermedios de la recristalización. Los actuales bordes de grano no tienen ataque térmico. Luz oblicua 80 X.

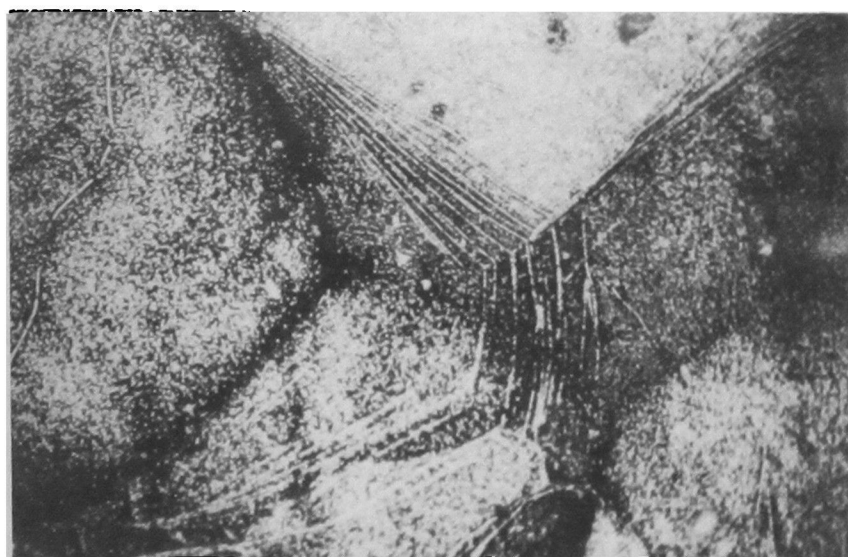


Fig. 10. Ataque térmico en aluminio laminado, en atmósfera de argón-fósforo. Pulido a 25 V. Migración discontinua de borde de grano. Los nuevos bordes de grano aparecen sin ataque térmico. Luz oblicua 150 X.



Fig. 11.- Tratamiento igual a Fig. 10. Tres posiciones intermedias de una migración de borde de grano con marcada discontinuidad. Réplica a 13.500 X.

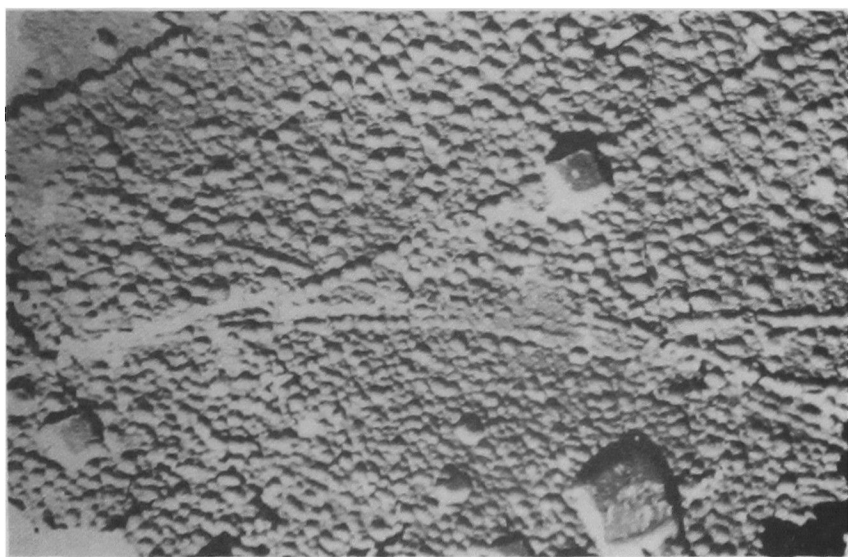


Fig. 12.- Tratamiento igual a Fig. 10 y 11. Envoltorio de una migración de borde de grano discontinua. Réplica a 1800 X.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- LACOMBE, P. and BEAUJARD, L., Rev. Metallurg., 45, 317 (1948).
- 2.- WYON, G., MARCHIN, I., and LACOMBE, P., Rev. Metallurg., 53, 945 (1956).
- 3.- MONTUELLE, I., Symposium de Saclay, 1957, Preses universitaires. Juillet (1958)
- 4.- GUINIER, A. and TERRNEVIU, J., note technique ONERA 2/863 M, (1957).
- 5.- DUNN, C. and DANIELS, F., J. Metals, 191, 147 (1951).
- 6.- HIBBARD, W., and DUNN, C. Acta Met., 4, 306 (1956).
- 7.- ARORA, O., and METZGER, M., Acta Met., 8, 49 (1960).
- 8.- DOHERTY, P. and DAVIS, R., Acta Met., 7, 118 (1959).
- 9.- WYON, O., MARCHIN, I. and LACOMBE, P., Rev. Metallurg. 56, 549 (1959).
- 10.- WYON, O., MARCHIN, I. and LACOMBE, P., Rev. Metallurg., 58, 641 (1961).
- 11.- DOHERTY, P. and DAVIS, R., Trans. of AIME, 221, 737 (1961).
- 12.- BILONI, H., and DESTAILLATS, L. de, Metaux (Corrosion Ind), 404,137, (1959).
- 13.- BILONI, H., Comisión Nacional de Energía Atómica Argentina, 1960, informe n° 64.
- 14.- BILONI, H., Can. J. Phys., 39, 1501 (1961).
- 15.- LACOMBE, P. and WYON, G. Defects in Crystalline Solids, Bristol 1954, 347.
- 16.- JACQUET, P., Met. Rev., 1, part 2, (1956-7).
- 17.- PERRYMAN, E.C.W., Acta Metall., 2, 26 (1954).
- 18.- KITTL, P., and SABATO, J.A., App. Mat. Research, 1, 103 (1963).
- 19.- KITTL, P. and RODRIGUEZ, G., Comisión Nacional de Energía Atómica, Rep. Argentina, inf. n° 69 (1962).
- 20.- KITTL, P. and RODRIGUEZ, G., J. Inst. Metals, 1962 - 63, 91, 284.
- 21.- LACOMBE, P., and de GRIMBERG, D.K., 1ª Conf. de la Soc. Argentina de Metales (1958).
- 22.- MULLINS, W., Acta Met., 6, 414 (1958).

THERMAL ETCHING OF 99,99% ALUMINIUM

SUMMARY:

The already known thermal etching phenomenology in polygonized and monocrystallized Al 99,99% is discussed. Results obtained from this discussion are applied to the study of deformed substructures in cold-rolled Al. Grain growth and recrystallization are studied. With a thermal etching in an argon-phosphorus atmosphere, it is possible to obtain a discontinuous movement of the grain boundaries during grain growth.