

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física del Estado Sólido



TESIS DOCTORAL

**Aleaciones Pb-Ca-Sn ricas en plomo : diagrama de fases y
fenómenos de precipitación**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Paloma Adeva Ramos

DIRECTOR:

Marcelino Torralba Díaz

Madrid, 2015

Paloma Adeva Ramos

TP
1981
012



* 5 3 0 9 8 5 4 3 8 0 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 55-034009-7

ALEACIONES Pb-Ca-Sn RICAS EN PLOMO. DIAGRAMA DE FASES
Y FENOMENOS DE PRECIPITACION.

Departamento de Física del Estado Sólido
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Paloma Adeva Ramos
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-42307-1980

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS FISICAS PRESENTA :

PALOMA ADEVA RAMOS

ALEACIONES Pb-Ca-Sn RICAS EN PLOMO
DIAGRAMA DE FASES Y FENOMENOS DE PRECIPITACION

DIRECTOR : MARCELINO TORRALBA DIAZ
Dr. EN CIENCIAS FISICAS, INVESTIGADOR CIENTIFICO DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS
1980

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Torralba Díaz por la dirección de este trabajo, realizado en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas con una Beca del C.S.I.C. Igualmente agradezco la ayuda y comentarios de los señores Aballe y Caruana.

Especial agradecimiento merece el Profesor Dr. Brú Villaseca por su amabilidad en leer y comentar este trabajo, y por actuar como Ponente del mismo.

Al Profesor Hernández le agradezco sus comentarios y sugerencias.

También deseo expresar mi agradecimiento por su valiosa ayuda a mis compañeros F. Alcoriza, F. Gutiérrez, J.I. Gómez, A. Delgado, C. Valle y A. García, así como al personal de la Sección de Análisis, Laboratorio Fotográfico, Taller Mecánico y Servicios Generales. Igualmente agradezco la ayuda del Sr. Llopis para la realización de los trabajos llevados a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense.

INDICE

	Pág.
I. <u>INTRODUCCION</u>	1
I.1. <u>Determinación del diagrama de fases</u>	8
I.1.1. Métodos termodinámicos	8
I.1.2. Otros métodos experimentales	9
I.1.3. Análisis térmico	10
I.1.4. Difracción de rayos-X	11
I.1.5. Conocimientos actuales del diagrama de fases ternario Pb-Ca-Sn	13
I.2. <u>Fenómenos de precipitación</u>	13
I.2.1 Conocimiento actual de los mecanis- mos de precipitación en las aleacio- nes Pb-Ca y Pb-Ca-Sn	18
II. <u>METODO EXPERIMENTAL</u>	
II.1. <u>Preparación de las aleaciones</u>	23
II.1.1. Materiales	23
II.1.2. Horno para la preparación de las aleaciones	24
II.1.3. Procedimiento de fusión y colada de las aleaciones	26
II.1.4. Aleaciones	31

	Pág.
II.2. <u>Determinación del diagrama de fases</u>	35
II.2.1. Análisis térmico	35
II.2.1.1. Equipo Experimental	35
II.2.1.2 Determinación de las tem- peraturas de transforma-- ción	39
II.2.2. Difracción de rayos-X. Método para- métrico	41
II.2.2.1 Equipo experimental	41
II.2.2.2. Realización de medidas	42
II.3. <u>Estudios de envejecimiento de las aleaciones</u>	46
<u>Pb-Ca-Sn</u>	
II.3.1. Tratamientos	47
II.3.2. Medidas de resistencia eléctrica	48
II.3.3. Ensayos de microdureza	49
II.3.4. Ensayos de tracción	49
II.3.5. Metalografía	51
III. <u>RESULTADOS Y DISCUSION</u>	
III.1. <u>Diagrama de fases del sistema Pb-Ca-Sn</u>	56
III.1.1 Superficie de "solidus" y de "liqui- dus"	57
III.1.2. Superficies de separación de las dis- tintas regiones en estado sólido	61
III.2. <u>Fenómenos de precipitación en las aleaciones</u>	
<u>Pb-Ca-Sn</u>	
III.2.1. Condiciones iniciales y tratamientos	105
III.2.2 Medidas de resistencia eléctrica	108

	Pág.
III.2.3 Medidas de microdureza Vickers	108
III.2.4. Ensayos de tracción	116
III.2.5. Metalografía	116
III.2.6. Discusión del proceso de precipitación	140
IV. <u>RESUMEN Y CONCLUSIONES</u>	153
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	157

I. INTRODUCCION

El trabajo de investigación que a continuación se describe se planteó como consecuencia de un problema industrial relacionado con el desarrollo de los acumuladores libres de mantenimiento. En el momento de iniciarse el estudio ya se fabricaban algunos acumuladores de este tipo, habiéndose atacado los problemas por procedimientos empíricos, por lo que los resultados no siempre fueron razonablemente satisfactorios. En este trabajo se han pretendido establecer las bases científicas necesarias para resolver los problemas metalúrgicos pendientes, prescindiendo de cualquier consideración de tipo económico.

Aunque no parece éste el lugar más adecuado para extenderse en la descripción de los conocidos acumuladores plomo-ácido, sí es necesario comentar la problemática actual de los acumuladores libres de mantenimiento, ya que en ella tuvo su origen el planteamiento de los estudios realizados.

Como es sabido (1), un acumulador es un dispositivo que transforma la energía química en energía eléctrica y viceversa. Los más corrientes son los acumuladores plomo-ácido. Al utilizarlos, se produce una disminución de la concentración de dióxido de plomo en las placas positivas y de plomo en las negativas, donde se forma sulfato de plomo. Al mismo tiempo se reduce la concentración de ácido sulfúrico

en el electrolito. Estas reacciones implican un cierto desprendimiento de calor y la consiguiente evaporación de agua en el electrolito. En la práctica industrial los electrodos de los acumuladores están constituidos por rejillas de aleación plomo-antimonio, para conferirle al material más resistencia mecánica y mejor colabilidad. Pero el antimonio aumenta los problemas de la batería, ya que difunde desde la placa positiva a la negativa, dando lugar a la autodescarga del acumulador, lo que se ha llamado corrientemente "envenenamiento", al mismo tiempo que reduce la sobretensión de hidrógeno y aumenta el correspondiente desprendimiento de este gas o "gasificación".

En la actualidad se pretende fabricar baterías a las que no sea preciso añadir agua durante toda su vida. Para evitar la gasificación se ha pensado en sustituir el antimonio por otro u otros elementos sin perjudicar a las propiedades mecánicas de la rejilla. Heubner y Petter (2) han realizado un estudio de esta cuestión y encuentran que, aparte de las aleaciones plomo-antimonio con bajo contenido de antimonio, las únicas posibilidades se encuentran, sobre todo por razones de precio y disponibilidad, en las aleaciones de plomo con elementos de los grupos de los alcalinos o alcalinotérreos. Pero de todos estos elementos hay que excluir al litio ya que confiere al plomo una fragilidad inadmisibles, al sodio y al magnesio porque propician la corrosión de las rejillas, al potasio por ser insoluble en plomo y al berilio por su carácter venenoso. Al final, solo quedan como posibles elementos aleantes, el calcio, el estroncio y el bario. De estos tres elementos parece que el más aceptable es el calcio, aunque en la actualidad empieza a pensarse seriamente en el estroncio. De hecho, los ensayos más o menos rutinarios realizados por diversos fabricantes han conducido a la con-

clusión de que el calcio es el más indicado, como lo demuestra el hecho de que todas las baterías libres de mantenimiento actualmente en fabricación se hacen con plomo-calcio o con plomo-antimonio de bajo contenido en antimonio (3) (4) (5).

Aunque las investigaciones realizadas hasta el momento no son concluyentes, parece que las aleaciones plomo-calcio cumplen bastantes de las condiciones exigibles a una rejilla(4), es decir, tienen buenas propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión, no envenenan las placas, y tienen una conductividad eléctrica razonablemente buena. La colabilidad y la resistencia a la fluencia no son las deseables, pero esto puede solucionarse con adiciones adecuadas de estaño. La adherencia entre la pasta y la rejilla parece que no pasa de aceptable.

La resistencia mecánica de las rejillas de acumuladores debe considerarse desde dos puntos de vista. Uno es el de su resistencia recién fabricadas, que es la necesaria para poder empastar las rejillas sin que éstas se deformen. Otro, es el de su resistencia durante la vida en servicio para que pueda soportar las sollicitaciones de fluencia debidas a su propio peso, así como las debidas a otros factores especialmente vibraciones, cuando se montan en vehículos a motor. En general, ninguna aleación de plomo cumple estas condiciones por el simple efecto del endurecimiento por solución de aleantes. La resistencia adecuada se suele conseguir por endurecimiento por precipitación. En el caso de las aleaciones plomo-calcio tal posibilidad de endurecimiento por precipitación existe después de un temple desde la temperatura de solubilización e incluso tras una colada con enfriamiento rápido, tal como se desprende de los diagramas de equilibrio propuestos para es-

tas aleaciones por Vigdorovich y Naskelskii (6) o por Schumacher y Bouton (7), pese a que ambos modelos difieren en cuestiones importantes. Tal posibilidad se limita a concentraciones de calcio de hasta 0,07 ó 0,10 % en masa lo que, sin embargo es suficiente.

Una de las ventajas que tienen estas aleaciones plomo-calcio frente a las plomo-antimonio con contenidos relativamente altos de antimonio, es decir de 4 a 6 %, es su mayor resistencia frente a condiciones de corrosión anódica (8) (9) (10) (11). Pero aunque el calcio es un elemento que confiere al plomo la mayor parte de las propiedades deseables para las rejillas, es más indicado el empleo de las aleaciones plomo-calcio-estaño, puesto que el estaño mejora las propiedades electroquímicas, la adherencia de la pasta a la rejilla y la resistencia a la corrosión (1) (11) (12).

Como se ve, el desarrollo de estas aleaciones está basado en una experimentación que no deja de ofrecer garantías, pero nunca se ha emprendido un estudio de carácter básico, que es lo que, en definitiva puede decir la última palabra. Para ello es preciso olvidarse de los ensayos tecnológicos, realizados con materiales baratos de pureza industrial, y recurrir a estudios con materiales de alta pureza y técnicas que garanticen resultados precisos. No podemos olvidar que el gran avance alcanzado por la Metalurgia en lo que va de siglo, se debe en gran parte a estudios de esta naturaleza. Tal vez, el ejemplo más espectacular sea el del acero, que luego se ha extendido a otras muchas aleaciones.

El Profesor Jimeno (13), fundador de la Metalurgia científica en España, opina que el desarrollo de la Metalurgia como ciencia se debe al empleo de la metalografía microscópica, a la introducción de

los diagramas de equilibrio heterogéneos y al análisis por difracción de rayos-X. La primera de estas técnicas se debe principalmente a Osmond, la segunda a Roozeboom y la última a Bragg.

El conocimiento de los diagramas de equilibrio permite predecir aspectos importantes del comportamiento de las aleaciones tales como los intervalos de solidificación, los límites de solubilidad sólida, y los tratamientos térmicos que es posible dar a las mismas, así como predecir, hasta cierto punto, las consecuencias de dichos tratamientos. De igual modo, con el empleo de estos diagramas es posible predecir en fundición factores tan importantes como la fluidez, tipo de solidificación, cantidad de segregación, defectos de contracción, etc.

En el presente trabajo se encontró, ya antes de iniciar el estudio del sistema Pb-Ca-Sn, que uno de los diagramas que debía conocerse previamente ofrecía dudas. En efecto, para el sistema Pb-Ca, en la región que ahora interesa, había discrepancias entre los diversos autores. Para unos (fig. 1) (6) la transformación invariante es un eutéctico, mientras que para otros (fig. 2) (7) (14) es un peritético. Por ello también se ha estudiado la región rica en plomo del sistema binario Pb-Ca.

En lo que se refiere al endurecimiento por precipitación de estas aleaciones, frecuentemente denominado "envejecimiento", apenas había información, entre otras razones, a causa de que estos estudios no son posibles sin un buen conocimiento del diagrama de equilibrio. A partir de los diagramas de los sistemas Pb-Ca (fig. 1 y 2) (6) (7) y Pb-Sn (fig. 3) (15) parece razonable pensar que estas aleaciones son envejecibles, lo cual, como ya se ha mencionado, está avalado por la experiencia industrial. En los dos sistemas mencionados el aleante pue

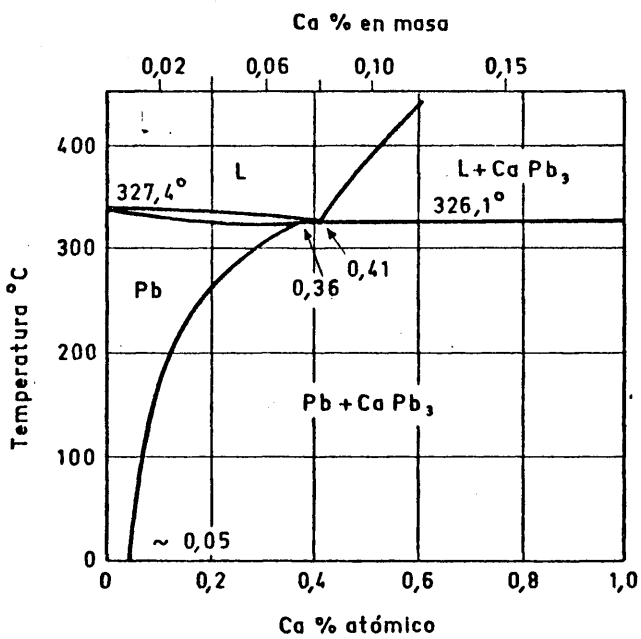


Fig. 1

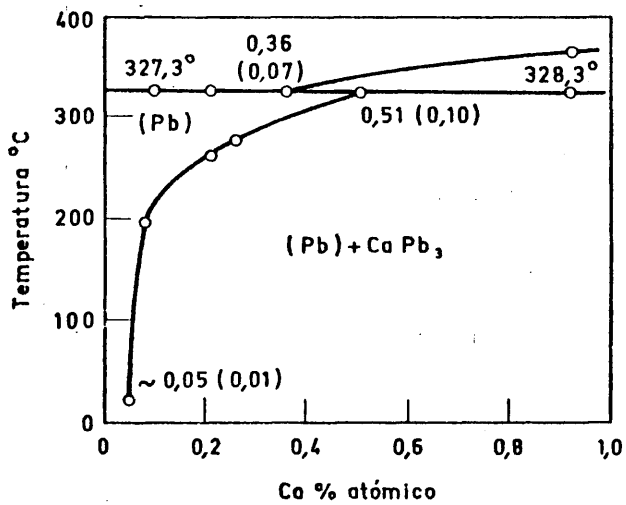


Fig. 2

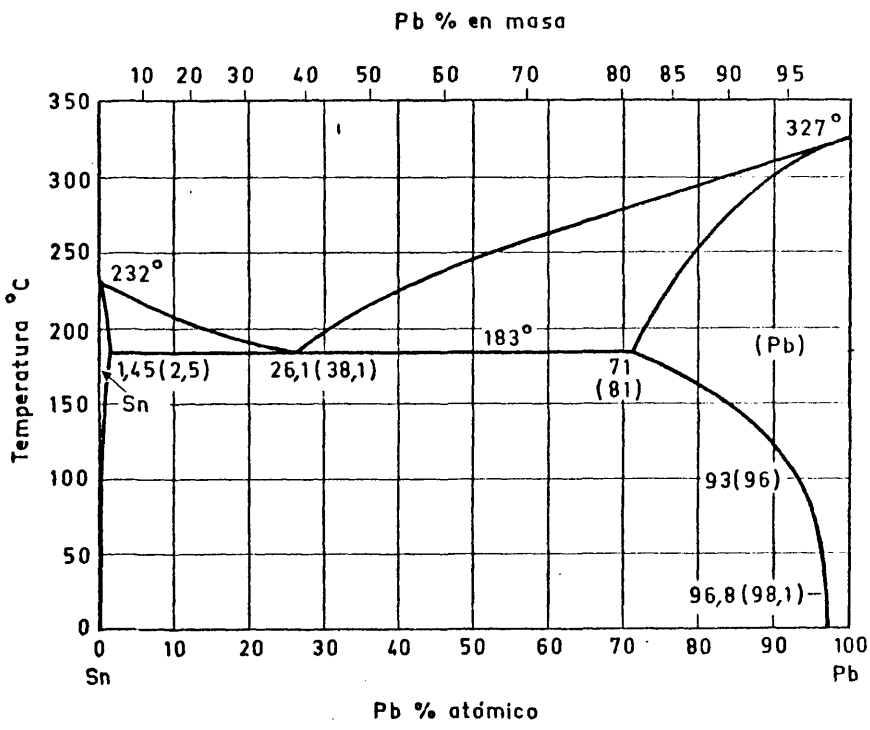


Fig. 3

de estar en solución sólida a alta temperatura, pero como su solubilidad disminuye con ésta, es de esperar que, mediante un temple, se pueda conseguir una solución sólida sobresaturada. Esta es una situación de equilibrio inestable que lógicamente conduce a fenómenos de precipitación. Los precipitados pueden ser de las fases de equilibrio, de fases intermedias o de zonas del tipo Guinier-Preston. Lo que pase para estos dos sistemas, es razonable pensar que pueda pasar para el sistema ternario.

Este es el fundamento del endurecimiento por precipitación que luego se analizará. De cualquier modo, no debe olvidarse que tanto la teoría como la experiencia, hacen pensar en la existencia de estos fenómenos.

Más adelante se analizarán estas cuestiones.

I.1. DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE FASES

La determinación de los diagramas de fase puede realizarse bien por métodos termodinámicos, bien por otros métodos experimentales.

I.1.1. Métodos termodinámicos

La función energía libre de Gibbs es la función termodinámica más utilizada para el establecimiento de los diagramas.

En un sistema binario (16) (17), a una presión dada, la regla de las fases de Gibbs expresa que la energía libre de Gibbs por mol de una fase viene perfectamente definida por su temperatura y composición. Por lo tanto es posible representar, para cada temperatura, la curva de la variación de la energía libre con la composición de

na fase.

Si en lugar de representar la función energía libre, se representa la función entalpía, se observa que todo cambio de fase viene acompañado por un cambio de entalpía. La entalpía cambia constantemente con la temperatura, pero si se produce un cambio de fase aparece una discontinuidad y la nueva estructura estable a temperatura más alta poseerá un valor más elevado de la entalpía. Esta variación de entalpía será positiva y, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier, el fenómeno será endotérmico. Durante el enfriamiento el proceso será inverso y la transformación por lo tanto, exotérmica.

Los principios generales termodinámicos que rigen el equilibrio entre fases para el caso de sistemas ternarios, son los mismos que para el caso de los binarios, pero la existencia de un grado más de libertad supone el que la función G de una fase para una temperatura fija, sea función de las fracciones molares de dos componentes. Por lo tanto, la variación de G con la composición para cada fase será una superficie y el equilibrio entre fases vendrá dado por el plano tangente común a las superficies. La proyección de los puntos de tangencia de cada plano sobre el triángulo de composiciones determina las líneas de conjunción.

Debido a la gran dificultad que presenta la determinación de las energías libre de Gibbs para cada una de las distintas fases presentes, la determinación de los diagramas de equilibrio se realizan en la práctica mediante otros métodos experimentales.

I.1.2 Otros métodos experimentales

La determinación de los diagramas de equilibrio puede acometer-

se de dos modos distintos (18), fijando la temperatura o fijando la composición. Los primeros, conocidos como métodos isotérmicos, son los siguientes: Método de las solubilidades, exámen metalográfico, exámen radiocristalográfico y estudio de las propiedades eléctricas. Los segundos, conocidos como métodos isopléticos son los siguientes: Análisis térmico, análisis dilatométrico, exámen metalográfico y medidas de la conductividad eléctrica.

En general, ninguna de las técnicas citadas son capaces de dar por sí solas una información completa del diagrama de equilibrio, siendo necesario utilizar varias de ellas simultáneamente.

Por las razones que daremos más adelante, en este trabajo se han utilizado para la determinación del diagrama de fases, el método de análisis térmico y la difracción de rayos-X, por lo que a continuación se harán unos breves comentarios.

I.1.3 Análisis térmico

De las varias técnicas existentes para poner de manifiesto con más claridad las discontinuidades que provocan los cambios de fase en la curva de enfriamiento o calentamiento de una muestra, se destacará únicamente el análisis térmico diferencial por la gran aplicación que ha tenido en este estudio.

En el análisis térmico diferencial, además de registrar la evolución de la temperatura de la probeta problema en el transcurso del tiempo (18) (19), se registran las diferencias de temperatura entre ésta y otra denominada de referencia.

Mientras que no existen transformaciones de fase, las dos probetas se encuentran a la misma temperatura, con lo que la curva dife-

rencia de temperatura es una línea recta (línea de base). Si la probeta problema sufre una transformación de fase, el punto de transformación queda señalado por un incremento de la diferencia de temperatura entre los dos cuerpos.

Tanto el análisis térmico directo como el diferencial permiten el estudio del diagrama de equilibrio de los sistemas metálicos en su totalidad, pero fundamentalmente son útiles para el caso de los puntos de "liquidus" y "solidus", ya que las transformaciones en estado sólido tienen lugar por lo general con un desprendimiento o absorción de calor muy pequeño, lo que hace muy difícil su detección.

Esta técnica, presenta el inconveniente de que por ser un método dinámico, el equilibrio es inalcanzable por la imposibilidad de conseguir variaciones infinitamente lentas de la temperatura.

I.1.4 Difracción de rayos-X

Hay dos técnicas de difracción de rayos-X (20) (21), que permiten estudiar los límites de separación de regiones en un diagrama : El método de desaparición de fases y el método paramétrico.

Es de señalar, que la diferencia entre los dos métodos radica en que así como en el método de desaparición de fases la localización del límite que separa una región de fase α de una $\alpha+\gamma$ se determina viendo la composición para la cual la fase γ desaparece, el método paramétrico se basa en la observación de la fase α únicamente.

La precisión del método de desaparición de fases, depende de la sensibilidad que tenga el equipo de rayos-X en detectar pequeñas cantidades de las distintas fases presentes, así como también de la naturaleza de las aleaciones.

El método paramétrico consiste en estudiar la variación del parámetro de red de una fase para distintas concentraciones a una temperatura fija.

Si se quiere estudiar el límite que separa las regiones de fase α y dos fases $\alpha+\gamma$, es necesario tomar una serie de aleaciones de concentraciones que varíen según la dirección de cualquier recta que atraviese ambas regiones. En la región de una fase el parámetro de red varía continuamente con la composición, pero al llegar a la región de dos fases, si la recta mencionada es una línea de conjunción, el parámetro de red se mantendrá constante, puesto que en un sistema ternario dos fases están en equilibrio si están sobre una línea de conjunción y a lo largo de estas líneas pueden variar las proporciones relativas de las fases pero no sus composiciones. Si la línea no es de conjunción, la curva parámetro de red-composición variará de modo distinto en cada una de las regiones.

Cuando el límite de separación de regiones de fases que se pretende estudiar separa una región de dos fases de una de tres, el procedimiento que se sigue es análogo a los descritos anteriormente. En este caso se puede hacer el estudio, también, a lo largo de cualquier recta que atraviese las dos regiones. Puesto que en la región de dos fases, se están atravesando una serie de líneas de conjunción, el parámetro de red de la fase α variará de modo continuo. Al llegar a la región de tres fases, el parámetro de red tomará un valor constante e igual al de la solución sólida α según se desprende de las condiciones del equilibrio trifásico. La curva parámetro-composición será similar por lo tanto a la del primer caso estudiado.

La determinación precisa de los parámetros de red exige un buen conocimiento de las causas que producen distorsiones y desplazamientos de los perfiles de difracción de rayos-X, con el objeto de aplicar las correspondientes correcciones. Las fuentes de error se deben principalmente (22) a desajustes del goniómetro, a aberraciones geométricas causadas por las limitaciones propias de la óptica del sistema de rayos-X, a preparación impropia de la muestra y a errores en las determinaciones de la intensidad.

Los errores del goniómetro se corrigen mediante una buena puesta a punto, con perfecto alineamiento y determinación del cero. Otras posibles fuentes de error son: Error por probeta plana, error por transparencia, error por desplazamiento de la muestra, error por divergencia axial, error por oscilación de la temperatura y los errores por los factores de dispersión, Lorentz y polarización.

I.1.5. Conocimientos actuales del diagrama de fases ternario Pb-Ca-Sn

No existe prácticamente ninguna información sobre este diagrama, salvo el estudio realizado por Michaud (23) de la región rica en plomo. Este autor ha determinado mediante análisis térmico directo y en ciertos casos mediante análisis térmico diferencial, la transformación invariante del sistema Pb-Ca y algunos puntos de "solidus" y "liquidus" del sistema Pb-Ca-Sn para contenidos de calcio hasta el 0,20% en masa y de estaño hasta el 1,0% en masa.

I.2. FENOMENOS DE PRECIPITACION

El diagrama de fases representa la situación que cabe esperar

en una aleación en condiciones de equilibrio. En la práctica, es frecuente que los metales y aleaciones no se encuentren en esta situación sino en una de desequilibrio que, dadas ciertas condiciones, puede tener a través de una serie de transformaciones de fase (24) a la que indica el diagrama de equilibrio. Estas transformaciones, a su vez, originan modificaciones en las propiedades del material con el tiempo.

La precipitación es uno de los fenómenos por los que se puede verificar la descomposición de una fase β (solución sólida) en $\alpha + \beta$ como consecuencia de un cambio de temperatura que provoca una sobresaturación de soluto en la aleación. La condición necesaria para que un cambio de temperatura de lugar a precipitación, es que la solubilidad del soluto aumente con la temperatura. En estas condiciones, es posible mediante un tratamiento de solubilización y posterior temple provocar una situación de inestabilidad. Durante el mantenimiento de la aleación a una temperatura determinada, se podrá producir esta transformación, hasta que la aleación alcance la estructura de equilibrio a la temperatura de almacenamiento. Este tiempo puede ser incluso de años en algunas aleaciones de plomo envejecibles a temperatura ambiente (25).

La velocidad y cuantía de esta transformación depende del estado inicial de la aleación, es decir del grado de sobresaturación y estructura de defectos, y de los distintos tratamientos térmicos y mecánicos que haya sufrido la aleación después del temple. Los distintos tipos de precipitación corresponden a los distintos caminos que puede seguir la aleación para llegar a la situación de equilibrio. Una primera clasificación del fenómeno permite distinguir entre precipitación continua y precipitación discontinua (26).

Durante la precipitación continua, la transformación se está produciendo en todo el material al mismo tiempo, aunque la velocidad puede variar de unos sitios a otros. Los cristales de la nueva fase se nuclean y crecen hasta que eliminan el exceso de soluto de la matriz, mientras que los granos primitivos de solución sólida retienen su forma externa y orientación.

La experiencia ha demostrado que en materiales previamente deformados se produce rápidamente este tipo de precipitación, que en este caso tiene lugar preferentemente en los planos de deslizamiento y en las dislocaciones.

Este tipo de precipitación se suele producir en aleaciones en que el grado de sobresaturación es bajo o cuando la energía necesaria para formar la intercara no es muy alta, lo que conduce a precipitados que son coherentes con la matriz.

Existen dos tipos de precipitación continua, la general y la localizada. La primera se produce al azar en todo el material o en lugares de nucleación preferente, pero estando estos lugares distribuidos al azar. La localizada se produce en determinadas zonas del material tales como bordes de grano o líneas de deslizamiento.

La precipitación discontinua se caracteriza por la división del conjunto en volúmenes totalmente transformados, con la composición de equilibrio $\alpha+\beta$ y otros que conservan la composición correspondiente a la solución sólida sobresaturada. Los volúmenes transformados suelen recibir el nombre de celdas y las fronteras entre éstas y el resto del material se caracterizan por un cambio abrupto en la concentración del soluto. Este tipo de precipitación es siempre localizada y generalmente se desarrolla partiendo de un borde de grano y creciendo hacia el

interior.

Los precipitados que se forman son incoherentes con la matriz, puesto que la energía necesaria para formar la intercara (27) es muy grande y no se puede conseguir un acoplamiento entre la red del precipitado y la matriz.

Los procesos de precipitación, al igual que otros tipos de transformaciones, tienen lugar en dos etapas: Primero la nucleación del precipitado y luego su crecimiento.

Durante el proceso de precipitación se producen importantes cambios en las propiedades físicas del sistema, aunque estos cambios no tienen lugar simultáneamente para las distintas propiedades ni en la misma proporción.

Hay diversas técnicas que permiten seguir el proceso de precipitación, de entre las que se puede citar la difracción de rayos-X, la microscopía y el estudio de las propiedades mecánicas y eléctricas etc.

La presencia de aleantes en solución sólida crea obstáculos al paso de los electrones de conducción, por lo que la resistividad eléctrica de la aleación es superior a la del metal puro. Cuando se producen fenómenos de precipitación, los átomos de soluto en exceso se van concentrando en determinados lugares de la matriz para formar la nueva fase, y la matriz se purifica, con lo que disminuye la resistividad del material.

El endurecimiento que se produce en las aleaciones durante la precipitación parece ser debido a la interacción de dislocaciones con las partículas precipitadas. Estas interacciones pueden ser de dos tipos.

Una dislocación que se mueve en su plano de deslizamiento, al

encontrar partículas de precipitado, puede actuar de dos modos distintos: Atravesando la partícula, si la estructura lo permite, y con el consiguiente aumento de energía superficial, o rodeándola, lo que supone también un aumento de energía al tener que curvarse la dislocación. En este último caso, si llamamos L a la distancia entre las partículas, ϕ el ángulo bajo el cual se curva la dislocación, \vec{b} el vector de Burgers y G el módulo de cizalla, la tensión crítica para que la dislocación avance sin atravesar la partícula, es decir, dejando un anillo de dislocación en torno a ella, viene dada por

$$\tau = \frac{G \vec{b}}{L}$$

En el caso en que la partícula sea atravesada por la dislocación aparece una nueva superficie de energía γ' debida al desplazamiento de la parte superior de la partícula respecto de la inferior, desplazamiento que es igual al vector de Burgers. La tensión necesaria para que la dislocación la corte es

$$\tau_c = \frac{\pi \gamma' r}{2 \vec{b} L}$$

Por lo tanto el comportamiento de la dislocación frente a la partícula queda condicionado a los valores de τ y τ_c . Si $\tau > \tau_c$ la partícula es atravesada y si $\tau_c > \tau$ las dislocaciones se cierran alrededor de ella formando un anillo (mecanismo de Orowan). A medida que siguen llegando nuevas dislocaciones, y que se van formando más anillos, irá disminuyendo el espaciado entre partículas por lo que cada vez será mayor la energía necesaria para que la dislocación avance.

I.2.1 Conocimiento actual de los mecanismos de precipitación en las aleaciones Pb-Ca y Pb-Ca-Sn

Las aleaciones Pb-Ca y Pb-Ca-Sn son de aplicación relativamente reciente en la industria, y puede decirse que en este campo no se han llevado a cabo suficientes estudios de carácter básico sobre su comportamiento, tal como se vió que ocurría respecto al conocimiento del diagrama de fases ternario.

Por el contrario, en las aleaciones Pb-Sb, que han sido hasta ahora las de mayor importancia industrial dentro del grupo de las aleaciones de plomo envejecibles a temperatura ambiente, estos mecanismos han sido muy estudiados y están perfectamente establecidos (28) (29).

En el caso del sistema Pb-Ca y Pb-Ca-Sn, conviene recordar que Young y Barclay (11) observaron que las aleaciones binarias con contenidos de calcio entre el 0,01% y 0,07% en masa, envejecen por la formación de precipitados finos de Pb_3Ca . Estos producen un gran endurecimiento por deformación de la red del plomo. Por encima del 0,07% no es posible eliminar la presencia de la fase Pb_3Ca mediante el temple, como se desprende del diagrama binario Pb-Ca (fig. 2). La presencia de esta fase da lugar a una dureza inicial mayor antes de comenzar el envejecimiento, pero también tiene el efecto de disminuir la resistencia a la fluencia. Las adiciones de estaño al sistema Pb-Ca, mejoran el endurecimiento por la formación adicional de precipitados del tipo Sn_xCa o Pb_xSn_yCa . Estos precipitados parece que crean distorsiones aún más grandes en la red del plomo, mejorando por lo tanto las propiedades mecánicas.

Rose y Young (30) observaron que el estaño mejora las propiedades mecánicas en el estado de completamente envejecido. Estos autores

concluyeron que los precipitados de Pb_3Ca son los responsables del endurecimiento en la primera etapa, mientras que el Sn_xCa precipita mucho más lentamente siendo, por lo tanto, el responsable del endurecimiento a largo plazo. Una deformación en frío antes de iniciarse el envejecimiento de estas aleaciones produce un mayor endurecimiento por precipitación. Además, a temperatura ambiente, se conserva por tiempo indefinido la estructura de deformación y, consiguientemente, el endurecimiento por deformación así introducido.

Myers y Handle (12) estudiaron los efectos que tienen el estaño y el bismuto sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones Pb-Ca al envejecer. Sus experimentos dieron como resultado que las aleaciones binarias con contenidos en calcio menores del 0,04% no muestran endurecimiento después de una hora de envejecimiento. Las que tienen entre 0,06% y 0,08% de calcio envejecen rápidamente después del temple, y por encima del 0,08% no hay modificación de propiedades. Las adiciones de bismuto al Pb-0,06%Ca aceleran el proceso de endurecimiento en los primeros instantes y, transcurrida una hora, todas las aleaciones presentan la misma carga de rotura, sea cual sea el contenido de este aleante. Las adiciones de estaño, por el contrario, inhiben el endurecimiento de estas aleaciones inmediatamente después del temple. Scharfenberger y Henkel piensan que el endurecimiento por envejecimiento de las aleaciones Pb-Ca tiene lugar mediante dos transformaciones discontinuas de nucleación y crecimiento, análogas cada una al crecimiento de la perlita en el acero. Estos autores opinan que el proceso de endurecimiento de estas aleaciones, varía por la presencia del estaño favoreciendo un mecanismo de precipitación continua tras un largo período de incubación.

Caldwell y Sokolov (32), y estos mismos autores junto con Boccia relli (33) estudiaron la influencia de la pureza del plomo base, sobre el envejecimiento de las aleaciones Pb-Ca-Sn. Sus investigaciones dieron como resultado que la existencia de elementos traza en el plomo, tales como el bismuto, antimonio, cobre y plata, producen un aumento de dureza y aceleran el proceso de precipitación durante los primeros días de envejecimiento. La existencia de estos elementos puede contribuir al endurecimiento de la solución sólida así como a cambiar la cinética de la precipitación.

En el caso de las aleaciones Pb-Ca sin deformar, y envejecidas a temperatura ambiente, Borchers, W. Scharfenberger y S. Henkel (34) observaron que la precipitación se produce mediante dos reacciones discontinuas. Esto quedó de manifiesto por la aparición de dos máximos de dureza. Un aumento de la temperatura de envejecimiento produce una aceleración del proceso y da lugar a mayor dureza, hasta temperaturas del orden de 60°C, pero por encima de ésta, aparece un rápido sobrevejecimiento. Las aleaciones Pb-0,06%Ca, con contenidos en estaño de hasta 0,04%, muestran un rápido aumento de la dureza durante los primeros instantes que siguen al temple. Para contenidos mayores de estaño aparece un período de incubación. Borchers y Assmann (35) indican que el Pb_3Ca que precipita de forma discontinua en las aleaciones binarias, se transforma en una fase mixta rica en estaño a medida que aumenta el contenido de este elemento. Esta fase mixta también precipita discontinuamente. Cuando el porcentaje atómico de estaño triplica al del calcio se observa un cambio de la cinética, hacia precipitación continua, formándose la fase coherente Sn_3Ca después de un período de incubación. Este cambio en cinética se debe a que el estaño disuelto en la matriz

de plomo tiene más afinidad por el calcio que por el plomo. Sin embargo, la baja velocidad de difusión del estaño en plomo, junto con el gran desorden de la red, conduce a energías de activación más altas para la nucleación de la fase de equilibrio. Por lo tanto, esta fase precipita coherentemente después de un período de incubación. Estas partículas finamente dispersas se unen para formar estructuras de placas que se ordenan en los planos $\{100\}$ de la matriz cúbica del plomo.

En el caso de aleaciones con contenidos en estaño menores a la relación anterior no es posible lograr una completa eliminación de la sobresaturación mediante la precipitación del Sn_3Ca y el proceso consiste en la precipitación de una fase mixta discontinua. A medida que aumenta el contenido en estaño, estos átomos ocupan posiciones en la red del plomo aumentando el desorden y, por lo tanto, las tensiones necesarias para lograr la coherencia, produciéndose una pérdida de ésta. Además de estas partículas precipitadas discontinuamente en forma de láminas, aparecen partículas finamente dispersas y, posiblemente, debidas a precipitación discontinua.

Un tratamiento de deformación después del temple, en aleaciones $\text{Pb-0,06\%Ca-0,7\%Sn}$ (36), da como resultado una dureza inicial mayor que la correspondiente a las aleaciones sin deformar. Además, no presentan período de incubación observable. Este endurecimiento por deformación, sin embargo, parece ser cada vez menos importante a medida que progresa el envejecimiento. Parece ser que el gran número de dislocaciones introducido por la deformación en frío conduce a una aceleración del proceso de nucleación en el estado de sobresaturación. La precipitación del Sn_3Ca es continua, tanto en las aleaciones deformadas como en las sin deformar. Los resultados con microsonda mostraron que,

efectivamente, los precipitados tienen la composición estequiométrica del Sn_3Ca .

II. M E T O D O E X P E R I M E N T A L

II.1. P R E P A R A C I O N D E L A S A L E A C I O N E S

Tanto el estudio del diagrama de fases como el de los fenómenos de envejecimiento se han limitado a contenidos en calcio de hasta una máximo de 0,20% y en estaño de hasta el 3% en masa. Estos contenidos cubren la región de interés para este trabajo.

II.1.1. M a t e r i a l e s

Los materiales empleados en la preparación de las aleaciones han sido de la mayor pureza disponible para eliminar los posibles efectos que pudiera tener, tanto en la determinación del diagrama de fases como en los estudios de precipitación, la presencia de otros elementos.

Estos materiales han sido:

Plomo de 99,9999% de pureza, procedente de la firma Cominco, con el siguiente certificado de análisis en ppm

Al	Ca	Cu	Fe	Mg	Si	Ti
0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1

Estaño de 99,9999% de pureza procedente, también, de la firma Cominco y con el siguiente certificado de análisis en ppm

Ca	Cu	Fe	Pb	Mg	Si	Ag	In
0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1

Calcio de 99,7% de pureza, procedente de la firma A. D. Mackay.

El calcio, a causa de su elevada reactividad química, no se encuentra con grados de pureza similares a los del plomo y el estaño. No obstante, como este elemento solo entra en las aleaciones hasta una cantidad máxima de 0,20%, su falta de pureza solo afecta a la de aquellas en una proporción razonable.

Prescindiendo de otras posibles fuentes de contaminación, las aleaciones contienen, en el caso más desfavorable, 8 ppm de elementos distintos del plomo, estaño y calcio. En efecto, los contenidos máximos de impurezas aportados por los materiales, teniendo en cuenta las proporciones en que intervienen, son de 1 ppm debida al plomo, de 0,03 ppm debidas al estaño y de 6 ppm procedentes del calcio.

II.1.2. Horno para la preparación de las aleaciones

La preparación de las aleaciones Pb-Ca-Sn presenta ciertas dificultades. En primer lugar las propias de cualquier aleación en que se trabaja con materiales de alta pureza y, como es lógico, se desea evitar cualquier contaminación. Otras, son las derivadas de las especiales características del calcio. Este elemento reacciona muy rápidamente con el oxígeno y la humedad presentes en la atmósfera, lo que puede dar lugar a la presencia de oxígeno en la aleación. Otro problema es que, por las mismas causas antes mencionadas, la superficie de los trozos de calcio se recubre de una capa de óxido de calcio de bajísima reactividad y alto punto de fusión. Esta capa impide que el

plomo fundido moje al calcio, dificultándose así su disolución y, por lo tanto, la formación de la aleación. Todo ello hace que las aleaciones deban prepararse en un horno adecuado que evite la contaminación, incluida la oxidación.

El horno que se ha utilizado en este trabajo permite fundir y colar en vacío o en atmósfera de gases inertes o de hidrógeno. El calentamiento se realiza por inducción, con lo que al mismo tiempo se consigue una agitación no mecánica que, sin contaminar, facilita la disolución del calcio en el plomo y mejora la homogeneidad del caldo.

El crisol que se ha empleado en la fusión de los materiales ha sido de grafito de alta pureza, por ser un buen susceptor y además por poseer baja reactividad con el calcio, el plomo y el estaño. El grafito utilizado fué de la calidad "alta pureza", con un contenido de impurezas inferior a 150 ppm, de las que 30 ppm son de calcio. El crisol es de fondo y paredes gruesas para darle una masa lo mayor posible (550 g) con lo que la temperatura del caldo baja lentamente una vez que se ha desconectado el generador de inducción.

El generador que se ha utilizado suministra una frecuencia de 350 KHz.

Antes de preparar las aleaciones y con el fin de impedir la incorporación de gas a la aleación, se procedía a la desgasificación del crisol, lo cual se realizaba en vacío dinámico de 10^{-5} Torr y a una temperatura de aproximadamente 1300°C en su base y parte inferior de las paredes.

Los gases empleados durante la fusión y colada de las aleaciones han sido también de la mayor pureza posible, de la denominada "pureza analítica". Aún así se tomó la precaución de hacerlos pasar por

dos desecadores de gel de sílice y, posteriormente, por un tubo con virutas de cobre calentado a 900°C eliminando de este modo la humedad y el oxígeno.

La coquilla se ha construido en acero, que se pasivó manteniéndola a temperatura elevada en atmósfera pobre en oxígeno. Este método parece más eficaz para evitar la contaminación que el de construirla con materiales especiales, tales como el acero inoxidable.

La coquilla es un cilindro con una cavidad central dividida en dos partes por una placa del mismo material (fig. 4) que no llega al fondo. Por la parte superior presenta un ensanchamiento que sirve de mazarota. De esta forma se obtienen dos placas de 80 x 50 x 5 mm que, al estar comunicadas por la parte inferior y disponer de una mazarota que también las comunica por la parte superior, reúnen buenas condiciones para ser homogéneas y no presentar defectos de colada.

II.1.3. Procedimiento de fusión y colada de las aleaciones

Para la preparación de las aleaciones ternarias Pb-Ca-Sn fue necesario preparar previamente las aleaciones madre de Pb-Ca y Pb-Sn.

En los primeros ensayos de preparación de aleaciones madre de Pb-Ca se procedía de la siguiente manera: Se colocaba el plomo en el crisol. A continuación se troceaba el calcio y, una vez pesada la cantidad adecuada, se limpiaba con éter, para eliminar la grasa protectora que lo recubre. Posteriormente se ponía en el adicionador de aleantes y se cerraba la cámara del horno haciendo un vacío de hasta 10^{-5} Torr. Se introducía argón seco en la cámara y se volvía a hacer el vacío para eliminar cualquier traza de aire. Este proceso se repetía varias veces. A continuación se volvía a introducir argón y se ca

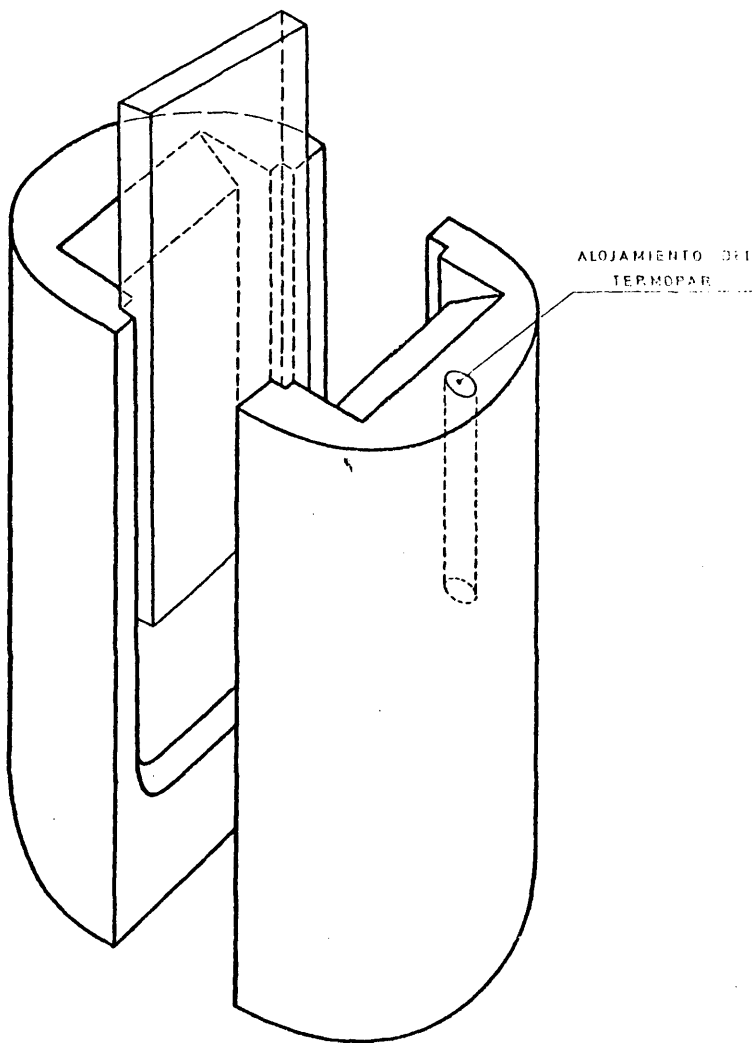
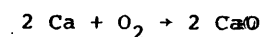


Fig. 4 - Coquilla

lentaba el crisol hasta 800°C. En este momento se dejaban caer las partículas de calcio en el caldo. Cuando el calcio se fundía, en la superficie del caldo permanecía una capa sólida y de aspecto pulverulento, probablemente de óxido de calcio. Este óxido trató de reducirse haciendo vacío e introduciendo hidrógeno hasta una presión de 650 Torr. Luego se calentaba hasta 900°C y se mantenía esta temperatura durante un media hora, pese a lo cual la capa no se reducía. Se hacía nuevamente vacío y se colaba en la coquilla, previamente calentada a 200°C, procurando no agitar el caldo con el fin de que la escoria flotara y fuera la última porción en colar. De esta manera la escoria permanecía en la parte superior de la mazarota y no afectaba a las placas. El análisis químico de estas aleaciones indicaba una pérdida de calcio superior al 50% del valor teórico. La razón de esta pérdida tan grande está en la gran relación superficie/volumen que se obtiene al trocear finalmente el calcio, lo que favorece la reacción de éste con el oxígeno atmosférico antes de poder hacer vacío. Esta reacción es inevitable. En efecto, el calcio reacciona con el oxígeno según



La energía libre de formación de este óxido viene dada por

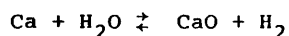
$$\frac{-\Delta G}{4,57 T} = \log K_p$$

El valor tabulado de ΔG (37) a 25°C es de 285.000 cal, por lo que

$$K_p = \frac{1}{P_{O_2}} \sim 10^{120}$$

Esto indica que la reacción tiene lugar aún en presencia de cantidades extremadamente pequeñas de oxígeno y si no es total en la atmósfera es debido probablemente a razones de tipo cinético o a la formación de una capa de óxido que dificulta la difusión del oxígeno.

El intento de reducir el óxido de calcio mediante el empleo de una atmósfera de hidrógeno no dió resultado, lo que está de acuerdo con los cálculos teóricos. En efecto, por muchas precauciones que se tomen para desecar el hidrógeno, éste conserva siempre una pequeña cantidad de humedad, lo que conduce a la siguiente reacción:



que de acuerdo con los valores tabulados (37) a 827°C da una energía libre de formación

$$\Delta G = -79,4 \text{ Kcal}$$

que conduce al siguiente valor de K_p

$$K_p = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 3,9 \times 10^{16}$$

Si la cantidad de agua en el horno es muy pequeña podría tener lugar la reducción, pero como la reacción produce agua, rápidamente se invierte el sentido. Por lo tanto, la reducción es imposible y

la única solución es evitar que se forme óxido de calcio en cantidades apreciables.

En la práctica, el problema se ha resuelto añadiendo un solo trozo de calcio, lo que reduce enormemente la superficie reactiva. Además, las caras de este trozo de calcio, recién cortado, se limpiaban con una cuchilla justo antes de introducirlo en el horno y hacer el vacío. Esto tiene la desventaja de que no es posible fijar más que muy aproximadamente la cantidad de calcio que se añade y, por tanto, el contenido de la aleación. Pero como se trata de aleaciones madre no tiene mayor trascendencia. Aún con estas precauciones, siempre se observó sobre la superficie del caldo una capa muy fina de un producto sólido. Si se tratara de calcio, esta capa se disolvería a 900°C , ya que a esta temperatura coexisten el PbCa y el plomo líquido incluso para contenidos de calcio del 14%, porcentaje al que no se llega nunca. Por tanto, es de esperar que se trate de óxido de calcio, compuesto que solo funde a temperaturas del orden de 2580°C . Aunque su cantidad era mínima, según podía deducirse de su finísimo espesor, se tomó la precaución de colar con cuidado para que todo ello quedara en la mazarota. Además, para asegurarse de que no había en las placas partículas de óxido de calcio, se hicieron estudios metalográficos de las placas. Por este procedimiento se encontró que la pérdida de calcio era despreciable, comparando los resultados analíticos, posteriormente obtenidos, con la concentración calculada a partir de las masas de plomo y de calcio que se manejaban. Dado que no era posible reducir el óxido de calcio, se prescindió de utilizar atmósfera de hidrógeno y se empleó solo la de argón.

En consecuencia, el procedimiento seguido para la preparación

de las aleaciones fué el siguiente: Colocar el plomo y el calcio, juntos, en el crisol para el caso de las aleaciones Pb-Ca, el plomo y el estaño para las Pb-Sn y el plomo y las aleaciones madre para las aleaciones ternarias, en las proporciones necesarias. Se tenía especial cuidado en que las superficies de los materiales estuvieran bien limpias. El horno se cerraba rápidamente y, acto seguido, se hacía vacío para evitar la formación de óxidos. Cuando se alcanzaba una presión de 10^{-5} Torr se introducía argon hasta 600 Torr. Esta operación se repetía un par de veces para eliminar cualquier resto de oxígeno. Finalmente, en argon a 600 Torr, se calentaba la carga hasta la fusión total, se mantenía a la temperatura prefijada durante unos veinte minutos, con objeto de que la aleación se homogeneizase, y se colaba en la coquilla precalentada a 150°C .

Las temperaturas de homogeneización del caldo fueron de 700°C para las aleaciones madre de Pb-Ca, de 450°C para las de Pb-Sn y de 500°C para las ternarias.

Con este procedimiento se han obtenido aleaciones homogéneas y sin defectos de colada.

II.1.4. Aleaciones

Por las causas indicadas anteriormente, la composición de las aleaciones ha variado frente a los valores previstos. En cualquier caso, las placas obtenidas por colada, una vez eliminada la mazarota y la parte inferior, se analizaban tomando muestras de los extremos para asegurarse de que los aleantes estaban homogéneamente repartidos, rechazándose aquellas que no cumplían este requisito.

Todas las aleaciones se analizaron mediante la técnica de ab

sorción atómica, excepto las Pb-Sn con contenidos de estaño superiores al 5% para las que se utilizó la técnica volumétrica.

Las diversas aleaciones madre que se prepararon arrojaron los resultados analíticos que se indican en la Tabla I.

TABLA I

ALEACIONES MADRE. COMPOSICION EN % EN MASA

Pb-1,0%Ca

Pb-1,1%Ca

Pb-1,5%Ca

Pb-2,0%Ca

Pb-3,6%Ca

Pb-9,1%Sn

Pb-10,2%Sn

Pb-12,4%Sn

Pb-13,0%Sn

Pb-14,5%Sn

Pb-14,8%Sn

Para el estudio del diagrama de fases se prepararon las aleaciones binarias y ternarias reflejadas en la Tabla II. De ellas, las que aparecen con asterisco son las que se han empleado en los estudios de envejecimiento.

TABLA II

COMPOSICION NOMINAL Y REAL DE LAS ALEACIONES Pb-Sn,
Pb-Ca y Pb-Ca-Sn EN % EN MASA.

COMPOSICION NOMINAL		COMPOSICION REAL	
% Ca	% Sn	% Ca	% Sn
0	1,0	0	1,0
0	2,0	0	2,3
0	3,0	0	3,2
0,04	0,25	0,04	0,25
*0,04	0,50	0,055	0,45
0,04	1,0	0,04	0,85
*0,04	1,50	0,035	1,65
0,04	2,0	0,038	2,10
0,04	2,50	0,04	2,70
*0,04	3,0	0,042	3,0
0,08	0,25	0,075	0,33
0,08	0,50	0,082	0,49
0,08	1,0	0,09	1,0
0,08	1,50	0,08	1,80
0,08	2,0	0,078	2,0
0,08	2,50	0,08	2,80
*0,08	3,0	0,082	3,0
0,10	0	0,10	0
0,12	0,25	0,11	0,33

COMPOSICION NOMINAL		COMPOSICION REAL	
% Ca	% Sn	% Ca	% Sn
*0,12	0,50	0,11	0,51
0,12	1,0	0,10	1,10
*0,12	1,50	0,10	1,60
0,12	2,0	0,12	2,0
0,12	2,50	0,125	2,51
0,12	3,0	0,11	3,2
0,16	0	0,17	0
0,16	0,25	0,16	0,24
0,16	0,50	0,16	0,40
0,16	1,0	0,16	1,0
0,16	1,50	0,16	1,80
0,16	2,0	0,15	2,0
0,16	2,50	0,18	2,70
0,16	3,0	0,16	3,0
0,20	0	0,195	0
0,20	0,25	0,20	0,25
*0,20	0,50	0,25	0,50
0,20	1,0	0,19	1,20
*0,20	1,50	0,20	1,55
0,20	2,0	0,20	2,30
0,20	2,50	0,20	2,70
*0,20	3,0	0,195	3,0

II.2. DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE FASES

Las técnicas que se han empleado en este trabajo para obtener el diagrama de fases han sido el análisis térmico diferencial para la determinación de los puntos de "solidus" y "liquidus", y la difracción de rayos-X para los límites de separación de fases sólidas.

En nuestro caso, y debido a experiencias anteriores (38), se ha descartado el empleo de la dilatometría por no tener las varillas de plomo la suficiente rigidez, sobre todo a temperaturas altas, para vencer la presión del palpador.

Así mismo, tampoco se ha utilizado el exámen metalográfico para la determinación de transformaciones en estado sólido, puesto que esta técnica requiere unas velocidades de temple muy elevadas para mantener la estructura de equilibrio a la temperatura de temple. La dificultad que presenta obtener estas grandes velocidades de temple, junto con la necesidad de realizar esta operación en vacío, debido a la pureza de nuestros materiales y a la gran reactividad del calcio, es lo que condujo a tomar esta medida. No obstante, se ha utilizado la observación metalográfica en las determinaciones de las fases de equilibrio a temperatura ambiente y, con la ayuda de la microsonda electrónica, para calcular su composición estequiométrica.

II.2.1 Análisis térmico

II.2.1.1. Equipo experimental

La puesta a punto de esta técnica ha requerido el proyecto y construcción de un horno apropiado. Para conseguir una radiación homogénea en todas direcciones se eligió un horno tubular vertical y para disminuir el "efecto chimenea" se obturó su parte inferior. Al re-

fractario y a la resistencia de calefacción se le rodeó de una cámara de refrigeración por agua, con el fin de reducir todo lo posible la inercia térmica y poder conseguir de este modo las velocidades de enfriamiento o calentamiento adecuadas para los ensayos.

La figura 5 muestra el esquema de montaje de la unidad de análisis térmico diferencial. La alimentación de la resistencia de calefacción se hace mediante tres artificios conectados entre sí. El primero es un Variac cuya finalidad consiste en proporcionar al horno la tensión adecuada, que puede ser mayor o menor según que se desee una velocidad de calentamiento rápida o lenta, o que la temperatura máxima sea alta o baja. La tensión que proporciona este Variac se fija de antemano en cada caso, basándose en ensayos previos. El segundo tipo es un regulador de temperatura que, en esencia, consiste en un relé o disyuntor que controla el paso de corriente entre el Variac y el horno, y que está mandado desde el tercer equipo, que es un programador de temperaturas. En este tercer equipo se puede programar la velocidad de calentamiento o enfriamiento entre 5°C/h y 500°C/h . Mediante un termopar situado en el horno, el programador "sabe" si la temperatura de éste es superior o inferior a la que corresponde en cada momento para la velocidad fijada. Si la temperatura es inferior a la que corresponde en ese instante, el programador envía un impulso al controlador, el cual cierra el circuito dejando pasar la corriente por la resistencia de calefacción. En caso contrario no envía ningún impulso, con lo que el horno se enfría. Al cabo de un cierto tiempo se repite la operación. De esta forma es posible conseguir velocidades de calentamiento o enfriamiento constantes. El programador permite predefinir ciclos de calentamiento-mantenimiento-enfriamiento que se repiten

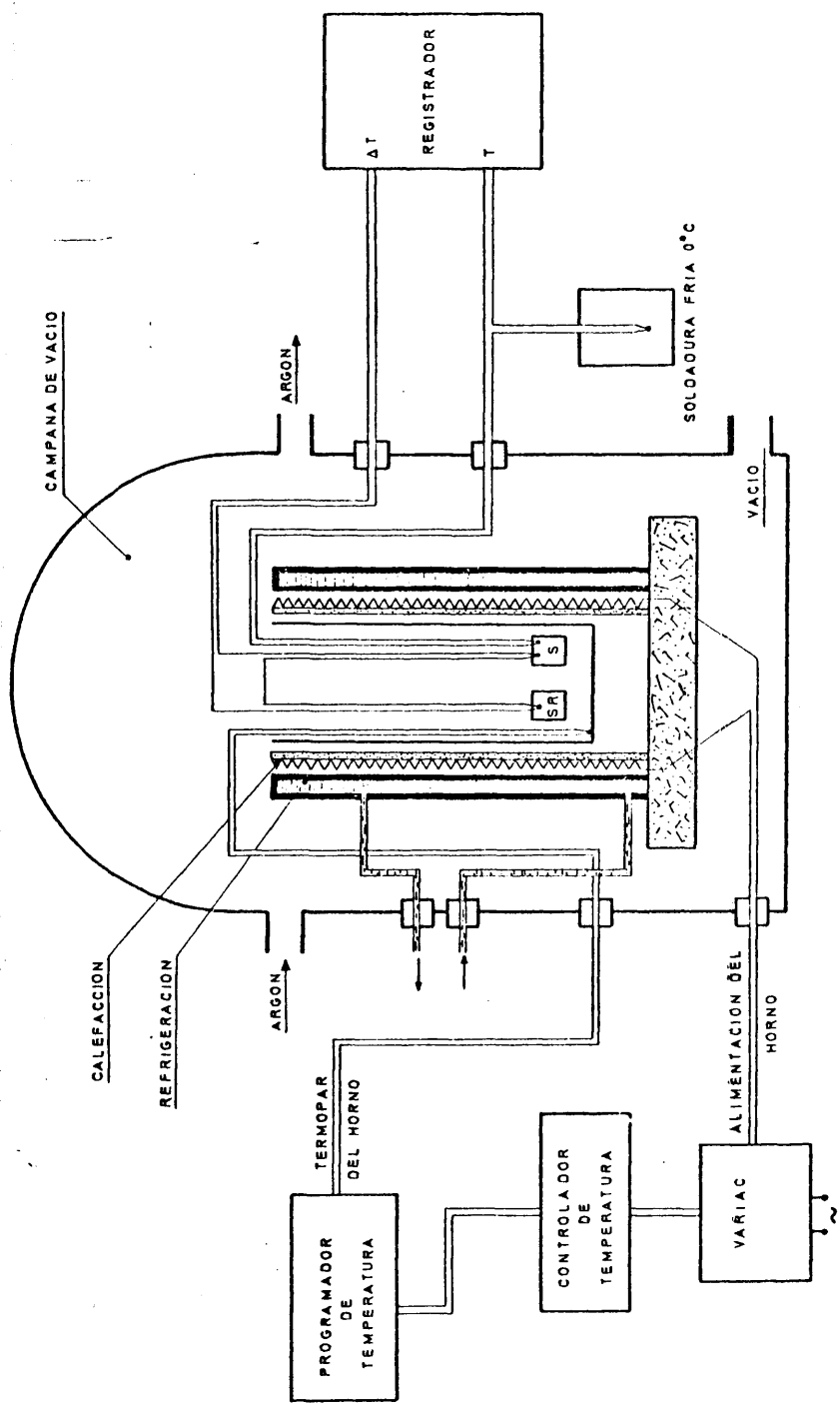


Fig. 5 - Unidad de análisis térmico diferencial

cuantas veces se desee.

Con el fin de que las variaciones térmicas en los ciclos de calentamiento y enfriamiento afecten por igual a la probeta problema y a la de referencia, se colocaron muy próximas y simétricamente respecto del eje del horno, dentro de una cápsula de cuarzo.

Los termopares utilizados han sido de níquel-níquel cromo de 0,2 mm de diámetro.

Las soldaduras del termopar diferencial, así como la soldadura caliente del directo, se introducían en el interior de las muestras con el fin de tener mayor sensibilidad en el registro de los accidentes térmicos, y sus señales eran recogidas en un registrador continuo de dos canales, que posee escalas desde 0,1 mV hasta 100 V en una longitud de escala de 25 cm.

El termopar que mide la temperatura de la probeta problema tiene la soldadura fría en un recipiente con mercurio introducido en una mezcla de agua y hielo a 0°C. La temperatura de esta mezcla se controla mediante un termómetro de mercurio.

El termopar del horno está colocado dentro de la cápsula de cuarzo y próximo a los crisoles.

Los crisoles empleados han sido de grafito de alta pureza y la cantidad de la muestra es de aproximadamente 5 g.

Por lo que se refiere al cuerpo de referencia, al comienzo de estos estudios se utilizó aluminio de 99% de pureza, pero más tarde se sustituyó por cobre exento de oxígeno, ya que este último tiene un calor específico más próximo al del plomo, lo que conduce a una mayor estabilidad de la línea de base.

II.2.1.2. Determinación de las temperaturas de transformación

Antes de comenzar los ensayos, se calibraron todos los termopares utilizando los puntos de fusión del estaño (232,0°C), del plomo (327,5°C) y del zinc (419,8°C) empleando materiales de 99,9999% de pureza para los dos primeros y de 99,99% para el último. Las determinaciones se hicieron dentro del mismo horno empleado para el análisis térmico. En todos los casos, al comenzar la fusión, la temperatura permanecía fija durante un cierto tiempo, en el cual la señal del termopar se hacía llegar a un potenciómetro obteniéndose así el calibrado de los termopares a cada temperatura. La temperatura de fusión hallada para los tres elementos coincidió con la tabulada salvo un error de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Del mismo modo, antes de cada medida se calibraban los dos canales del registrador y se ajustaba la velocidad de respuesta.

Todos los ensayos se realizaron en atmósfera inerte y a presión atmosférica. Para ello, una vez montadas las probetas y los termopares, se evacuaba la cámara que encierra todo el dispositivo hasta una presión de 10^{-2} Torr. A continuación se llenaba la cámara de argón, regulando el manómetro de la botella a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Así se produce una ligera sobrepresión en la cámara que permite mantener una corriente continua de argón sin más que abrir una llave de salida situada en un punto de la cámara opuesto a la entrada de gas. Se mantenía un caudal muy pequeño para evitar corrientes en la cámara.

El ensayo comprendía las siguientes etapas:

- 1.- Introducción de los termopares dentro de las muestras (problema y patrón) mediante unos pequeños taladros.

2.- Colocación de los crisoles en la cápsula y de ésta en el interior del horno.

3.- Evacuación de la cámara y establecimiento de la corriente continua de argon.

4.- Realización de los ciclos de calentamiento y enfriamiento de las muestras.

Los ciclos se realizaban entre 250°C y 450°C. Cuando se alcanzaban estas temperaturas, se mantenían durante media hora, con el fin de conseguir una buena homogeneización de la muestra. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron, según los casos, de 200°C/h y 100°C/h. Cuando las transformaciones no se pusieron de manifiesto con claridad, se emplearon velocidades de 50°C/h.

Las sensibilidades del registrador elegidas fueron de 0.08 mV/cm para el registro de la temperatura de la probeta problema y de 0,004 ó 0,008 mV/cm para el registro de las diferencias de temperatura.

Las temperaturas de transformación se han calculado sobre el registro gráfico, ya que el registrador estaba calibrado.

Para la determinación de los puntos de "solidus", debido a que los accidentes térmicos se ponían de manifiesto muy claramente tanto en la curva de temperatura como en la de diferencia de temperatura, se han utilizado en los ciclos velocidades de 200°C/h. Estos puntos se han determinado en el calentamiento, ya que los subenfriamientos que aparecían en las curvas de enfriamiento eran importantes y podían conducir a temperaturas erróneas.

Los puntos de "liquidus" han presentado más problemas en cuanto a su determinación, puesto que los accidentes térmicos en las curvas han sido muy suaves. Esto es debido a que la cantidad de calor

puesto en juego durante la transformación es muy pequeña, ya que las aleaciones estudiadas tienen un bajo contenido de aleantes y, por tanto, la fracción de volumen transformada en el comienzo de la solidificación también es muy pequeña. Estos puntos se determinaron durante el enfriamiento y las velocidades de los ciclos elegidas han sido de 50°C/h y 100°C/h.

II.2.2. Difracción de rayos-X. Método paramétrico

Puesto que el análisis térmico diferencial no ha sido lo suficiente sensible como para detectar las transformaciones en estado sólido, ha sido necesario recurrir a la técnica de difracción de rayos-X.

Anteriormente se ha comentado que existen dos métodos que permiten estudiar estas transformaciones. El método de desaparición de fases no ha podido utilizarse aquí, puesto que las concentraciones de calcio y estaño en las aleaciones con las que se trabaja son tan pequeñas que no ha sido posible detectar más máximos de difracción que los del propio plomo aunque, naturalmente, desplazados. Por tanto, se ha tenido que emplear el método paramétrico para la determinación de los límites de separación de regiones de diferentes fases en estado sólido del sistema Pb-Ca-Sn.

II.2.2.1. Equipo Experimental

El difractómetro empleado está equipado de goniómetro horizontal y provisto de cámara caliente.

El goniómetro empleado tiene un radio de 173 mm contados tanto desde el anticátodo a la muestra, como desde la muestra a la rendija receptora. El contador utilizado es del tipo proporcional. Además, del filtro destinado a hacer que la radiación sea monocromática, el

equipo dispone de un Discriminador de Altura de Impulsos, lo que permite mejorar la relación señal/ruido.

La cámara caliente es una cámara de vacío, refrigerada por agua, y dotada de ventanas de plástico. El portamuestras es una lámina de tantalio que, a su vez, hace el papel de elemento calefactor, ya que por ella se hace pasar una corriente eléctrica adecuada.

Puesto que las determinaciones se han realizado hasta temperaturas del orden de 300°C ha sido necesario acoplar un sistema de vacío a la cámara del difractor, con el fin de evitar la oxidación de la muestra.

II.2.2.2. Realización de las medidas

El procedimiento seguido ha sido el de elegir una serie de aleaciones Pb-Ca-Sn, alineadas según distintas direcciones, en el triángulo de composiciones, lo que permite determinar los límites de separación de las distintas regiones.

Antes de comenzar estos ensayos se ajustó el goniómetro y se equilibró la cámara mediante un buen alineamiento y determinación del cero. A continuación se hizo una comprobación de los máximos de difracción del silicio, que es el patrón utilizado en este caso, con el fin de ver las desviaciones de los valores reales respecto de los teóricos y aplicar posteriormente las correcciones. La desviación no fue en ningún caso superior a 0,01° de 2θ .

Una vez realizadas estas operaciones se procedió del siguiente modo: Las aleaciones eran reducidas a virutas de tamaño adecuado y regular, que se fijaban al portamuestras con un adhesivo. Una vez seco el adhesivo se cerraba la cámara y se evacuaba hasta una presión de 10^{-5} Torr y se comenzaba el calentamiento. Una vez alcanzada la tem-

peratura requerida en el ensayo, se mantenía constante durante un tiempo prefijado de antemano, con el fin de que la aleación alcanzara el estado de equilibrio. Transcurrido este tiempo, se comenzaba a determinar los ángulos para los cuales había máximo de difracción.

En un principio, la determinación del ángulo de Bragg se realizó partiendo del estudio de los máximos de difracción sobre el registro continuo, pero los valores obtenidos no eran suficientemente precisos. El problema reside en que el calcio y el estaño reducen muy poco el parámetro de red del plomo en el intervalo de concentraciones estudiado.

Las Tablas III y IV, tomadas de Tyzack y Raynor (39) y de Falkenhagen y Hofmann (40) muestran la disminución del parámetro de red del plomo al aumentar el contenido de estaño o de calcio que, como puede apreciarse es muy pequeño. Por ello, fue necesario recurrir a métodos más precisos.

TABLA III

Pb-Sn

% Sn	a en Å
0	4,9501
0,575	4,9485
1,156	4,9470
1,740	4,9455
2,330	4,9435
2,927	4,9425

TABLA IV

Pb-Ca

% Ca	a en Å
0	4,9501
0,0874	4,9492
0,1264	4,9490
0,1852	4,9486

A causa de que el equipo no dispone de un dispositivo automático de barrido por escalones se procedió como sigue. Se fijaba el goniómetro en una posición próxima a la del ángulo de difracción estimado, y se medía el número de cuentas o impulsos recibidos por el contador durante un tiempo predeterminado, en general de veinte segundos. A continuación, se desplazaba el goniómetro hacia ángulos crecientes en $0,01^\circ$ de 2θ y se operaba de igual forma. Esta operación se repetía cuantas veces fuera necesaria hasta determinar numéricamente el ángulo al que correspondía el máximo de intensidad. Cuando las temperaturas de la muestra eran muy altas, 250°C ó 300°C , la medida tuvo que hacerse durante tiempos de hasta cien segundos para que el máximo quedara bien definido.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Se eligió un anticátodo de hierro porque su radiación característica, $\lambda_{\alpha_1} = 1,93597 \text{ Å}$, da lugar, en el caso del plomo, a ángulos de difracción cercanos al valor óptimo de 90° que son los más favorables para la determinación del parámetro de red.

La radiación K_{β} se eliminó colocando un filtro de manganeso entre la muestra y el detector como es práctica habitual.

Se han utilizado las siguientes rendijas:

- Rendija de divergencia de 1°
- Rendija receptora de 0,2 mm
- Rendija de dispersión de 1°

Las temperaturas a las que se han realizado las determinaciones han sido de 300°C , 250°C , 200°C , 150°C , 100°C , 50°C y 25°C y los tiempos de mantenimiento a cada temperatura han sido de dos horas en todos los casos salvo de tres horas a 50°C y de un día completo a 25°C .

Los planos que se han estudiado son el (331), (420) y (422) puesto que son los que conducen a valores más altos del ángulo de Bragg.

Una vez determinados los máximos de difracción, se obtenía el valor del parámetro de red para cada plano, de acuerdo con la expresión bien conocida:

$$a = \frac{\lambda_{\alpha_1} / 2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\text{sen}\theta}$$

Los valores del numerador están tabulados por W. Parrish, B.W. Irwin y M.G. Ekstein (41).

Los valores de los parámetros de red obtenidos se llevaron a una gráfica cuyas ordenadas son los parámetros de red y cuyas abscisas son los valores de la función $\cos^2\theta/\text{sen}\theta$. Con los puntos obtenidos para los diversos ángulos se trazó una recta ajustada por mínimos cuadrados, que al cortar al eje de ordenadas da el valor del parámetro extrapolado a 90° . Así se obtenía un valor del parámetro para cada alea

ción y para cada temperatura.

Una vez estudiada cada serie de aleaciones, se representaban los valores del parámetro de red frente a la composición, para cada temperatura, obteniendo de este modo curvas que ponían de manifiesto la existencia o no de límites de separación de fases.

Se ha elegido como función de extrapolación $\cos^2\theta/\sin\theta$, en lugar de $\cos^2\theta$ ya que como el plomo tiene un coeficiente de absorción lineal muy alto, $4864,8 \text{ cm}^{-1}$ (42), el error por transparencia se puede considerar despreciable y, por lo tanto, los errores que hay que eliminar por extrapolación son los de probeta plana y de desplazamiento de la muestra ya que el error de divergencia axial se minimiza con el empleo de rendijas adecuadas entre la fuente y la muestra y entre ésta y el contador, y los errores debidos a los factores de dispersión Lorentz y polarización son muy pequeños y prácticamente no afectan a la posición del máximo de difracción si se calcula mediante medidas de intensidad por escalones.

Procediendo de esta manera para cada serie de aleaciones elegida se han podido representar los límites de separación de fases de las distintas secciones isotérmicas del sistema Pb-Ca-Sn.

II.3. ESTUDIOS DE ENVEJECIMIENTO DE LAS ALEACIONES Pb-Ca-Sn

Una decisión difícil de tomar ha sido elegir el tratamiento de partida que se debía dar a las aleaciones Pb-Ca-Sn para realizar estos estudios. A continuación, únicamente solo se comentará cuál ha sido éste y más tarde, en el Capítulo III será objeto de su discusión.

II.3.1. Tratamientos

Puesto que tanto la determinación del diagrama de fases como el estudio de los fenómenos de precipitación en estas aleaciones se han hecho simultáneamente, no ha sido posible conocer de antemano la temperatura para la cual exista una solubilización total. De cualquier manera, es lógico pensar que cuanto más alta sea la temperatura, más solubilizados estarán los aleantes, siempre que se tenga cuidado de no producir una fusión parcial de la aleación.

A la vista de algunos datos dados por Michaud (23), Myers (12) y Borchers (35) se ha elegido la temperatura de 300°C.

Las placas de Pb-Ca-Sn, que se obtenían por fusión y colada, eran sometidas a un tratamiento de homogeneización y solubilización a 300°C durante una hora, y posteriormente se templaban en una mezcla de agua y hielo a 0°C. Seguidamente se laminaban a temperatura ambiente un 80%, obteniéndose láminas de 1 mm de espesor. Los estudios de envejecimiento se iniciaban en este momento en unos casos, mientras que en otros se volvía solubilizar y templar. Este último tratamiento solo se ha dado a tres aleaciones, con el fin de hacer un estudio comparativo y ver como varían los fenómenos de precipitación respecto a los del material deformado en frío. La temperatura de envejecimiento ha sido en todos los casos de $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Los fenómenos de envejecimiento se han seguido mediante medidas de resistencia eléctrica, microdureza, ensayos de tracción y microscopía óptica y electrónica.

Las probetas, para cada uno de los ensayos, se han obtenido a partir de las placas laminadas, cortándolas a los tamaños adecuados.

II.3.2. Medidas de resistencia eléctrica

Esta técnica es muy apropiada para el estudio de los fenómenos de precipitación ya que, por ser un ensayo no destructivo, permite realizar muchas medidas en una misma probeta. Además, estas medidas reflejan el comportamiento del conjunto de la probeta y no de una zona muy localizada de la misma.

Preparación de las muestras

Las probetas utilizadas en estos ensayos son tiras cortadas de las láminas, de sección rectangular de 3 x 1 mm y de una longitud de aproximadamente 150 mm.

Realización de las medidas

Estas medidas se han llevado a cabo en un doble puente Kelvin-Thomson, que permite en cada momento la compensación de las resistencias debidas a los contactos y a los cables de medida, mantenido en una cámara termostaticada a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Las probetas se montaban en unos bastidores de plástico que tienen capacidad para doce probetas y los contactos se mantienen fijos durante todo el envejecimiento. Los contactos de tensión se fijan por presión de los mismos cables de medida, y los contactos de corriente se sueldan con estaño, a distancia suficiente de los de tensión con el fin de que la temperatura a que tiene lugar la soldadura no afecte a la aleación. Puesto que los contactos de tensión en las probetas se mantienen fijos durante el tiempo en que se estudia el envejecimiento, no es necesario que las muestras tengan unas dimensiones exactas, ya que el parámetro que se estudia es la variación relativa de la resistencia R/R_0 con el transcurso del tiempo.

II.3.4. Ensayos de microdureza

Debido a la alta pureza de los materiales con los que se ha trabajado y su consiguiente elevado costo, así como a la gran cantidad de aleaciones que se han tenido que preparar, ha sido necesario recurrir a medidas que no requieran mucha cantidad de material. Por ello se ha empleado la microdureza en lugar de la dureza. Estos ensayos presentan el inconveniente de dar mayor dispersión en las medidas que en el caso de la dureza, puesto que no es lo mismo la resistencia que opone la partícula de precipitado al penetrador, que la que opone el resto de la matriz. De cualquier manera es un ensayo que permite seguir adecuadamente el fenómeno de precipitación.

Preparación de muestras

Las probetas empleadas en estos ensayos, han sido láminas de aproximadamente 50 x 20 x 1 mm que eran pulidas químicamente antes de comenzar los ensayos.

Realización de medidas

Estas medidas se han realizado con un microdurómetro tipo Vickers. La carga aplicada ha sido de 20 g durante cinco segundos.

El procedimiento seguido ha sido realizar cinco impresiones y una vez rechazadas las de huella máxima y mínima se calculaba la media de las tres restantes.

II.3.5. Ensayos de tracción

Puesto que éste es el único ensayo en que la probeta solo se puede utilizar una vez, y debido a las razones que se han dado de no disponer de mucha cantidad de material, estos ensayos se han realizado bastante espaciados unos de otros. Con el fin de comprobar la re-

producibilidad de las medidas, cada ensayo se ha realizado por duplicado.

Preparación de las probetas

Puesto que para el plomo no existen probetas de tracción normalizadas, se eligieron probetas planas no proporcionales del tipo frecuentemente empleado en otros metales no férricos de red cúbica centrada en las caras. Pero, dada la escasez de material, todas las medidas de las probetas se redujeron a la mitad. La distancia entre puntos era de 40 mm, la anchura de 6 mm y el espesor de 1 mm. La longitud total de la probeta era de 80 mm. Para la preparación de las probetas se recurrió al empleo de una plantilla. La lámina de plomo se ponía entre las dos piezas de la plantilla, cuya parte interior está cuidadosamente pulida. El sobrante de plomo se eliminaba con una cuchilla bien afilada.

Realización de los ensayos

Estos ensayos se han llevado a cabo con una máquina Instron provista de extensómetro. La velocidad de desplazamiento de la mordaza móvil en todos los casos ha sido de 2 mm/min, lo que conduce a una velocidad de deformación de $8,3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. El extensómetro utilizado posee una distancia inicial entre cuchillas de 25 mm y puede medir un alargamiento máximo del 50%.

Los datos que se recogían de la curva tensión-deformación eran los de tensión máxima y límite elástico convencional del 0,05%. No se han utilizado los valores del alargamiento puesto que el plomo y concretamente las aleaciones Pb-Ca-Sn son materiales muy dúctiles y una vez que alcanzan la tensión máxima pueden presentar una, dos o más estricciones, con lo que se falsea el verdadero valor del alarga

miento y no aporta ningún dato más al fenómeno que se está aquí estudiando.

Los ensayos se han realizado en todos los casos para tiempos de envejecimiento de una hora, un día, una semana, dos semanas, cuatro semanas, ocho semanas y doce semanas.

II.3.6. Metalografía

La preparación metalográfica de las aleaciones Pb-Ca-Sn es una operación bastante laboriosa, por lo cual el seguimiento del envejecimiento mediante esta técnica se realizaba para intervalos de tiempo más largos que con otras técnicas.

Para seguir el envejecimiento de las aleaciones Pb-Ca-Sn se ha recurrido a la microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y de transmisión sobre réplicas. Esta última técnica se empleó a causa de que las partículas de precipitado a las que se cree responsables del endurecimiento, son tan pequeñas que no era posible observarlas con el microscopio de barrido. También se ha utilizado la microsonda electrónica para comprobar si los aleantes estaban homogéneamente distribuidos o no y, en los casos en que se ha podido, para determinar la composición estequiométrica de las partículas de precipitado.

La preparación de muestras delgadas de aleaciones base plomo para su observación en el microscopio de transmisión, requiere el empleo de una cámara de ataque por bombardeo iónico así como microscopios de potencial acelerador superior a 100 KV. En este trabajo, la microscopía de transmisión es únicamente una técnica auxiliar; al no disponer de los equipos citados se ha considerado suficiente el empleo de réplicas, que por otra parte suministran una buena información.

Preparación de las muestras

Las muestras para metalografía, que se han utilizado tanto para la microscopía óptica y electrónica de barrido como para la obtención de réplicas para microscopía electrónica de transmisión, son láminas de 1 mm de espesor que se montan en resina sintética.

Para la preparación de la superficie se procedía del siguiente modo: En primer lugar, las probetas se montaban en un microtomo y mediante sucesivas pasadas se iban eliminando capas de espesor decreciente desde 30 μm hasta 1 μm . En ese momento se procedía a su pulido con paño de billar y alúmina. Una vez que la superficie estaba brillante, las probetas se atacaban químicamente.

Durante este estudio se han ensayado los diferentes reactivos que a continuación se enumeran:

A	10 g Molibdato amónico	B	55 ml Agua oxigenada
	25 g Acido cítrico		45 ml Acido acético
	1ml Acido nítrico		1 ml Acido nítrico
	100 ml Agua		
C	50 ml Acido acético	D	10 ml Agua oxigenada
	25 ml Agua oxigenada		20 ml Acido acético
			40 ml Glicerina
E	10 ml Acido nítrico		
	40 ml Agua destilada		

Los reactivos A y B han sido utilizados por Lund, Tiesenhau-
sen y Tromans (43) y el reactivo C por diversos autores (44) en elea-

ciones Pb-Sb. Los reactivos D y E han sido empleados en aleaciones Pb-Ca y Pb-Ca-Sn por Young (45) y Allen (46).

Los mejores resultados se han obtenido con los reactivos D y E. El reactivo D es de pulido y produce una superficie brillante en la probeta. El reactivo E es de ataque. La probeta se introduce en el reactivo E durante un tiempo de de dos a ocho segundos y, posteriormente, en el reactivo D hasta obtener una superficie brillante. Luego se vuelve a introducir en el E durante dos segundos.

Preparación de réplicas

El procedimiento seguido es el que se conoce generalmente como método de réplicas de dos etapas (47), para producir réplicas de gran calidad. En la primera etapa se emplea un material plástico (Triacetil-celulosa) que se deposita sobre la superficie de la probeta después de haberla goteado con acetato de metilo. Cuando la lámina se ha secado, se despega de la superficie de la muestra y se coloca entre dos portaobjetos y se mantiene en una estufa a 80°C durante media hora, con el fin de que permanezca plana. A continuación se fija la lámina de plástico sobre uno de los portaobjetos con cinta adhesiva y se sombrea con cromo, según un ángulo de 45°, depositando más tarde carbono en dirección perpendicular a la lámina. Tanto el sombreado como el depósito de la película de carbono se realizan por evaporación en vacío. Con la punta de una aguja fina, se corta la parte central de la réplica y se marcan direcciones verticales y horizontales. Se deposita sobre un portaobjetos con la parte sombreada hacia él y se sujeta con parafina fundida. Después se introduce en un recipiente que contiene acetato de metilo para disolver la lámina plástica. Cuando se ha conseguido esto, se vuelve a introducir en este disolvente a 50°C

para eliminar la parafina. Cuando la réplica flota en el disolvente se recogen los trozos con la ayuda de una rejilla de cobre, haciéndola pasar sucesivamente por varios recipientes que contienen las siguientes mezclas:

- | | | | |
|------------|----------------|----------------|---------|
| a) Acetona | b) 60% Acetona | c) 20% Acetona | d) Agua |
| | 40% Agua | 80% Agua | |

Observación metalográfica de las muestras

Para la metalografía óptica se dispuso de un microscopio Reichter, en el que también se realizaban los ensayos de microdureza. Para la microscopía electrónica de barrido se ha empleado un microscopio JEOL JSM-50A provisto de dos espectrómetros que permiten realizar microanálisis por el método dispersivo de longitudes de onda.

La preparación metalográfica para ambas técnicas es sensiblemente la misma, aunque en ocasiones se ha tratado de mejorar la señal de electrones secundarios, en el caso del microscopio electrónico de barrido, mediante la evaporación en vacío de oro sobre la muestra, siempre que durante el mismo exámen no se llevase a cabo microanálisis.

Para la realización de este último, que como se verá se ha aplicado a la identificación de precipitados en algunas ocasiones y en otras a la identificación de las fases de equilibrio, se procedía en cada caso a la localización del pico correspondiente a cada elemento que se quería estudiar, utilizando para la realización de las medidas como patrón los elementos puros plomo y estaño. Dado que no es posible utilizar el calcio puro como patrón se calculó su valor por referencia al contenido de este elemento en la aleación.

Una vez fijado el pico se determina la relación de intensidad; mues-

tra/patrón del cociente

$$K_A = \frac{I_M^A - f_M^A}{I_A^A - f_A^A}$$

en el que I_M^A = Intensidad de la línea correspondiente al elemento A en la muestra.

I_A^A = Intensidad de la línea correspondiente al elemento A en A puro.

f_M^A = Ruido de fondo de la línea de A en la muestra.

f_A^A = Ruido de fondo de la línea de A en A puro.

Para el paso de la relación de intensidades a concentraciones se ha intentado emplear la fórmula de corrección de Tong (48); debido a la dispersión de medidas hallada y que tiene su origen como se indicará, en el tamaño comparable de haz y partícula analizada, la aplicación del método de corrección citado, acerca en algunos casos las composiciones corregidas a las concentraciones que se atribuyen a las distintas fases, pero en otros las aleja considerablemente. La asignación de las composiciones, por lo tanto, no se debe tomar como el resultado de un análisis químico sino más bien como una estimación en base a las composiciones estequiométricas conocidas, valores máximos y mínimos posibles para las relaciones de intensidades sin corregir y criterios de presencia o no de un determinado elemento según la relación de intensidades fase/matriz o fase/patrón.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Pb-Ca-Sn

Antes de comenzar el estudio de este sistema se comprobó, mediante técnicas de análisis térmico, el sistema binario Pb-Ca, puesto que había ciertas dudas sobre si era del tipo eutéctico o peritético. Estos estudios confirmaron los realizados por Schumacher y Bouton (7) y Lange y Beyer (14). Se trata, por tanto, de un peritético con su transformación invariante a 328,5°C, tal como se muestra en la Tabla V.

Dado que los fenómenos de precipitación, que también son objeto de este estudio, están relacionados directamente con la región del diagrama correspondiente al estado sólido, es a éste al que se le ha dedicado interés preferente. Respecto al estado líquido, se han determinado las superficies de "solidus" y "liquidus". Entre ambas, a veces, se detectaron puntos de transformación, pero no se han utilizado puesto que eran escasos y no era éste el objeto de la investigación. Es un tema que queda abierto para el futuro.

La determinación del diagrama presenta dos aspectos diferentes, como ya se ha hecho notar, desde el punto de vista de las técnicas empleadas en su estudio. Las superficies de "solidus" y de "liquidus" se han determinado mediante análisis térmico diferencial, mientras que las superficies de separación de las distintas regiones del

diagrama en estado sólido, se han estudiado mediante la determinación de parámetros de red, valiéndose de la difracción de rayos-X.

III.1.1 Superficies de "solidus" y de "liquidus"

Por los métodos de análisis anteriormente indicados, se han obtenido las temperaturas de "solidus" y de "liquidus" de todas las aleaciones preparadas. Tales resultados se presentan en la Tabla V.

TABLA V

TEMPERATURAS DE SOLIDUS Y DE LIQUIDUS DE LAS ALEACIONES Pb-Sn, Pb-Ca y Pb-Ca-Sn.

COMPOSICION REAL		TEMPERATURA (°C)	
% Ca	% Sn	SOLIDUS	LIQUIDUS
0	1,0	321,8	326
0	2,30	316,8	321
0	3,20	307,8	318
0,04	0,25	327,2	
0,055	0,45	326,8	
0,04	0,85	325,8	
0,035	1,65	323	
0,038	2,10	321,9	
0,04	2,7	319,8	
0,042	3,0	318,8	
0,075	0,33	327,5	
0,082	0,49	327,5	

COMPOSICION REAL		TEMPERATURA (°C)	
% Ca	% Sn	SOLIDUS	LIQUIDUS
0,09	1,0	325,8	
0,08	1,80	323,8	
0,078	2,0	323,2	
0,08	2,80	320,8	
0,082	3,0	319,8	
0,10	0	328,5	339
0,11	0,33	328,5	341
0,11	0,51	327,5	340
0,10	1,10	325,8	337
0,10	1,60	323,8	337
0,12	2,0	323,2	339
0,125	2,51	320,8	339
0,11	3,20	319,8	336
0,16	0,24	328,5	360
0,16	0,40	327,5	364
0,16	1,0	325,8	359
0,16	1,80	323,8	360
0,15	2,0	323,2	357
0,18	2,70	320,8	364
0,16	3,0	319,8	364
0,17	0	328,5	368
0,195	0	328,5	375
0,20	0,25	328,5	379
0,25	0,50	327,2	382

COMPOSICION REAL		TEMPERATURA (°C)	
% Ca	% Sn	SOLIDUS	LIQUIDUS
0,19	1,20	325,2	378
0,20	1,55	323,8	381
0,20	2,30	322,8	382
0,20	2,70	320,8	383
0,195	3,0	319,8	385

La representación gráfica de los resultados de la Tabla V ofrecía algunas dificultades de orden práctico, ya que las aleaciones preparadas no coincidían en algunos casos con la composición nominal. Para conocer las temperaturas de las aleaciones de concentraciones nominales, solo a efectos de representación gráfica, se empleó un sencillo cálculo matemático basado en suponer que, conocidas las coordenadas (%Ca, %Sn, T_s o T_l) de tres puntos de concentraciones próximas a una dada, la temperatura de "solidus" o de "liquidus" de esta concentración se encuentra en el plano definido por estos tres puntos. Mientras que la superficie de "solidus" o de "liquidus" no tenga una gran curvatura en las proximidades del punto a determinar, el error que se comete no es grande. En la figura 6 se presentan las temperaturas de "solidus". Los valores obtenidos experimentalmente aparecen como círculos y los calculados como puntos. Al lado de cada uno de ellos aparece la correspondiente temperatura, prescindiendo de la centena que para todas ellas es el 3. Además se han dibujado las líneas isotermas de grado en grado. El trazado de estas líneas induce a pensar que hay ciertas imprecisiones en las determinaciones. Debe recordarse que

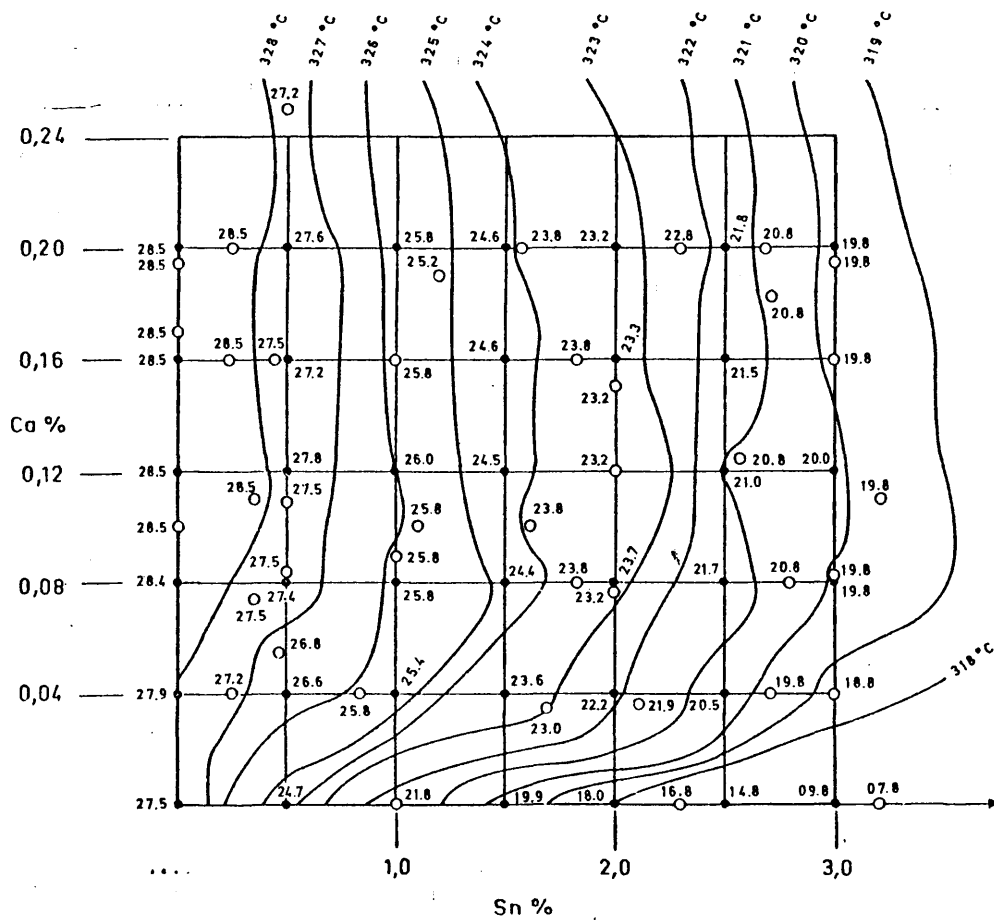


Fig. 6 - Isothermas de la superficie de solidus.

○ - Valores experimentales

● - " " calculados

el error de los termopares era de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. A este error hay que añadir el de lectura del registro gráfico que, como se deduce de la sensibilidad elegida ($0,08 \text{ mV/cm}$), es de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ para papel milimetrado. Por lo tanto el error total en la determinación de las temperaturas ha sido de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Por ello la representación gráfica podía haberse realizado con bandas y no con líneas, pero hubiese resultado probablemente confusa.

En el caso de los puntos de "liquidus" los accidentes térmicos han sido más suaves, por lo que la determinación del comienzo de la transformación es más difícil. Esto ha conducido a un error suplementario estimado en $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. En total, se estima el error en $\pm 0,8^{\circ}\text{C}$. En este mismo caso, otra posible fuente de error sería la existencia de fenómenos de segregación vertical, fenómenos que han aparecido en sistemas de aleaciones similares al que se está estudiando (49) y que son debidos a la gran diferencia de densidades de las fases. Si existiera segregación de calcio, a causa de su diferente densidad podría flotar. Si la zona donde está situado el termopar corresponde a una zona más pura es posible que las temperaturas obtenidas sean menores que las reales. En caso contrario se obtendrán temperaturas superiores. En cualquier caso se han estudiado estos fenómenos mediante microscopía óptica y microsonda electrónica no habiéndose encontrado indicios importantes de su existencia.

Como precaución suplementaria para minimizar el posible error debido a segregación, la soldadura caliente del termopar se ha situado ligeramente por debajo de la superficie del caldo, entre las posibles zonas rica en plomo y rica en calcio.

En las figuras 7 y 8 aparecen las superficies de "solidus" y

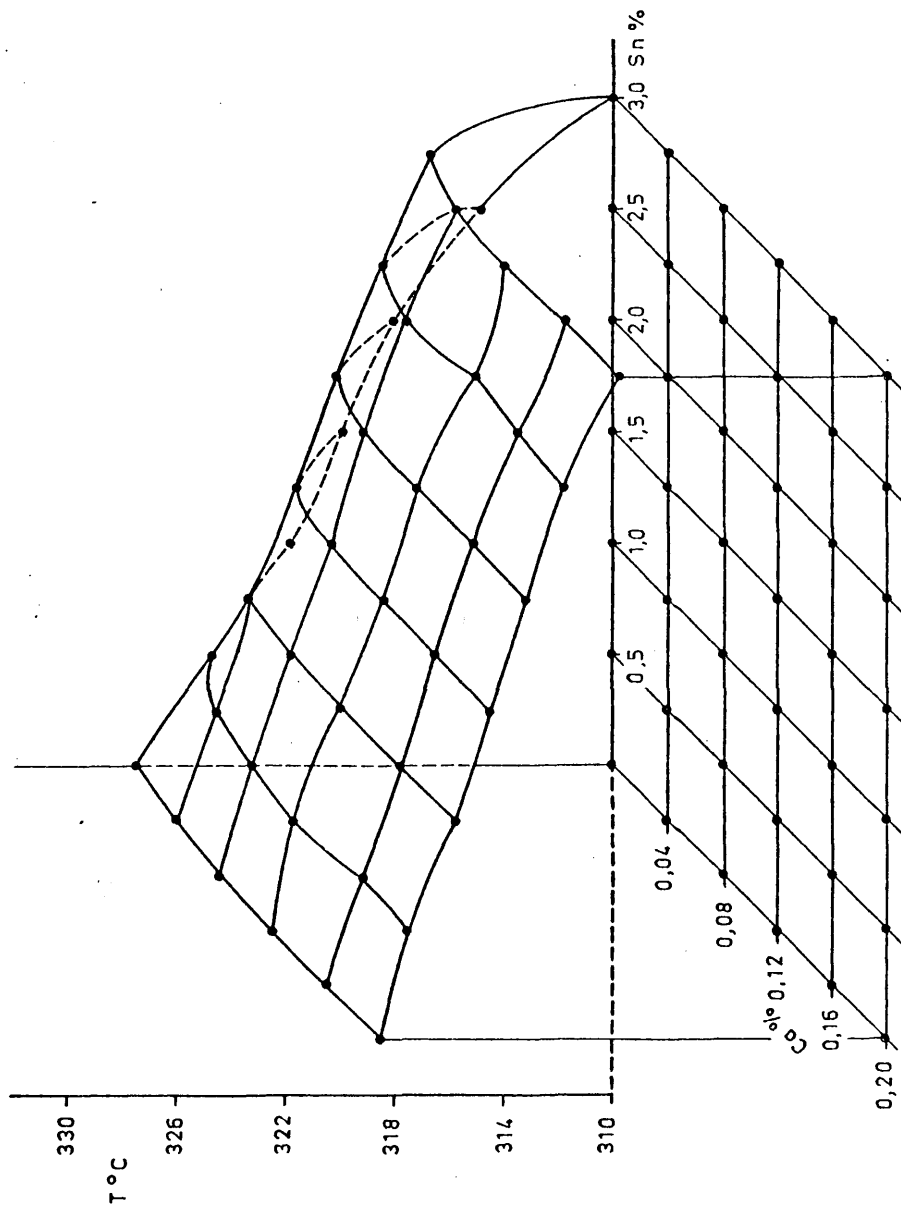


Fig. 7 - Superficie de solidus en el sistema Pb - Ca - Sn

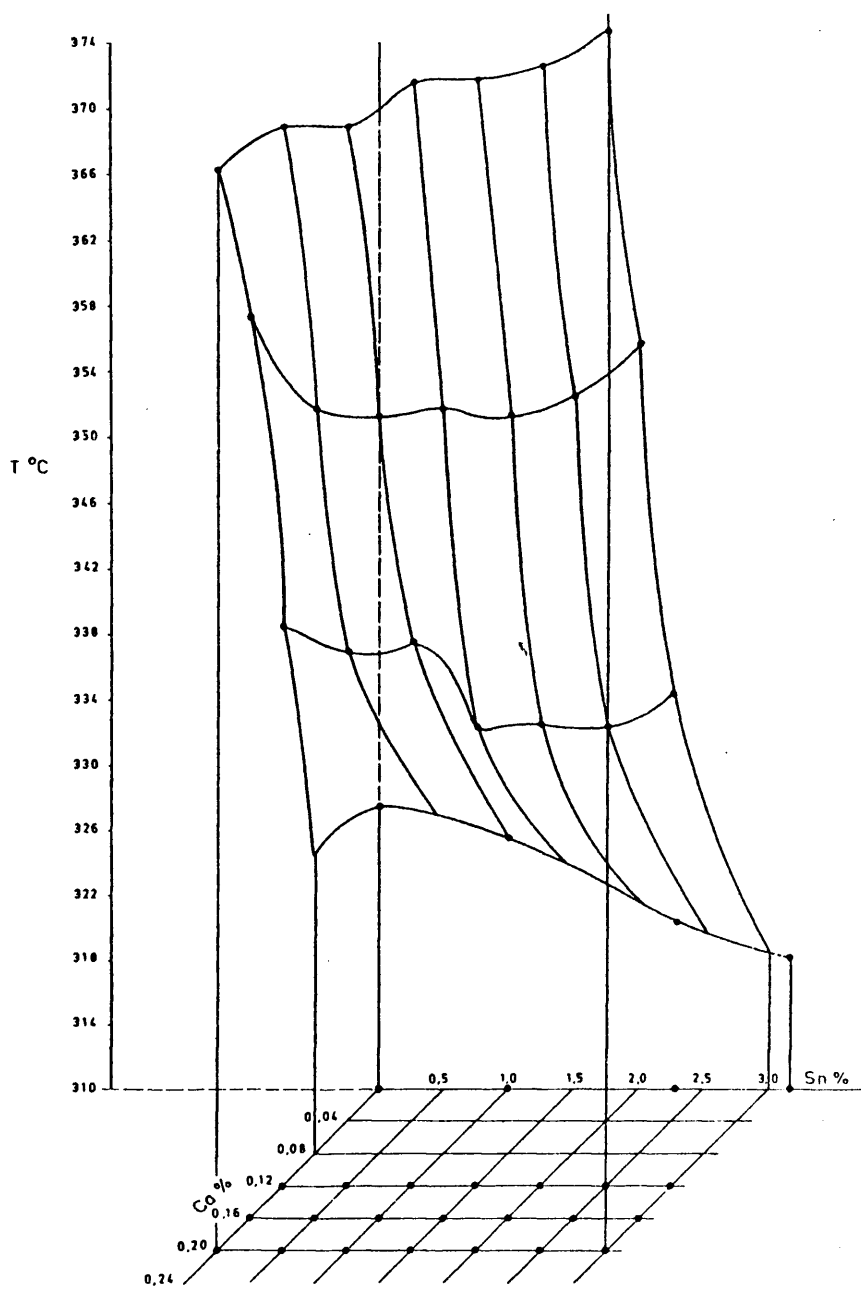


Fig 8- Superficie de liquidus en el sistema Pb-Ca-Sn

de "liquidus. La representación se ha hecho con las composiciones nominales de las aleaciones y los valores de las temperaturas calculados tal y como se ha descrito anteriormente.

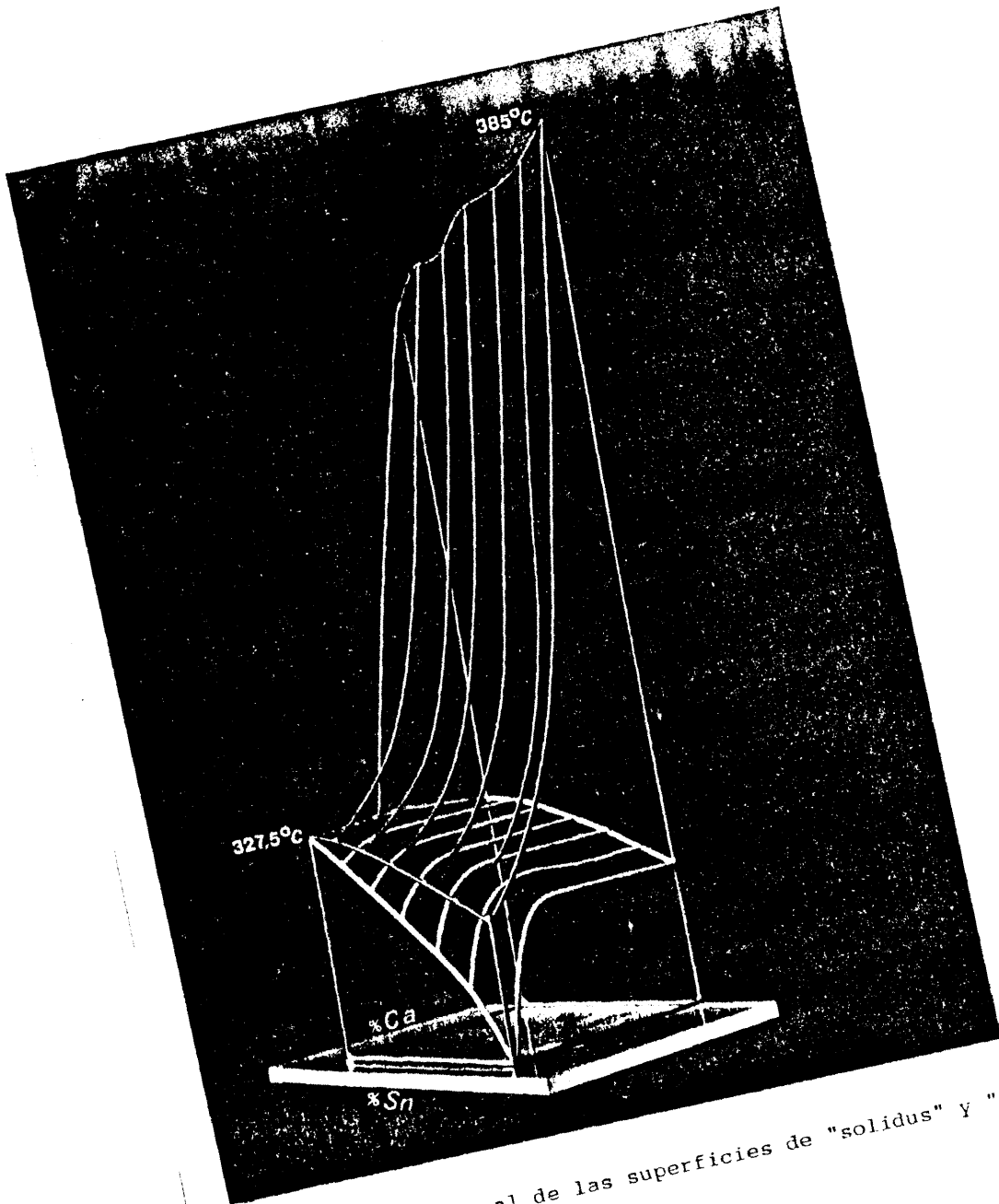
En lo que se refiere a la superficie de "solidus" de la figura 7, se observa que para concentraciones de calcio crecientes, la temperatura aumenta hasta el 0.08%Ca; a partir de esta concentración las temperaturas permanecen constantes. Por el contrario, las concentraciones crecientes de estaño rebajan sensiblemente la temperatura de solidus.

Respecto de la superficie de "liquidus", tal como puede observarse en la figura 8, los contenidos crecientes de calcio a partir del 0,10% elevan sensiblemente esta temperatura, mientras que las adiciones de estaño no parecen tener una influencia apreciable.

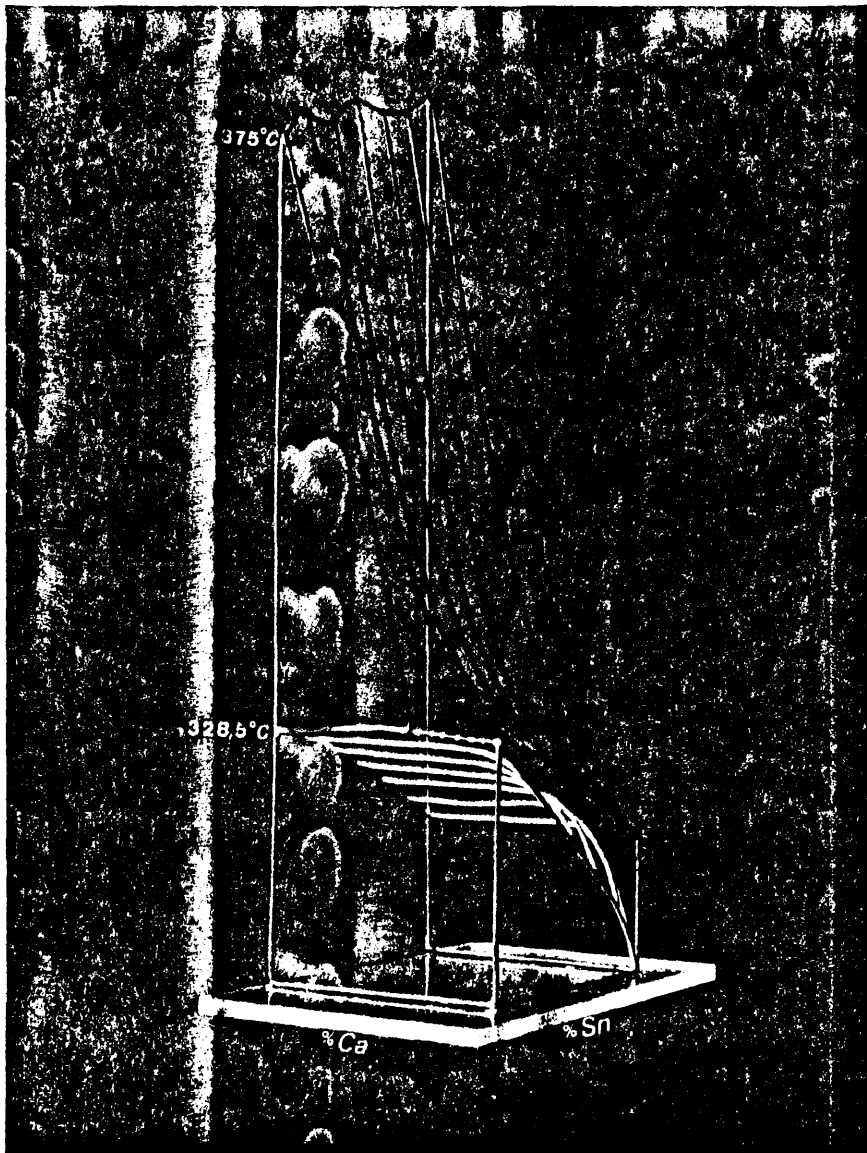
Una posible explicación de estos comportamientos sería que las primeras fases que solidifican, para un líquido con contenidos superiores al 0,10%Ca, son compuestos de calcio, los cuales parecen elevar notablemente el punto de fusión, como se desprende del diagrama Pb-Ca de la figura 2. Por el contrario, del diagrama binario Pb-Sn (fig.3) que es del tipo eutéctico y muestra una gran solubilidad de estaño en plomo, podría suponerse que el estaño rebaja el punto de "solidus" de estas aleaciones al igual que en el caso binario.

Para las aleaciones con contenidos de calcio inferiores al 0,10% no se ha podido determinar las temperaturas de "liquidus" a causa de su gran proximidad con las de "solidus".

Las láminas I y II son fotografías de un modelo tridimensional construido para tener una mejor visión de las superficies de "solidus" y de "liquidus".



Modelo tridimensional de las superficies de "solidus" y "liquidus".



Modelo tridimensional de las superficies de "solidus" y "liquidus".

III.1.2 Superficies de separación de las distintas regiones en estado sólido

Con el fin de establecer los límites de separación de fases en estado sólido se ha recurrido al estudio de secciones isotérmicas mediante la técnica de difracción de rayos-X. Para ello se han determinado los parámetros de red de diversas aleaciones situadas en líneas rectas en la representación gráfica de concentraciones. Tales líneas, que son seis y se denominan con letras desde la A hasta la F, aparecen representadas en trazo fino en la figura 9. Las composiciones de las aleaciones que constituyen tales líneas se presentan a continuación. Cada aleación se designa por un número, sea cual sea la línea o líneas, en que está situada, con objeto de facilitar la discusión.

LINEA A

Punto	2	4	9	14	20
% Ca	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
% Sn	0,24	0,40	1,0	1,80	3,0

LINEA B

Punto	3	6	10	12	21
% Ca	0,11	0,11	0,10	0,10	0,11
% Sn	0,33	0,51	1,10	1,60	3,20

LINEA C

Punto	0	1	5	9	11
% Ca	0	0,04	0,082	0,16	0,19
% Sn	0	0,25	0,49	1,0	1,20

LINEA D

Punto	0	8	10	14	16
% Ca	0	0,09	0,10	0,16	0,20
% Sn	0	1,0	1,10	1,80	2,30

LINEA E

Punto	7	12	15	18	19
% Ca	0,04	0,10	0,12	0,18	0,195
% Sn	0,85	1,60	2,0	2,70	3,0

LINEA F

Punto	0	7	13,5	17	20
% Ca	0	0,04	0,08	0,125	0,16
% Sn	0	0,85	1,80	2,51	3,0

Debe hacerse notar que las concentraciones se han representado en un gráfico ortogonal, en lugar de emplear un triángulo equilátero, como es práctica habitual en los diagramas ternarios. Ello se debe a que la concentración de estaño llega hasta el 3%, mientras que la del calcio no pasa de 0,20%, lo que obliga a utilizar escalas distintas para cada elemento, so pena de que las gráficas tengan el eje de abscisas quince veces más largo que el de ordenadas, lo que haría confusa la representación. En estas condiciones ha parecido más práctica la representación ortogonal, lo que es muy frecuente cuando se representa una esquina de un diagrama ternario. Las líneas antes mencionadas son rectas tanto en un tipo de representación como en otro.

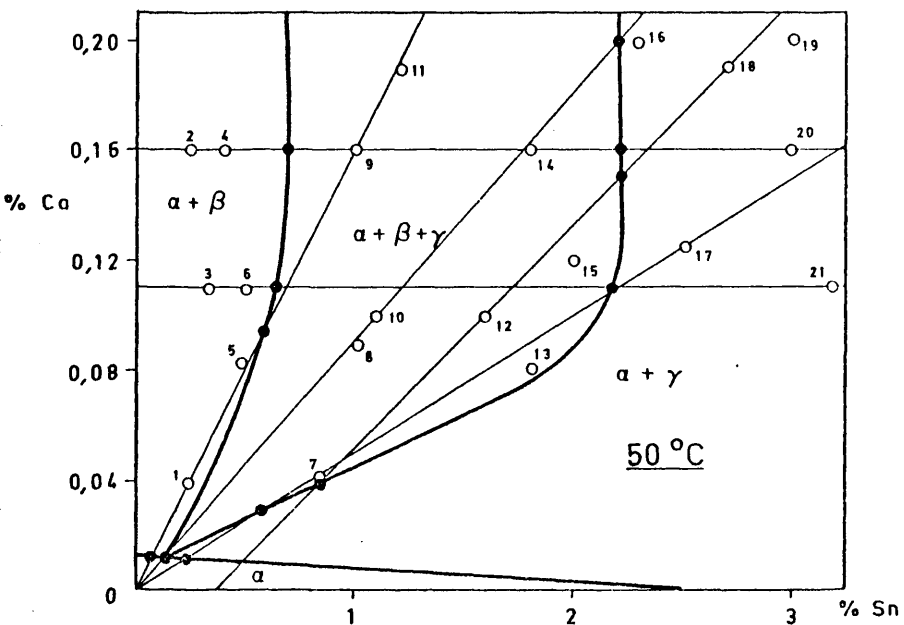
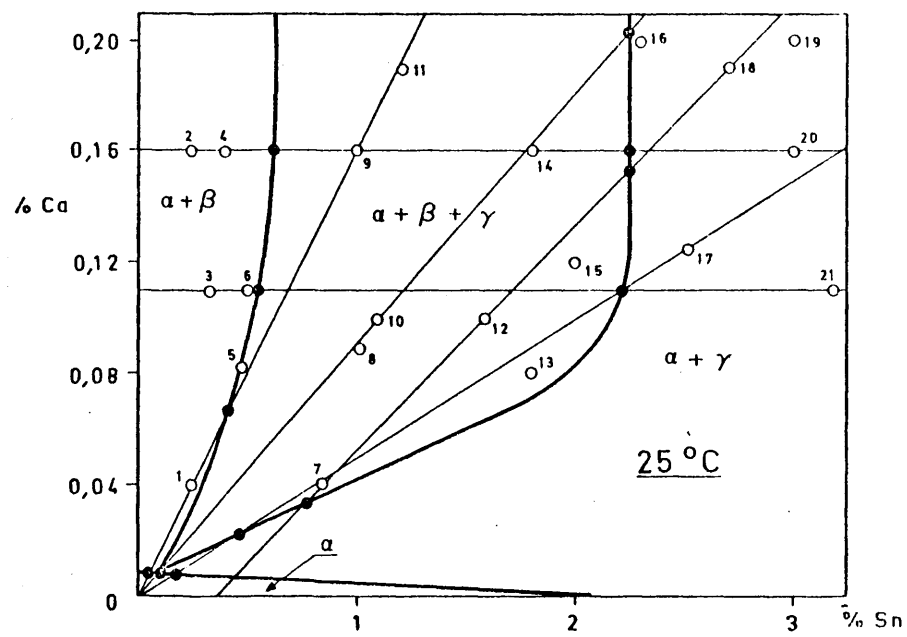


Fig. 9 - Secciones isotérmicas de la región sólida del sistema Pb-Ca-Sn

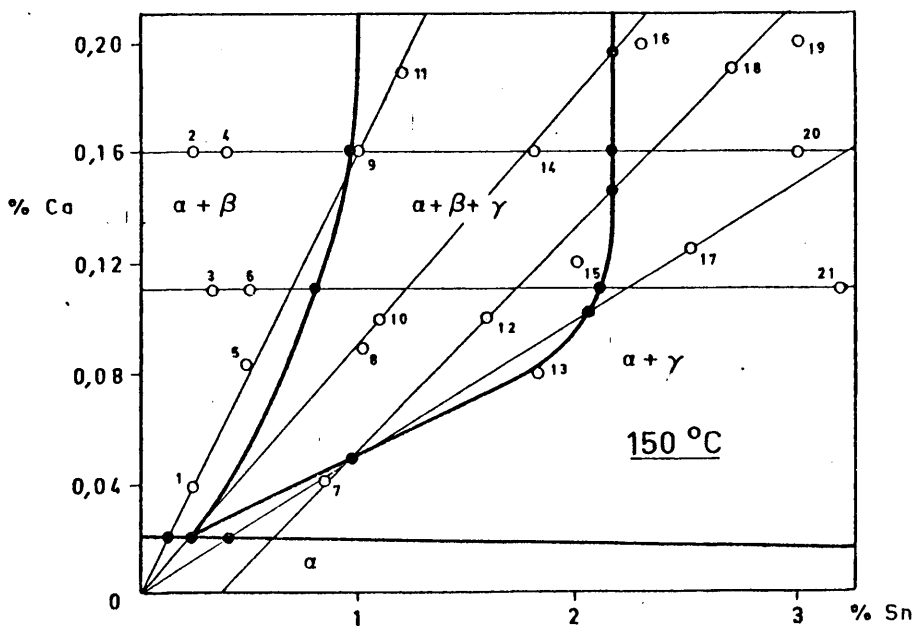
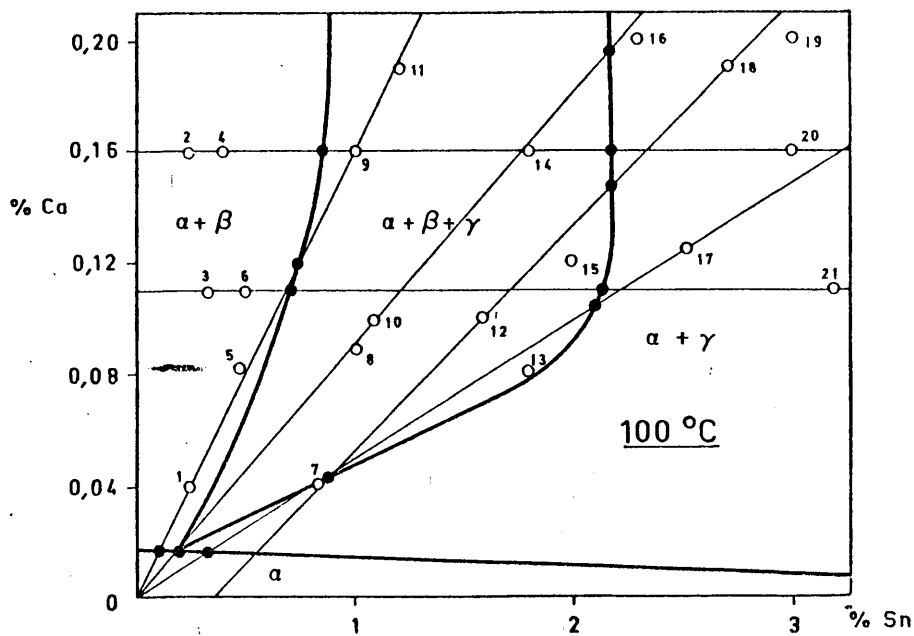


Fig. 9 - Secciones isotérmicas de la región sólida del sistema Pb-Ca-Sn

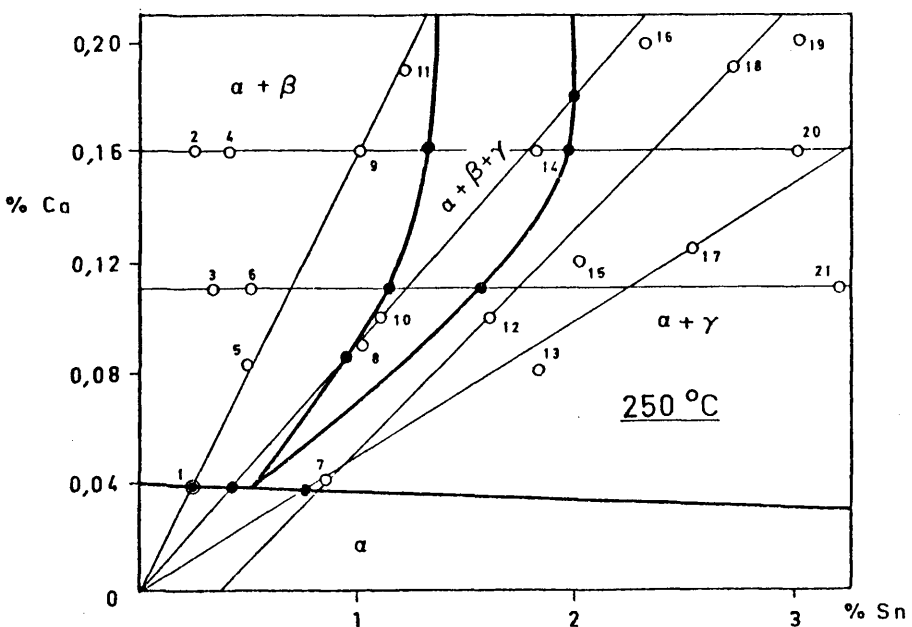
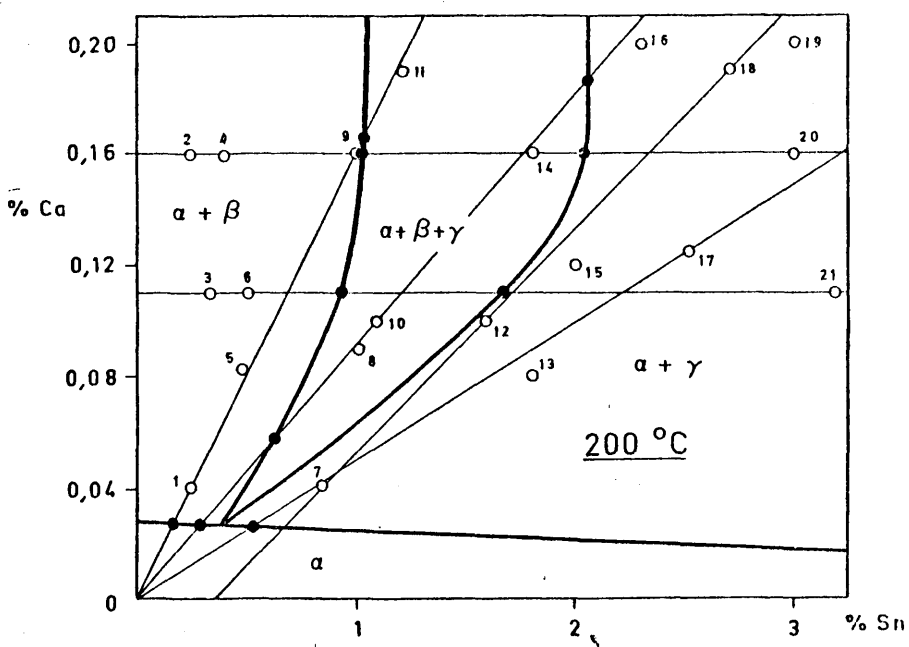


Fig. 9 - Secciones isotérmicas de la región sólida del sistema Pb-Ca-Sn

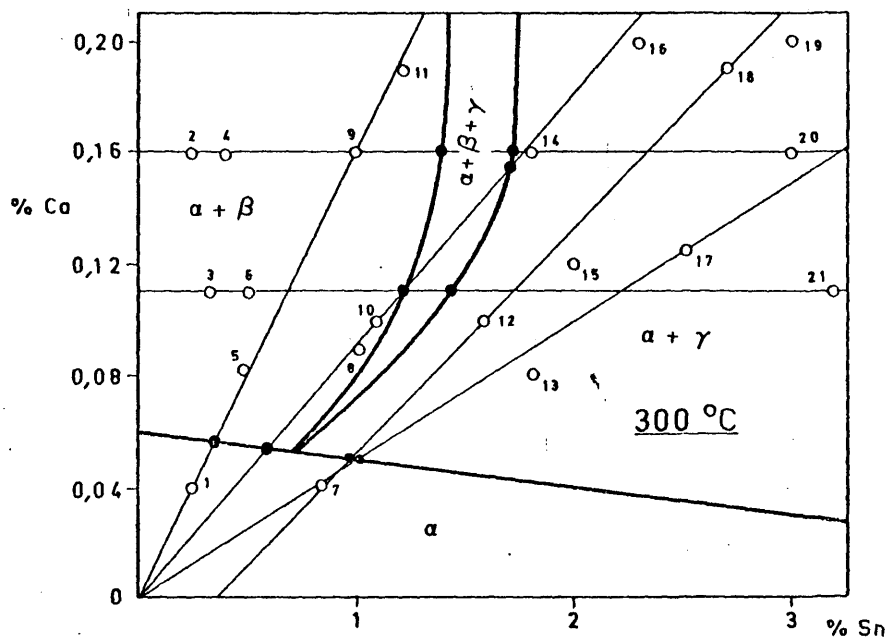


Fig. 9 - Secciones isotérmicas de la región sólida del sistema Pb-Ca-Sn.

Como se puede observar, las líneas A y B corresponden en el triángulo de composiciones, a direcciones a lo largo de las cuales los contenidos de calcio son constantes. Las aleaciones de las líneas C, D, E y F tienen una relación %Ca/%Sn constante a lo largo de cada una de ellas. Así, la línea C tiene una relación de 0,10, la D de 0,09, la E de 0,06 y la F de 0,05.

Las figuras 10 a 16 representan los valores de parámetro de red frente al contenido en plomo, para cada una de las temperaturas estudiadas, es decir para 25°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C y 300°C. Los parámetros de red no se han reducido a temperatura ambiente puesto que, al no conocerse el coeficiente de expansión térmica de cada una de las aleaciones estudiadas, hubiera sido necesario emplear el del plomo puro y por lo tanto el error que se cometería en esta reducción sería mayor en unas aleaciones que en otras. Además, lo que interesa es la variación de estos parámetros a lo largo de cada línea y de cada temperatura, ya que las discontinuidades de dicha variación son las que ponen de manifiesto el paso de una región a otra.

Los valores del parámetro de red representados en las figuras son los obtenidos según se ha explicado en II.2.2.2. y como indica Parrish (22), con lo que los errores de probeta plana, transparencia y de desplazamiento de la muestra inherentes a la técnica de difracción de rayos-X quedan prácticamente eliminados. Por lo tanto, la única fuente de error importante que hay que considerar en los valores obtenidos de los parámetros, es la debida a la inestabilidad de la temperatura de la cámara de difracción. Se ha conseguido en todos los casos una estabilidad en la temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$. Teniendo en cuenta que la variación del parámetro de red con el coeficiente de expan-

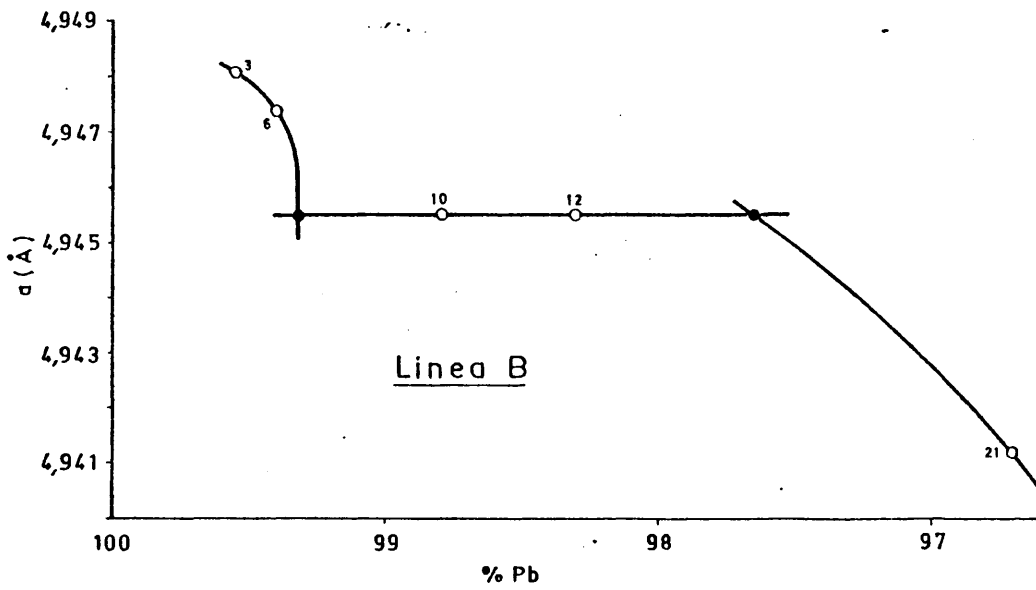
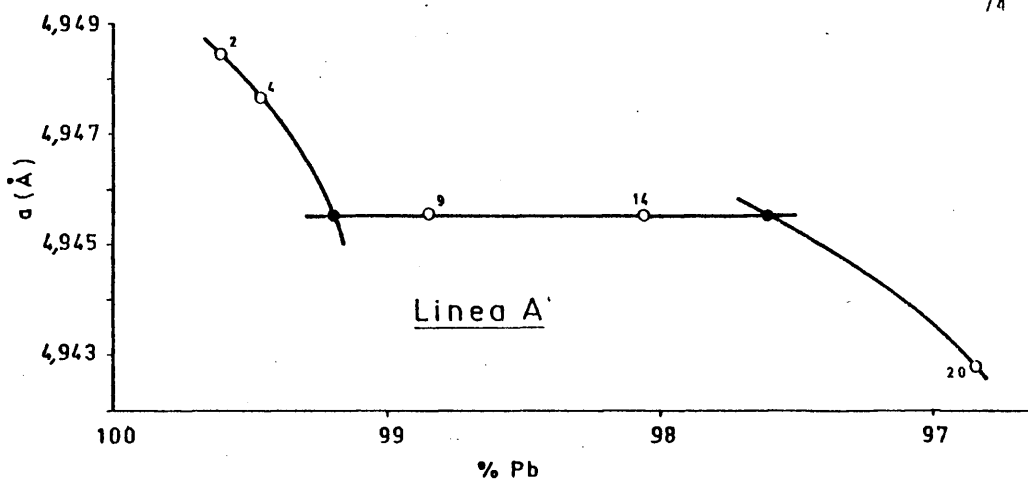


Fig.10 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.
T = 25 °C

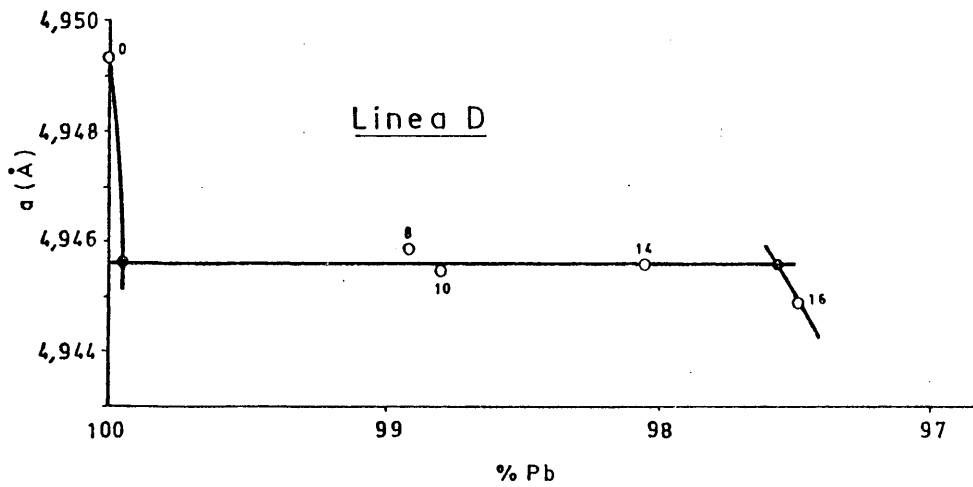
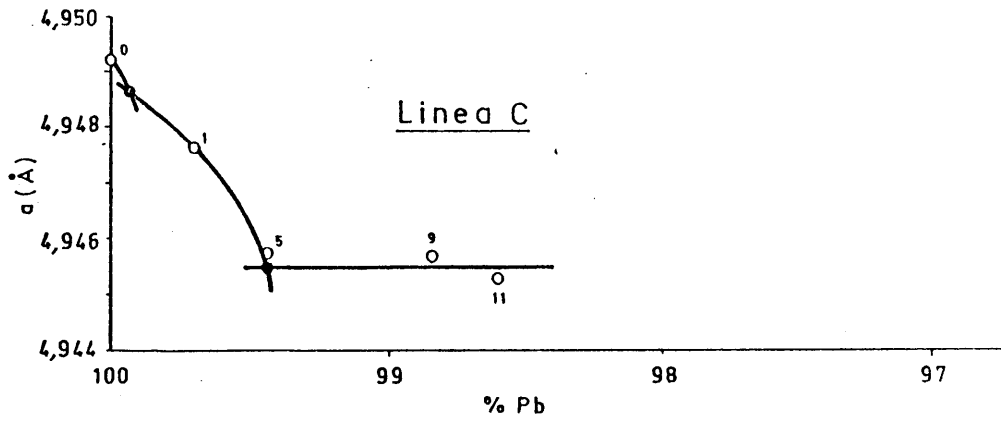


Fig. 10- (Continuación)

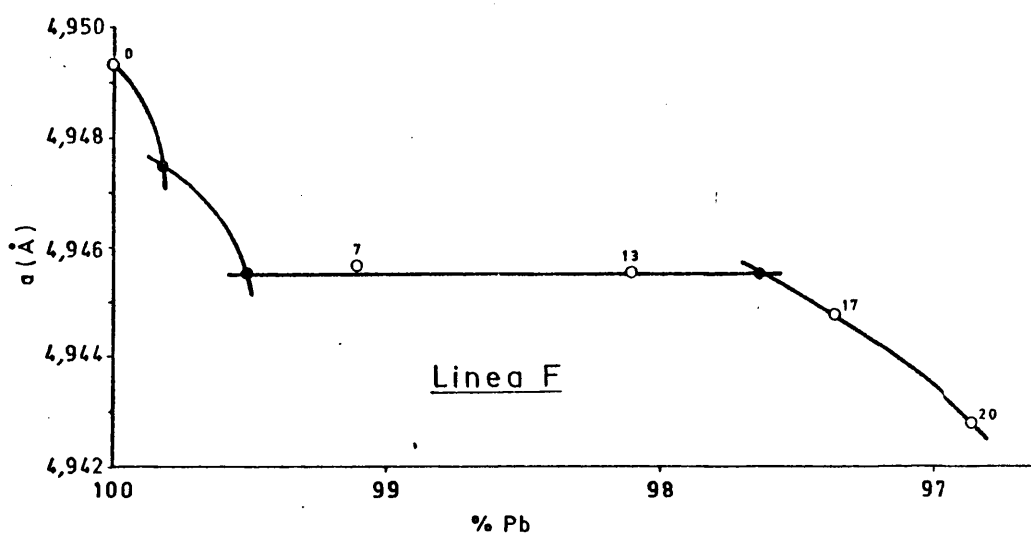
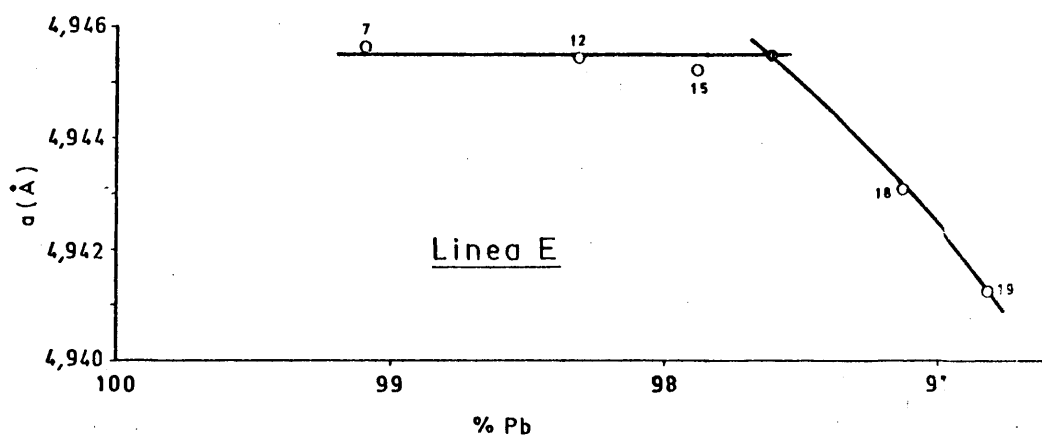


Fig. 10 - (Continuación)

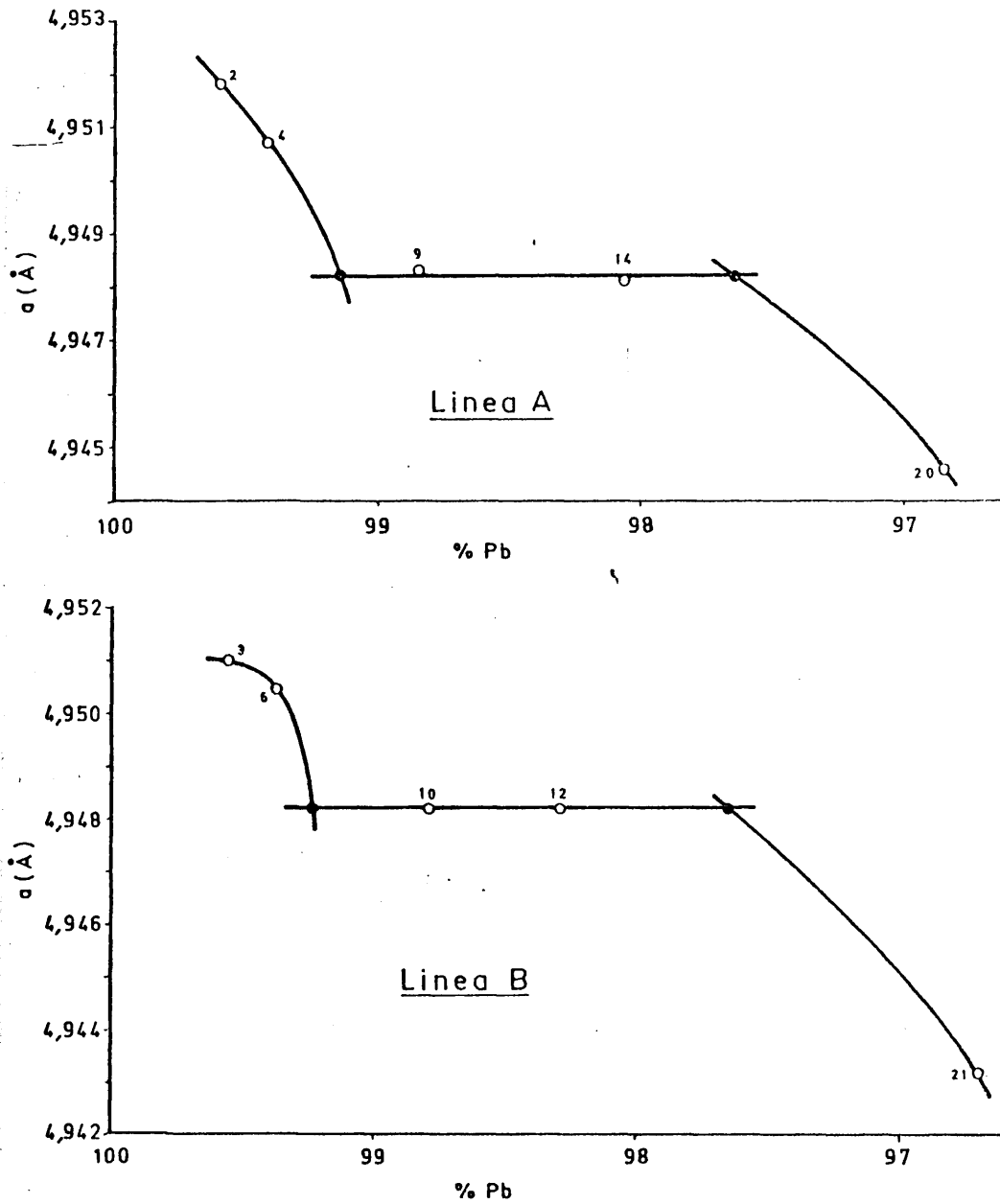


Fig. 11 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.
 $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$

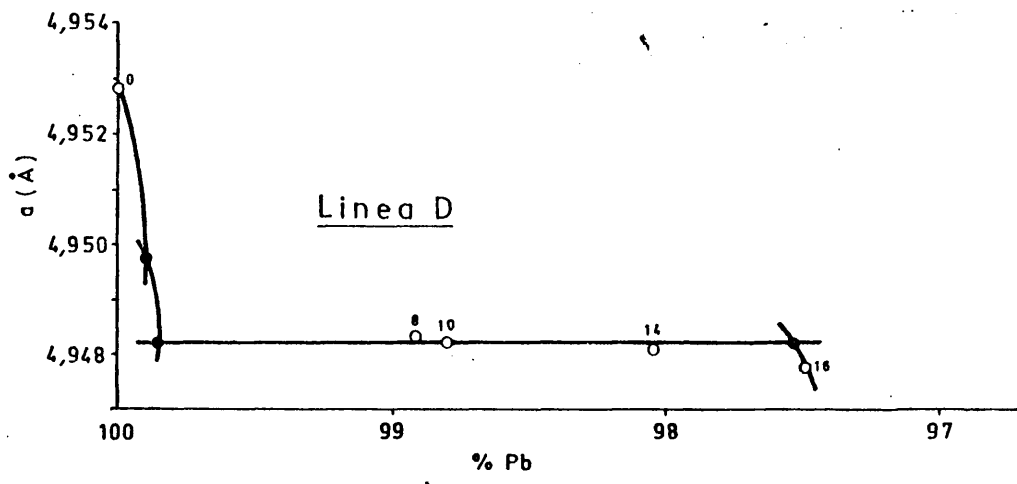
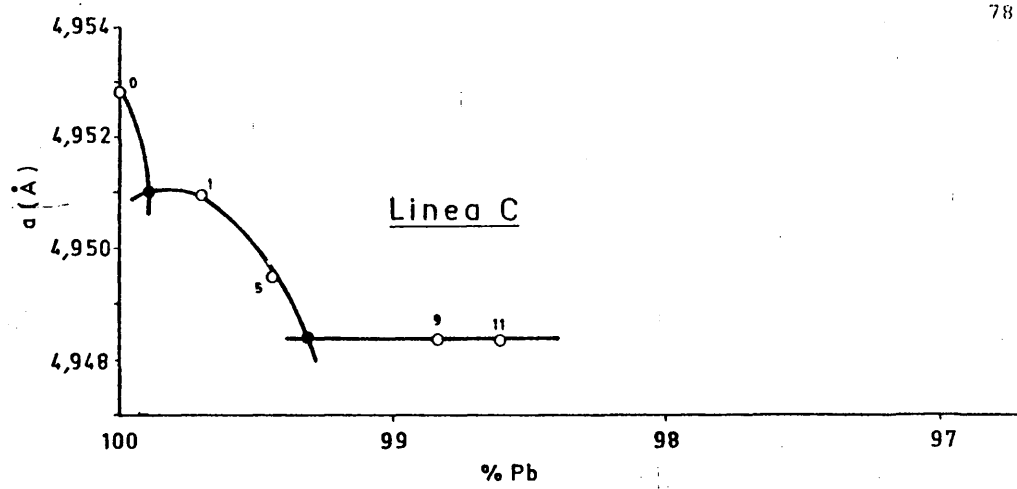


Fig. 11 - (Continuación)

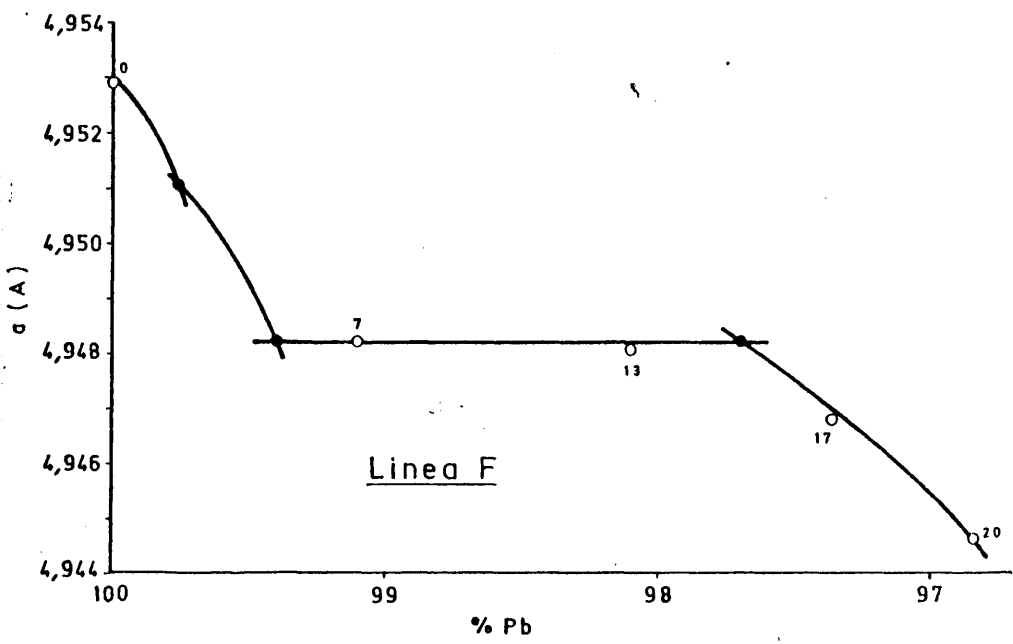
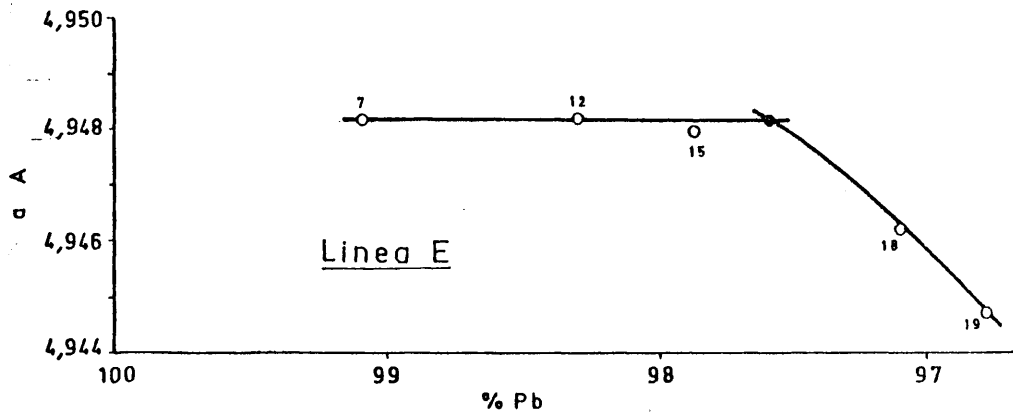


Fig. 11- (Continuación)

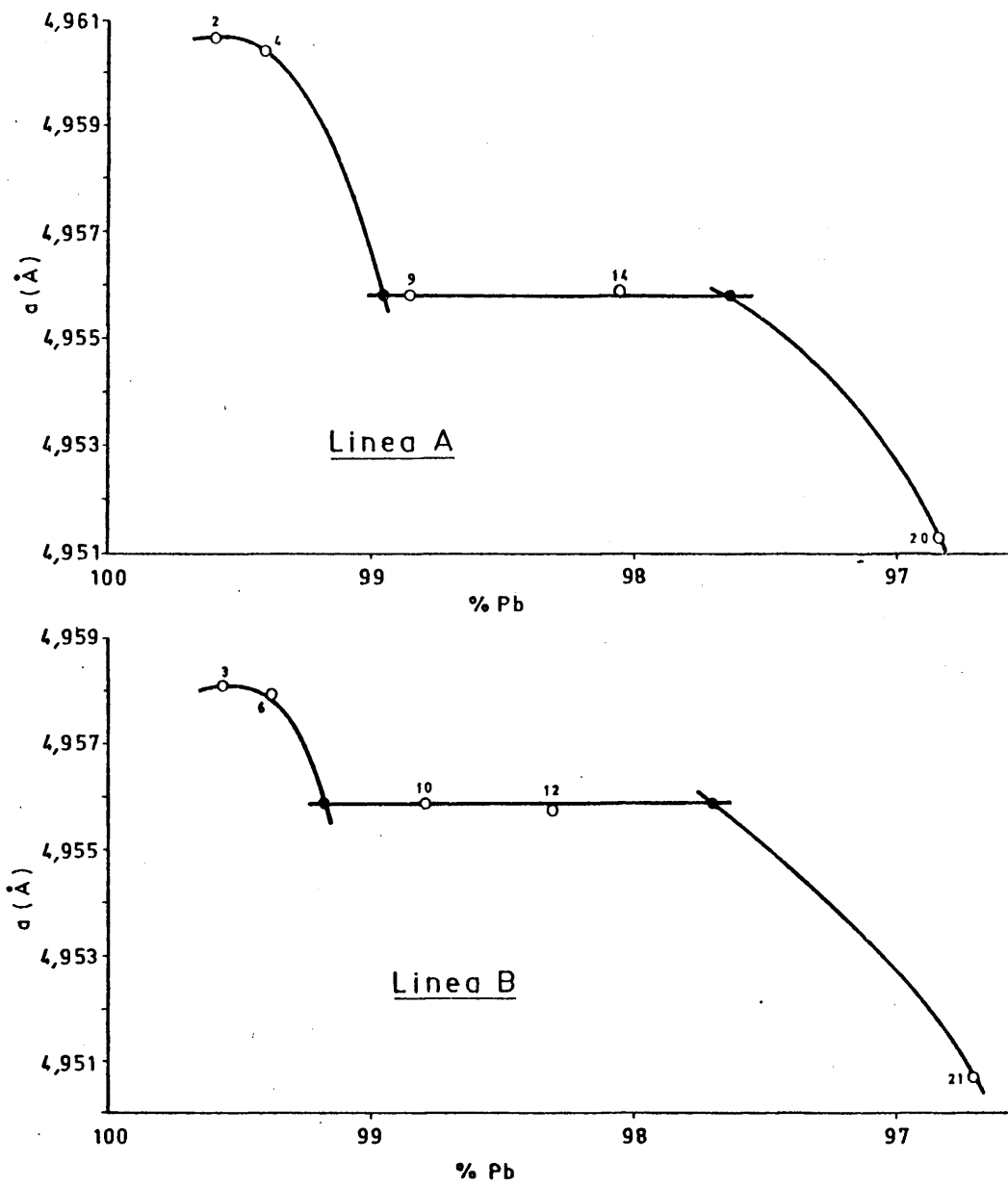


Fig.12 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.
 $T = 100 \text{ } ^\circ\text{C}$

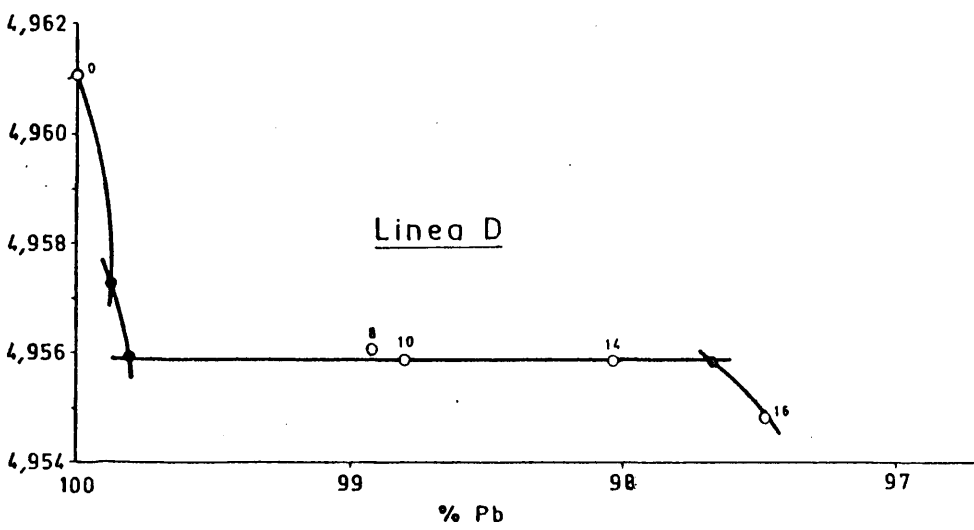
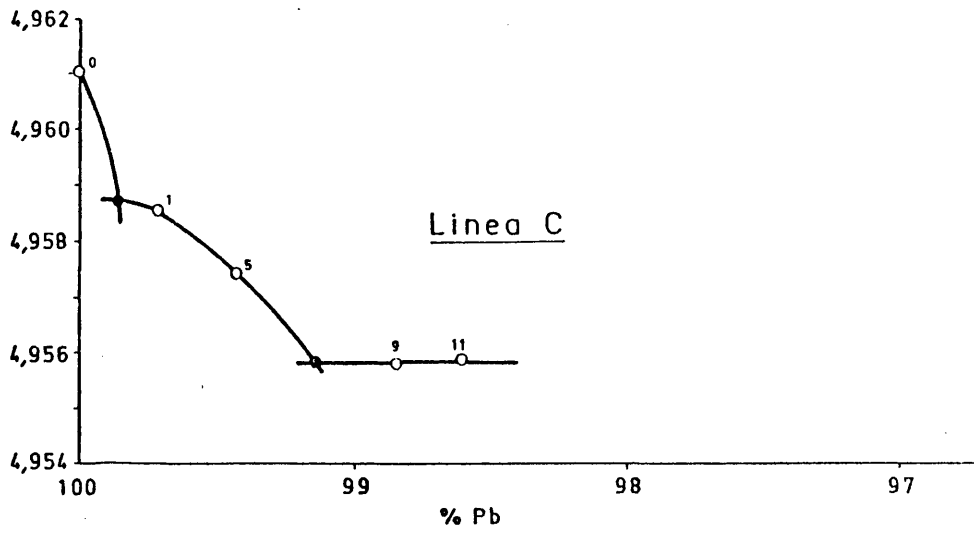


Fig. 12 - (Continuación)

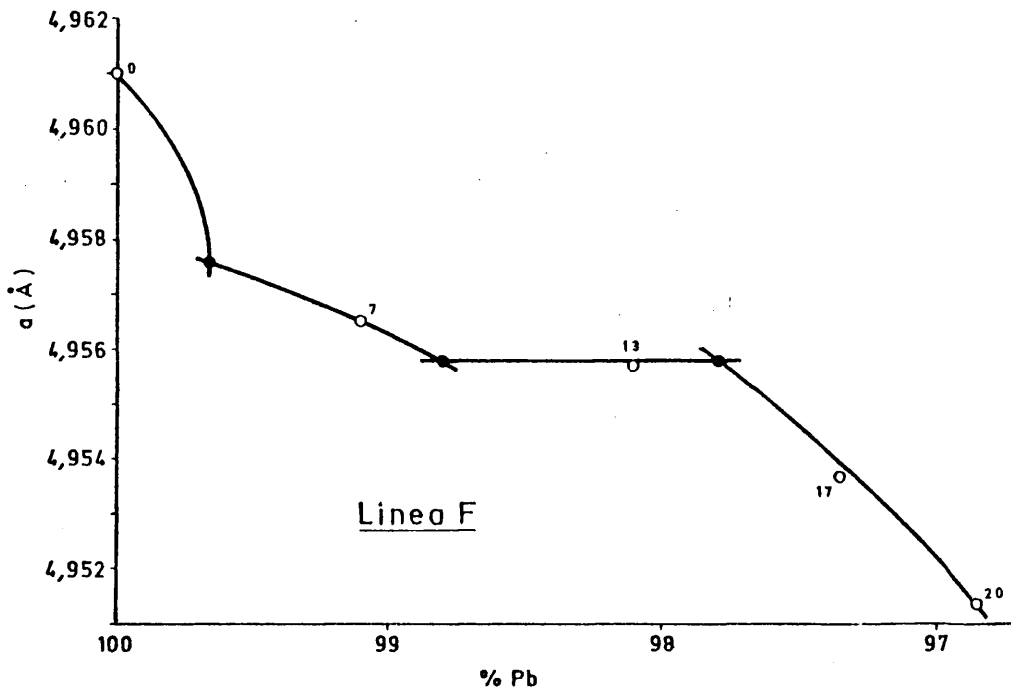
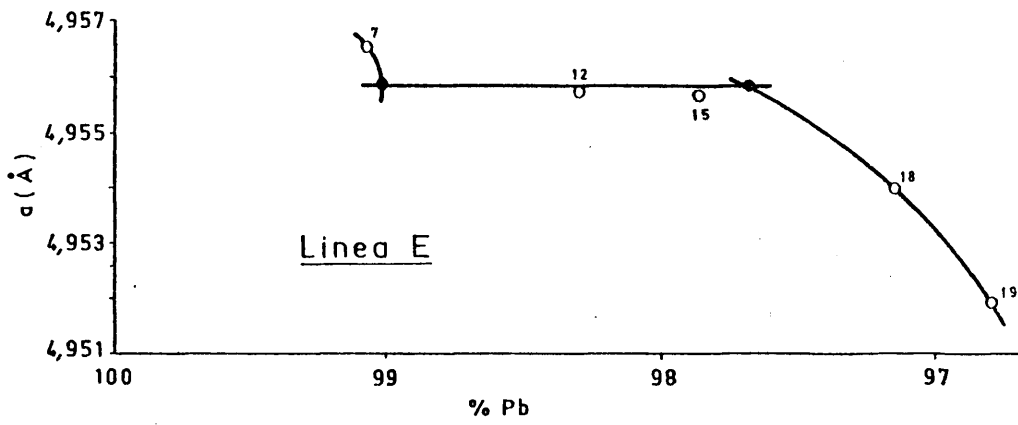


Fig. 12 - (Continuación)

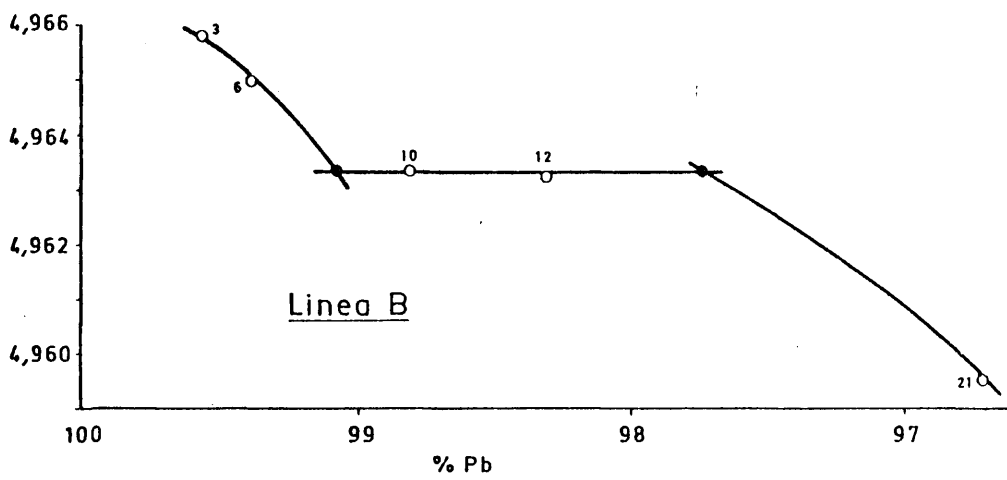
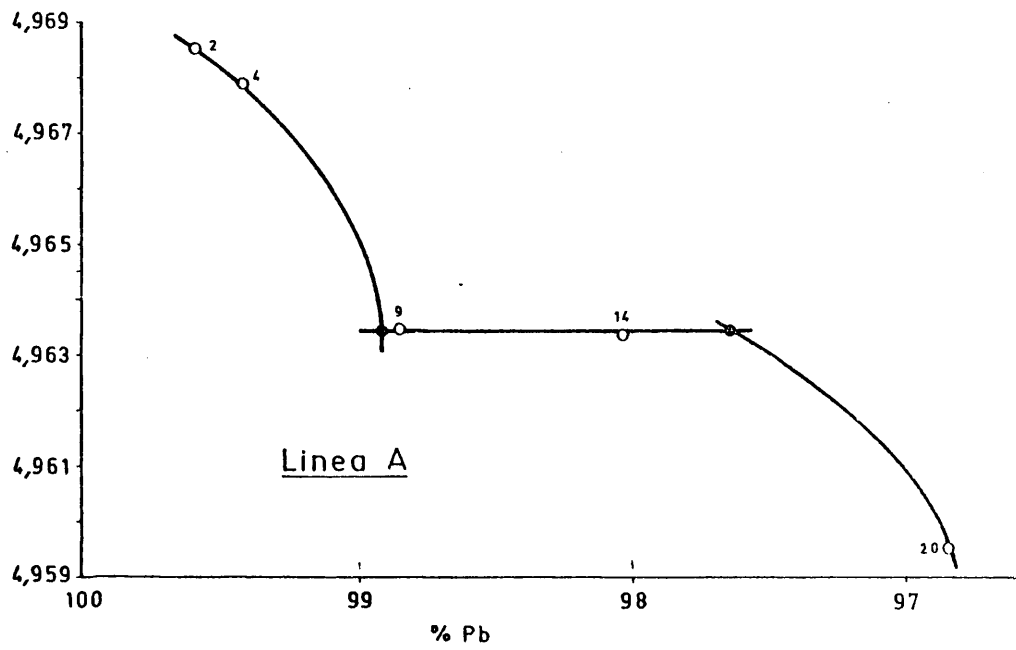


Fig. 13 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.
 T = 150 °C

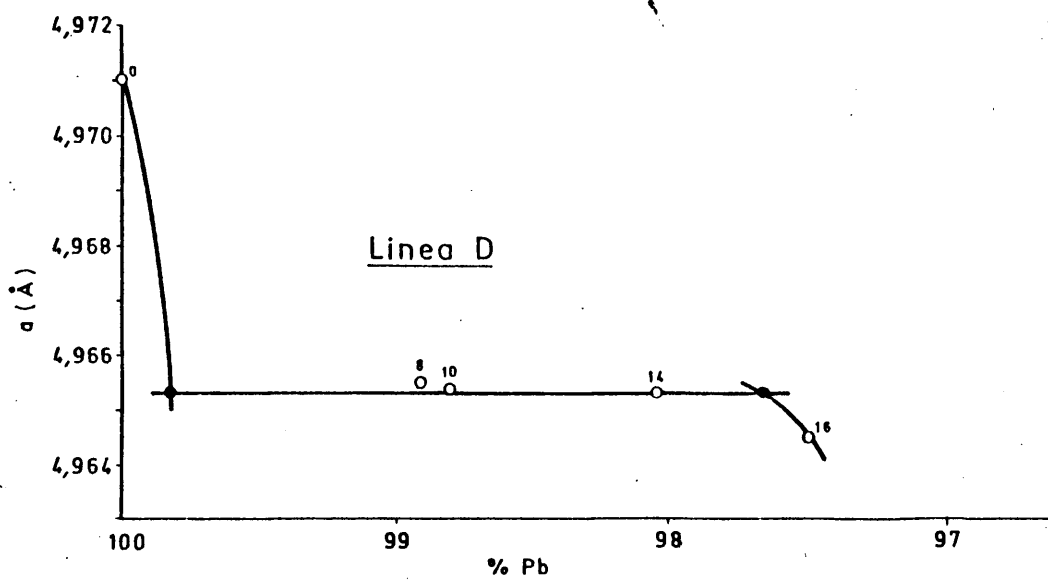
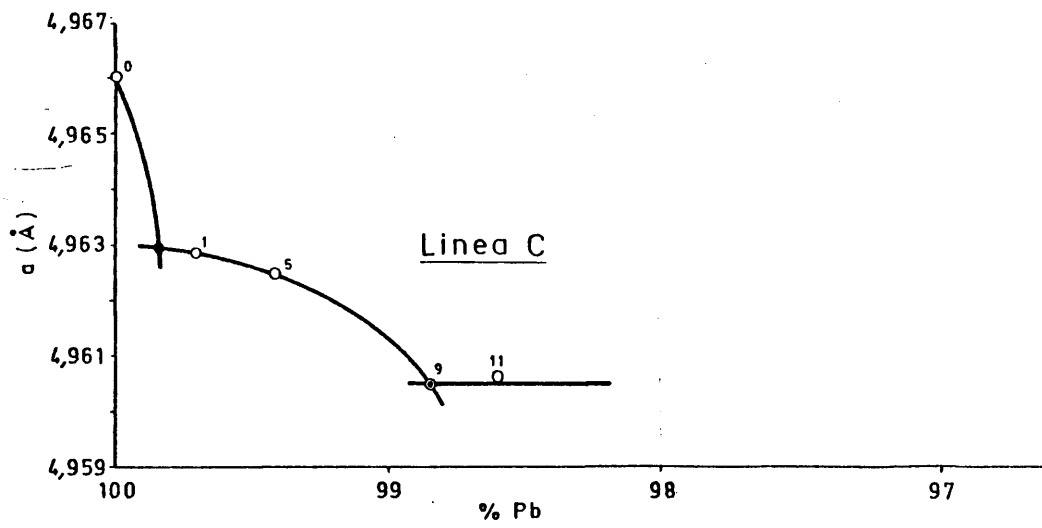


Fig. 13 - (Continuación)

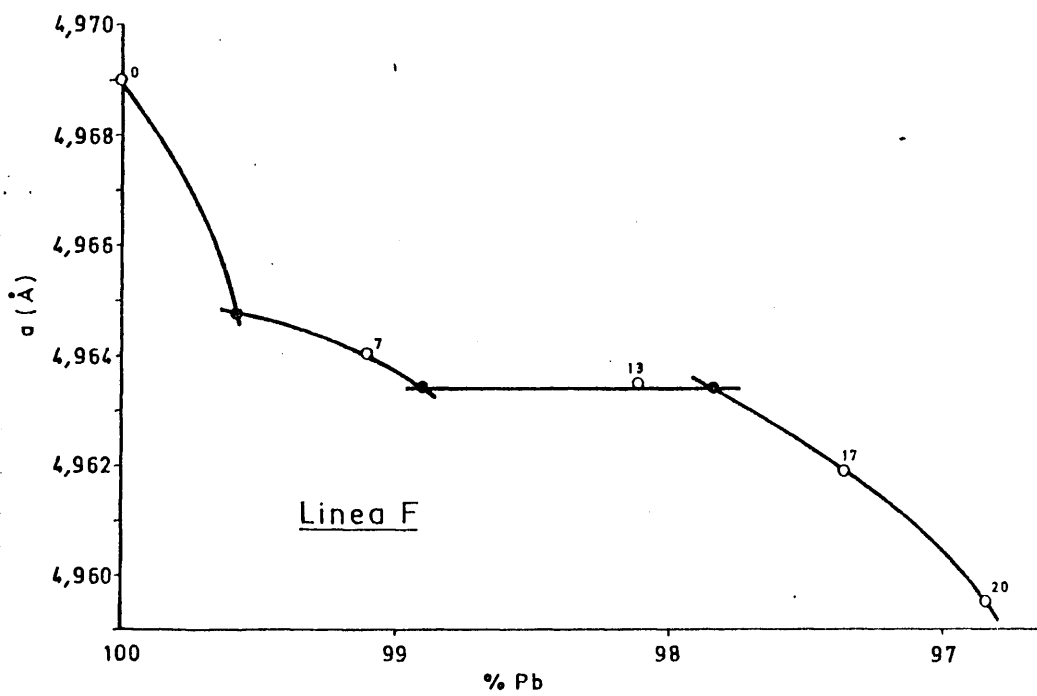
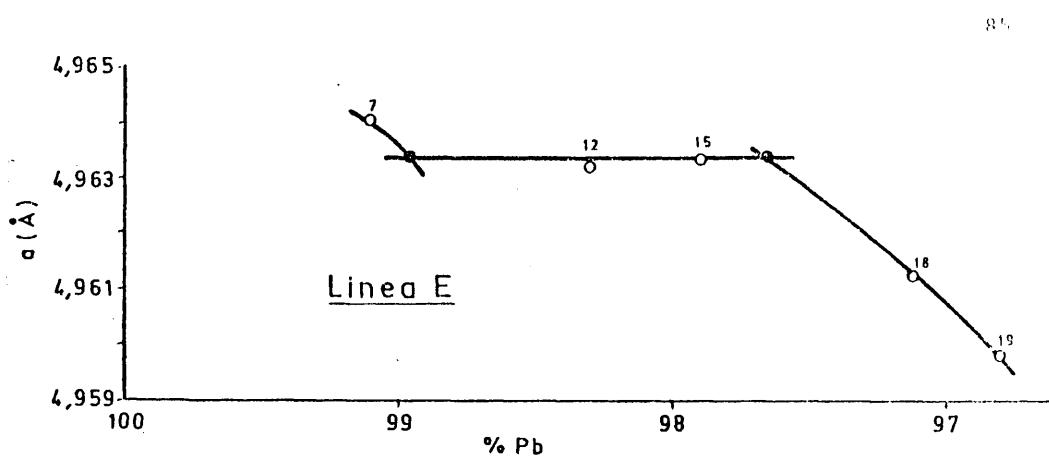


Fig. 13 - (Continuación)

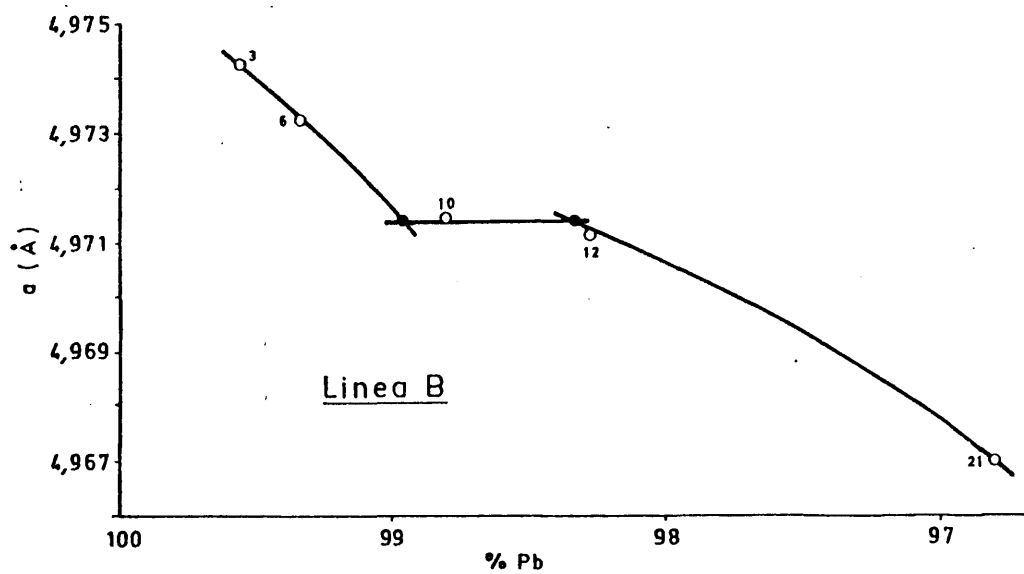
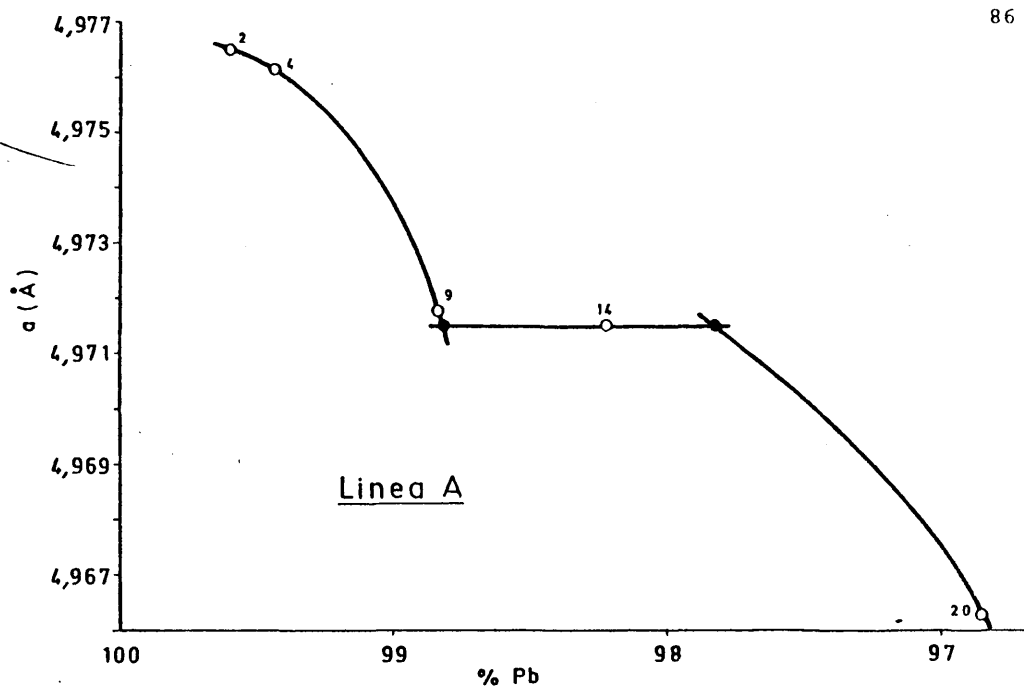


Fig.14 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.
T = 200 °C

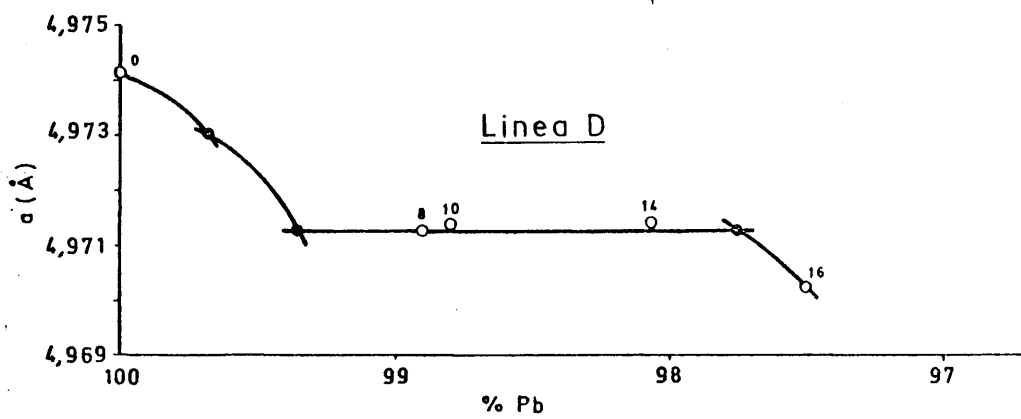
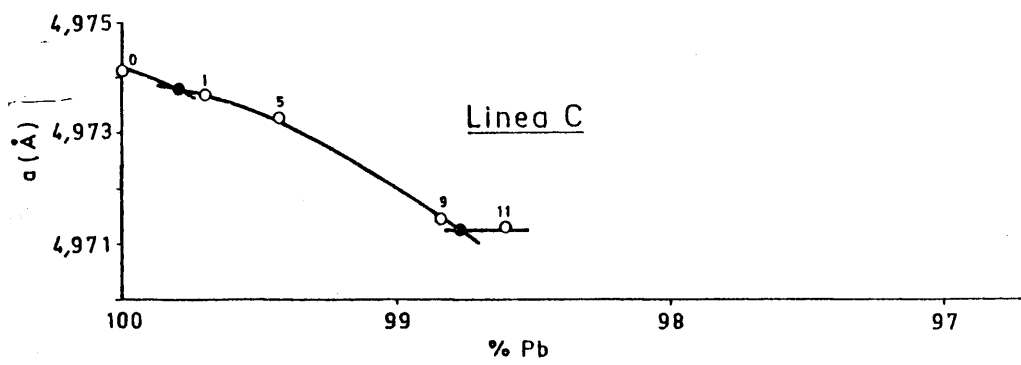


Fig.14 - (Continuación)

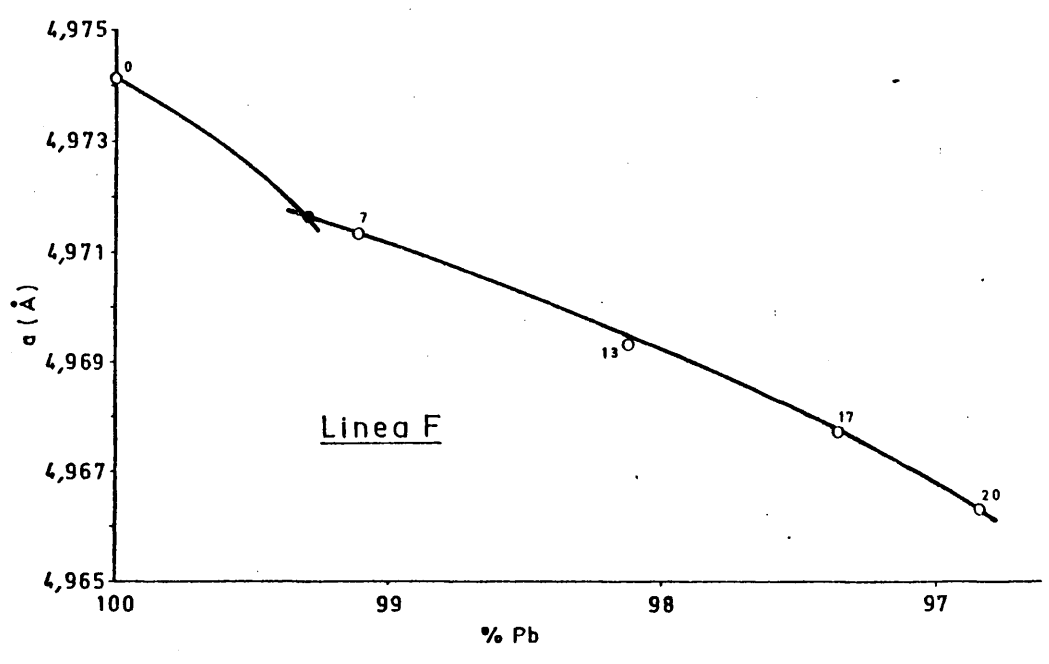
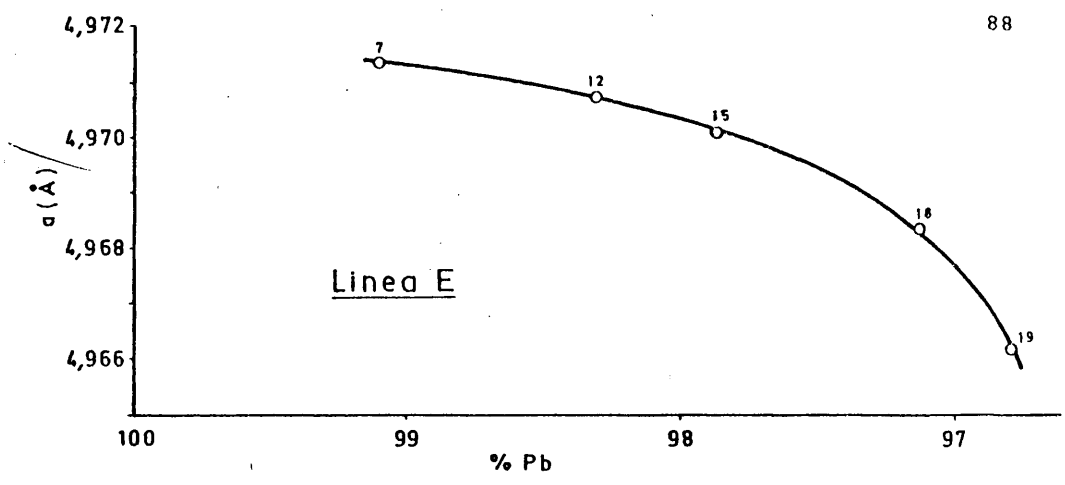


Fig. 14 - (Continuación)

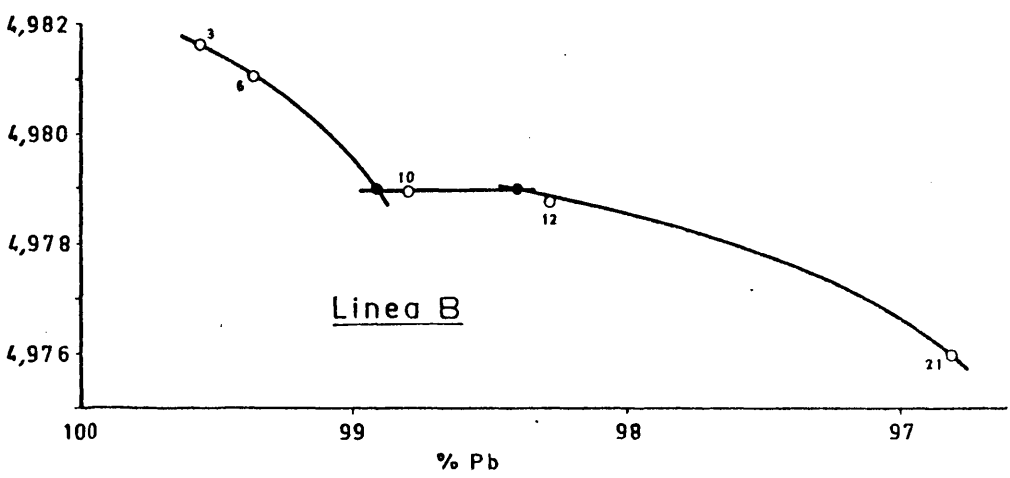
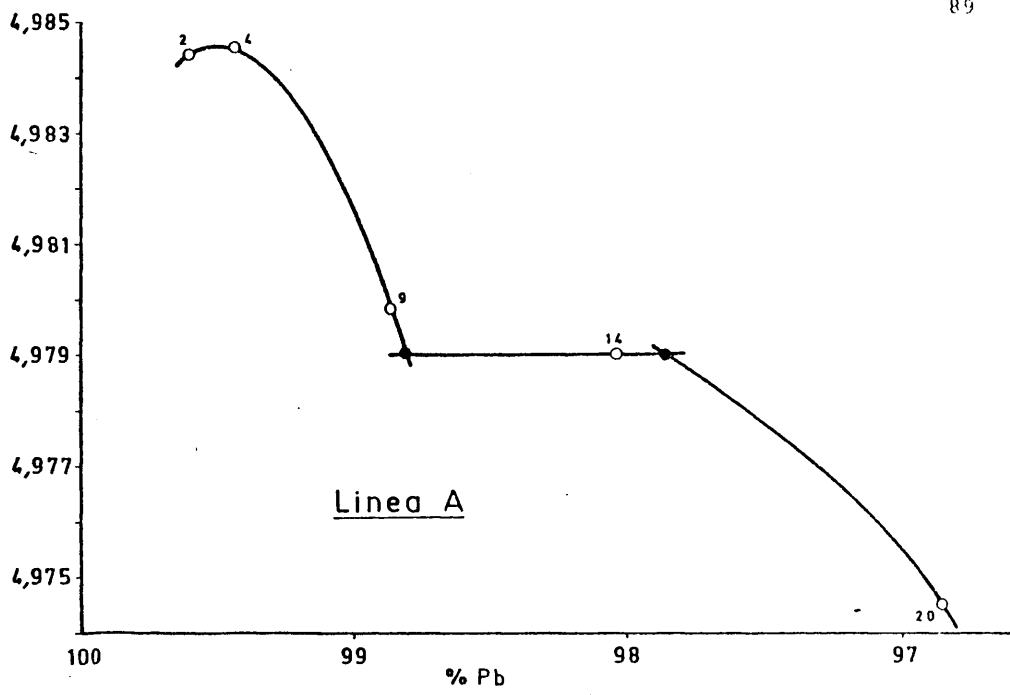


Fig. 15 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.

T = 250 °C

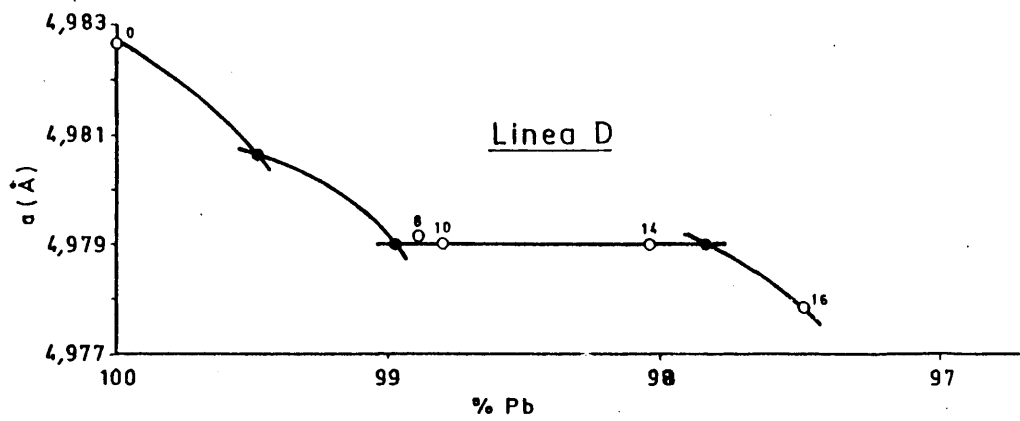
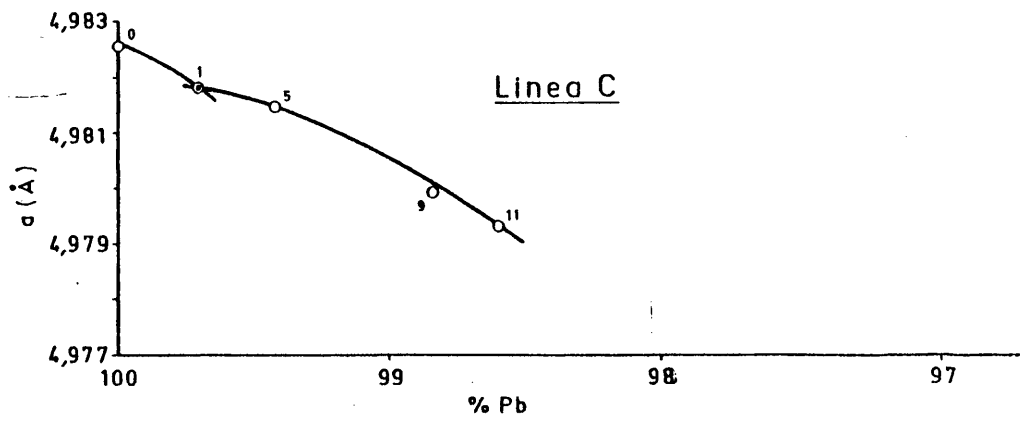


Fig. 15- (Continuación)

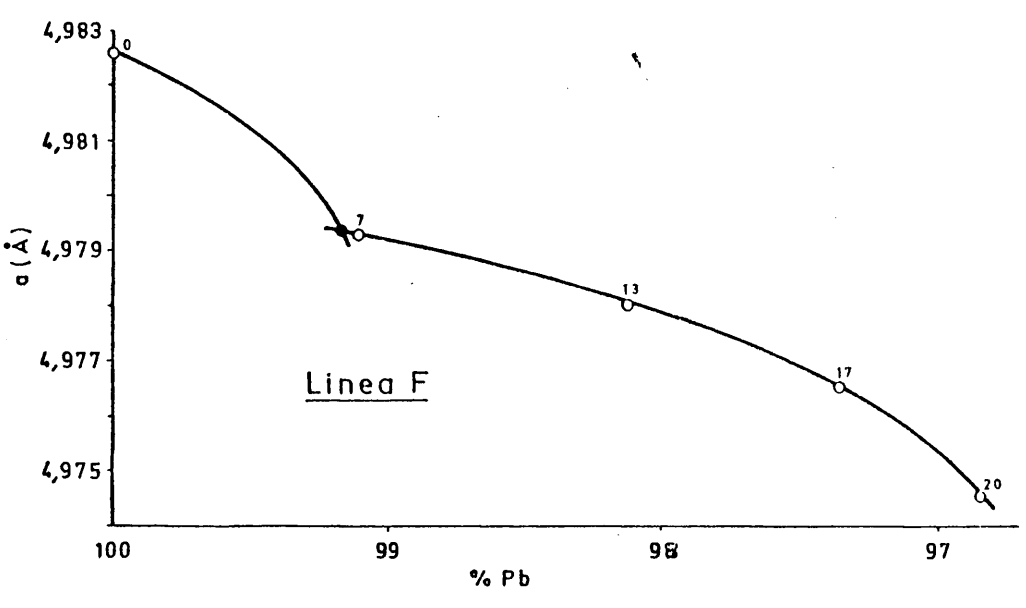
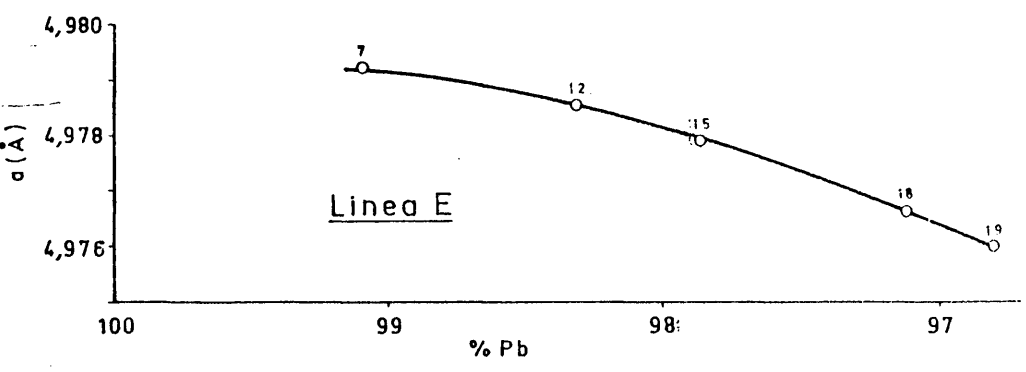


Fig. 15 - (Continuación)

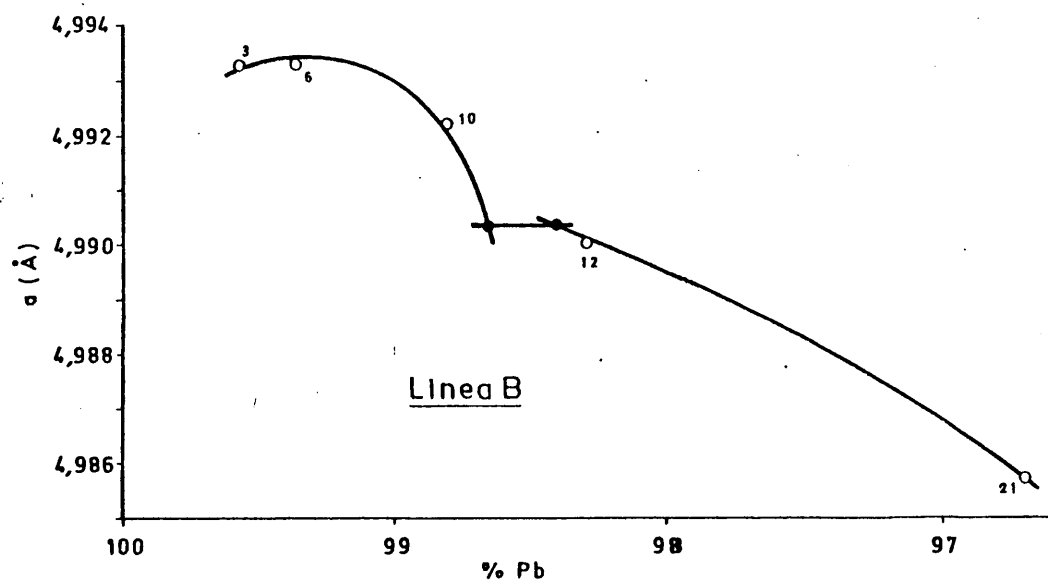
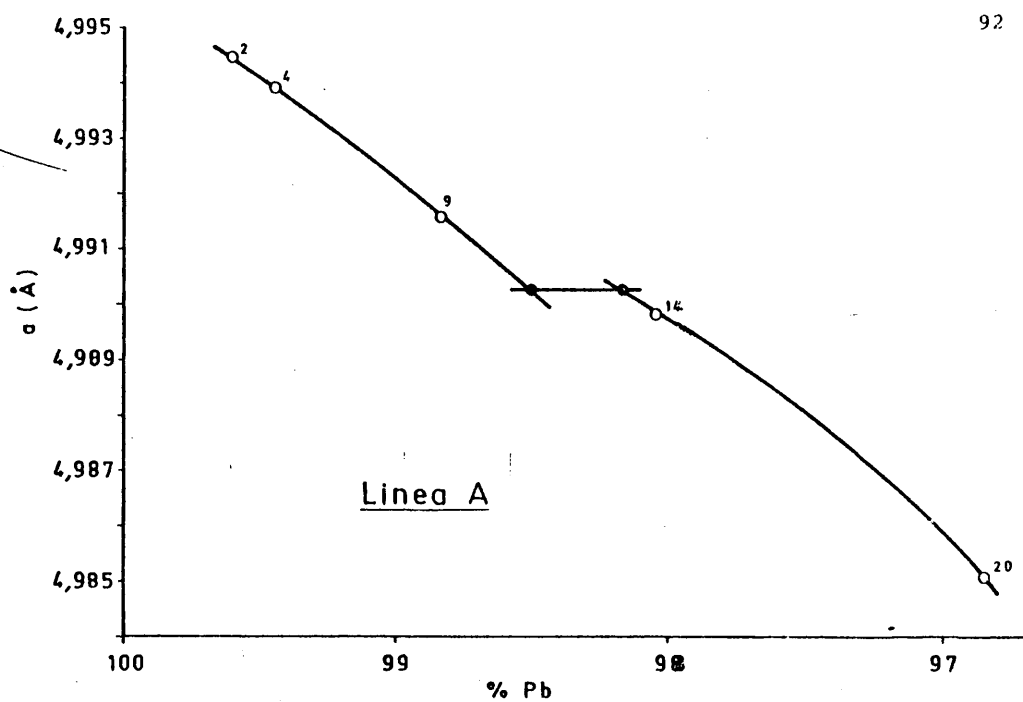


Fig. 16 - Variación del parámetro de red frente al contenido en Pb.
T = 300 °C

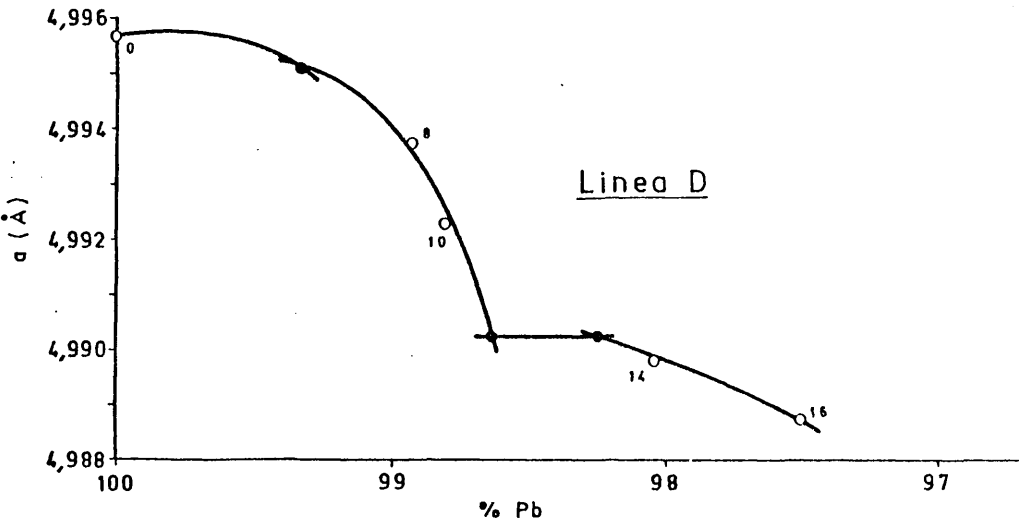
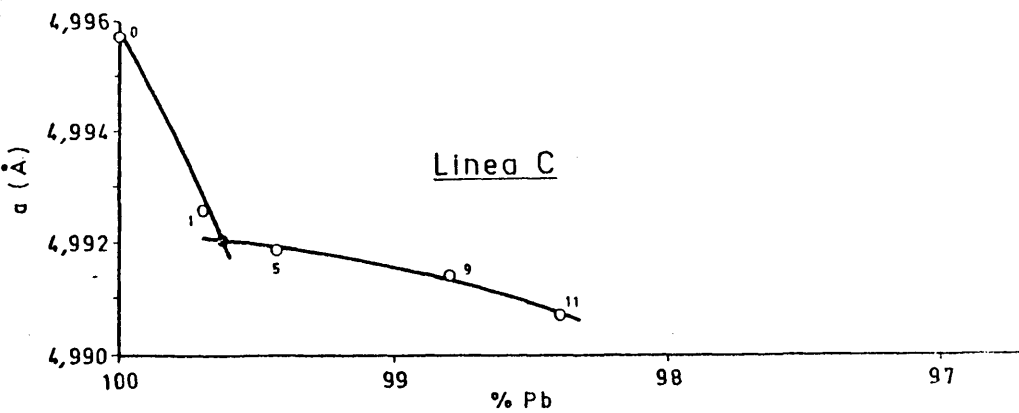


Fig. 16 - (Continuación)

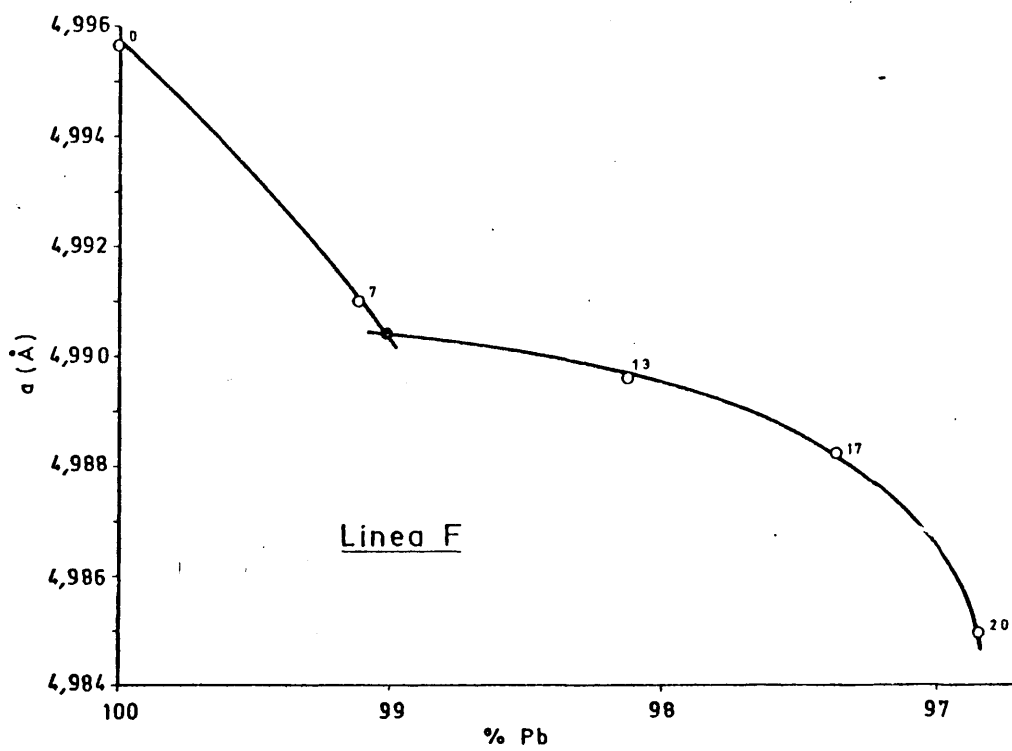
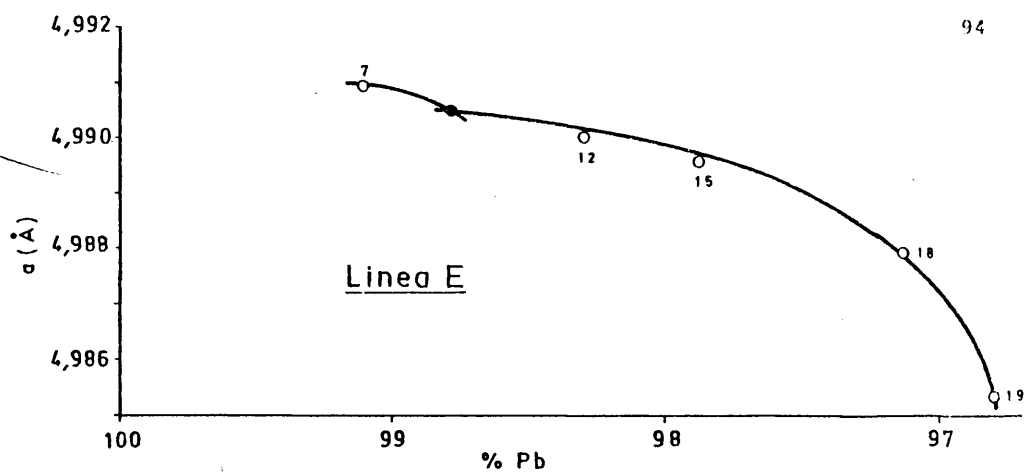


Fig. 16 - (Continuación)

sión térmica, y dándole a éste el valor correspondiente al del plomo, $-28,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (50), el error absoluto se puede estimar en $\pm 1,5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$.

Existe una fuente de error en las curvas que representan las variaciones de los parámetros de red, que no son debidas a su determinación. Es la que proviene de que las aleaciones elegidas para cada línea no tiene, a veces, la composición exacta para estar situada en esa línea, aunque se han utilizado por estar muy próximas.

De cualquier manera, los resultados obtenidos mediante esta técnica no han permitido dar con exactitud los puntos de corte de las líneas con los límites de separación de regiones de distintas fases, puesto que para ello hubiera sido necesario emplear para cada línea un gran número de aleaciones de las que no se disponía. Lo que sí ha permitido es conocer qué aleaciones estaban en regiones de una fase, de dos o de tres y por lo tanto conocer entre cuales de ellas existía un límite de separación.

Los resultados mostrados en las figuras 10 a 16 han permitido dibujar las distintas regiones sólidas en las secciones isotérmicas representadas en la figura 9, mediante las siguientes consideraciones:

La región de solución sólida α , se ha establecido para cada temperatura, uniendo mediante una recta las solubilidades del calcio y del estaño en plomo obtenidas a partir de los datos bibliográficos (7) y (15) y tal como figuraban en los diagramas binarios (fig. 2 y 3). Consideramos que el trazado de esta línea recta es una buena aproximación puesto que el vértice del triángulo de conjunción, sobre todo a bajas temperaturas, presenta un contenido en aleantes muy bajo.

La figura 10 indica que para todas las líneas existe una re-

gión en donde el parámetro de red es constante. Esta constancia, como ya se comentó, solo puede ser debida a dos causas. La primera es que se esté atravesando mediante la línea en cuestión una región de dos fases y el intervalo en el que aparece constancia en parámetro, sea una línea de conjunción. La otra es que la constancia se deba a que la línea se mantenga en una región de tres fases. La primera hipótesis se ha desechado puesto que por un punto solo pasa una línea de conjunción y como se muestra en la figura 16, los puntos 9, 10, 12 y 14 pertenecen a varias líneas al mismo tiempo. Por todo esto, las regiones que muestran constancia de parámetro se han atribuido a una región de tres fases. Una vez limitadas las regiones de una y tres fases, lo lógico es que las que queden entre ellas sean regiones de dos fases. De este modo, la región de bajo contenido en estaño se ha supuesto constituida por $\alpha+\beta$ y la región que queda a la derecha de la de tres fases por $\alpha+\gamma$.

Los bordes de separación de regiones representados en las secciones isotérmicas de la figura 9 se han dibujado por métodos de separación de regiones, aunque éstas no estuviesen perfectamente delimitadas. Los puntos de corte de estas curvas con las distintas rectas A, B, etc, se han llevado a las correspondientes curvas parámetro de red-composición (fig. 10) en donde se ha podido comprobar la probabilidad de su existencia.

Este modo de operar se ha repetido para todas las temperaturas.

La figura 9 muestra que a medida que asciende la temperatura hasta 300°C las regiones de una y dos fases crecen a expensas de la región de tres fases $\alpha+\beta+\gamma$, lo cual es perfectamente posible ya que el

aumento de temperatura produce una mayor solubilidad del calcio y del estaño en plomo.

Estos estudios solo se han realizado hasta 300°C debido a que ésta es la temperatura de solubilización elegida para los estudios de envejecimiento en estas aleaciones y precisamente la determinación del diagrama se abordó para facilitar la comprensión de estos fenómenos.

En las láminas III y IV se muestra un modelo tridimensional de las superficies de separación de estas regiones.

Tal como se ha descrito anteriormente, la aportación de la metalografía al estudio del diagrama de fases se ha limitado al estudio e identificación de las fases de equilibrio a temperatura ambiente.

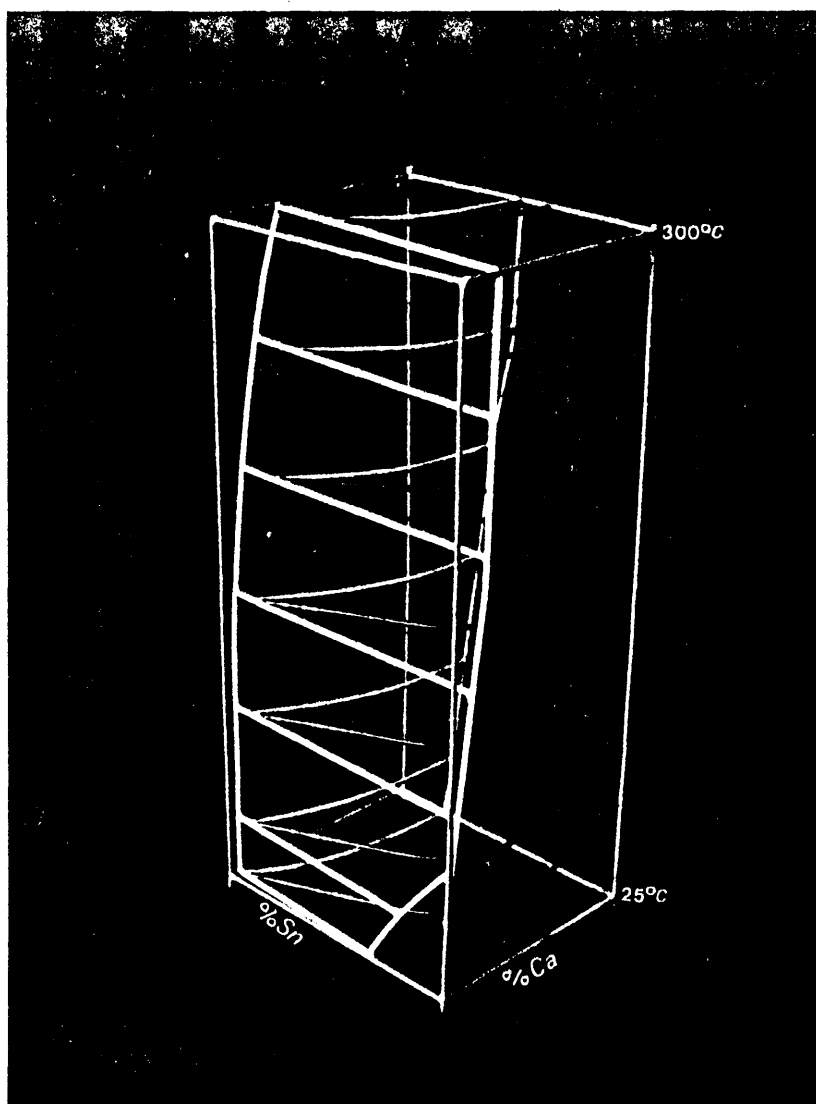
Una vez delimitados, mediante el trazado de las curvas de separación de fases a temperatura ambiente, los campos de una, de dos, y de tres fases, se ha elegido una aleación dentro de cada campo, y después de enfriarlas muy lentamente desde 300°C hasta la temperatura ambiente, se ha realizado un examen metalográfico con microscopio de barrido y una identificación mediante microsonda de las fases presentes. Las composiciones elegidas en cada uno de los campos han sido las siguientes:

En el campo $\alpha+\beta$ Pb-0,16%Ca-0,24%Sn

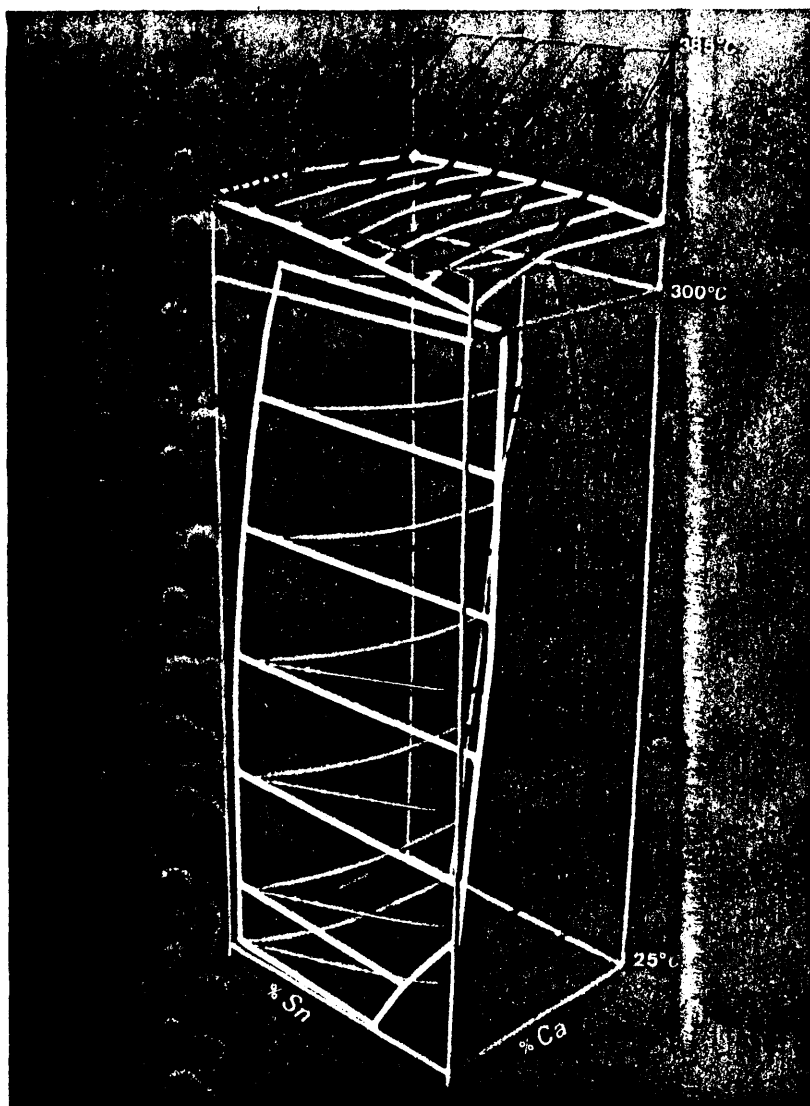
En el campo $\alpha+\gamma$ Pb-0,11%Ca-3,20%Sn

En el campo $\alpha+\beta+\gamma$ Pb-0,15%Ca-2,0%Sn

Debido a la gran reactividad del calcio, las fases en que entra este elemento son atacadas fuertemente por el reactivo empleado, por lo cual el aspecto metalográfico de todas las aleaciones es muy semejante, Al no poder distinguir las fases, unas de otras por su mor-



Modelo tridimensional de las superficies de separación de las distintas regiones en estado sólido.



Modelo tridimensional del diagrama de equilibrio.

fología se ha tenido que acudir al análisis puntual mediante microsonda para su identificación. Debido también a este modo de ataque algunas de las partículas son disueltas violentamente, por lo que el análisis ha de realizarse sobre las que están solo levemente atacadas, y es preciso repetir el examen partícula por partícula, sobre un número considerable de ellas, para comprobar si se trata de la misma fase o de fases distintas.

En algunos casos se ha presentado una dificultad adicional por ser las partículas estudiadas comparables en tamaño con el diámetro del haz de electrones.

El tema de análisis con microsonda electrónica de partículas pequeñas ha sido resumido recientemente por Betzold (51) quien afirma que el análisis siempre está influido por la matriz que rodea a la partícula para tamaños de ésta inferiores a $5\mu\text{m}$. Armstrong y Bussek (52) por su parte, llegan a conclusiones semejantes.

El método propuesto por Betzold para eludir este problema consiste en analizar una serie de partículas de tamaño variable midiendo las intensidades de los distintos elementos presentes y representando esta intensidad frente al inverso del tamaño, haciendo después una extrapolación para tamaño infinito, tomando así los valores resultantes como más aproximados.

El tamaño de partículas que se obtiene en nuestro caso es generalmente inferior a $5\mu\text{m}$, por lo que no es posible afirmar que la zona excitada por el haz está siempre contenida en la partícula a analizar. Dado que la matriz es prácticamente plomo puro a los efectos de absorción, es lógico pensar que las intensidades registradas para el calcio y el estaño sean generalmente inferiores a las esperadas. Esto ex

plica las diferencias halladas en algunos casos entre los valores de intensidad obtenidos y los valores estequiométricos de las fases posibles. A su vez, las composiciones posibles están limitadas por una parte, por las fases ya registradas por otros autores y que figuran en los diagramas binarios, y por los compuestos intermetálicos estables que responden a estequiometrías también conocidas (53).

La asignación de composiciones a las fases, se ha hecho por lo tanto según los criterios comentados anteriormente, es decir como una estimación en base a las composiciones estequiométricas conocidas, valores máximos y mínimos posibles para las relaciones de intensidades y criterios de presencia o no de un determinado elemento.

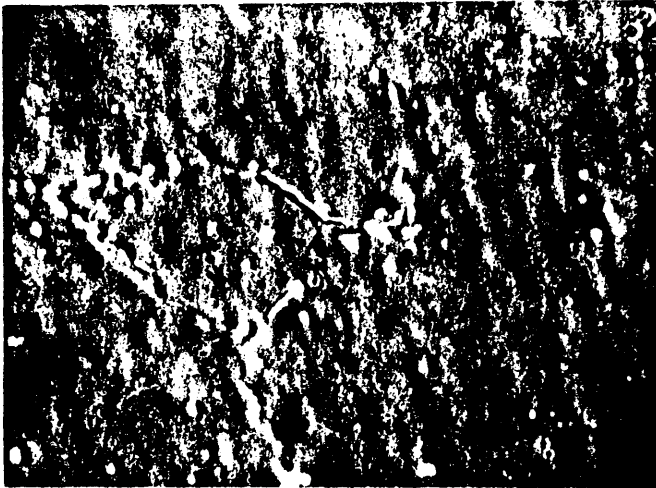
La fotografía a. de la lámina V corresponde a la aleación Pb-0,16%Ca-0,24%Sn. Todas las partículas que aparecen corresponden a la misma fase. Los valores de la relación de intensidades hallados para una partícula cualquiera son:

$$K_{Pb} = 98\%$$

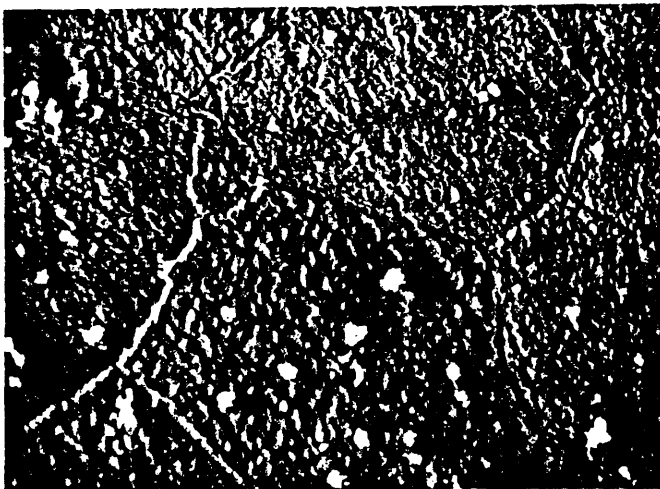
$$K_{Sn} = 0,48\%$$

El valor del calcio no se ha obtenido comparando con un patrón, por las razones dadas en II. 3.6., sino comparando las intensidades en la partícula y en la matriz. Admitiendo para ésta última un valor igual al contenido real de la aleación, se puede dar un valor aproximado de $K_{Ca} = 5,28\%$ por lo que atribuimos a esta fase la composición Pb_3Ca .

La fotografía b. de la lámina V corresponde a la aleación Pb-0,11%Ca-3,2%Sn. En este caso se ha detectado también un solo tipo



a. Pb-0,16%Ca-0,24%Sn, estructura de equilibrio a temperatura ambiente. Imagen de electrones secundarios, 1.000 x.



b. Pb-0,11%Ca-3,2%Sn, estructura de equilibrio a temperatura ambiente. Imagen de electrones secundarios, 1.000 x.

de fase, que en las mismas condiciones permite obtener unos valores para la relación de intensidades de:

$$K_{Pb} = 59,7\%$$

$$K_{Sn} = 28,5\%$$

$$K_{Ca} = 3,9\%$$

por lo que a esta fase se le atribuye la composición $Pb_3Sn_3Ca_2$.

La lámina VI corresponde a la aleación Pb-0,15%Ca-2,0%Sn. En este caso aunque la morfología de las partículas parece igual, la microsonda indica que las de tamaño grande tienen una composición química distinta de las de tamaño pequeño. Para las partículas grandes se obtienen los siguientes valores de la relación de intensidades:

$$K_{Pb} = 47,3\%$$

$$K_{Sn} = 22,6\%$$

$$K_{Ca} = 9 \%$$

que se atribuye a la fase $Pb_3Sn_3Ca_2$.

Las partículas pequeñas, con unos valores de la relación de intensidades:

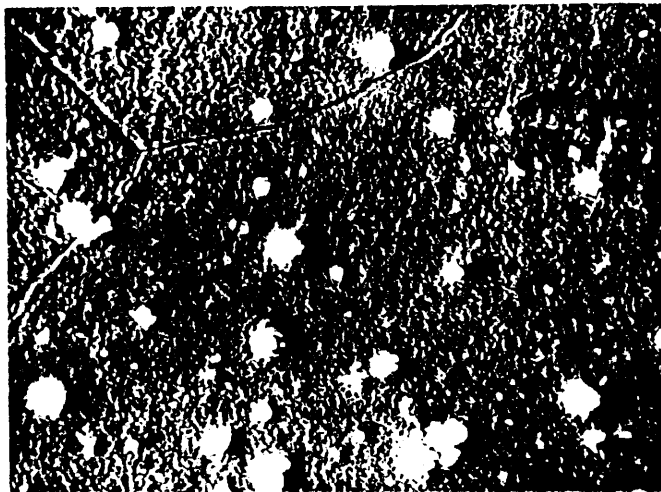
$$K_{Pb} = 93\%$$

$$K_{Sn} = 0,9\%$$

$$K_{Ca} = 1\%$$

corresponden a la fase Pb_3Ca .

Estos resultados confirman la interpretación dada a las figuras 10 a 16 y que permiten dibujar las secciones isotérmicas representadas en la figura 9.



Pb-0,15%Ca-2,0%Sn, estructura de equilibrio a temperatura ambiente. Imagen de electrones secundarios, 1.000 x.

III.2. FENOMENOS DE PRECIPITACION EN LAS ALEACIONES Pb-Ca-Sn

III.2.1 Condiciones iniciales y tratamientos

En cualquier estudio de envejecimiento deben establecerse unas condiciones iniciales, a partir de las cuales se empiecen a determinar las variaciones de propiedades con el tiempo. En el presente caso, el establecimiento de tales condiciones iniciales ha constituido una decisión difícil de tomar. Normalmente, cuando hay una temperatura a la cual todos los aleantes se encuentran en solución sólida, el criterio más científico y que establece unas condiciones perfectamente reproducibles, es el de solubilizar la aleación a esa temperatura y templar hasta la temperatura ambiente, produciendo así una solución sólida sobresaturada que, lógicamente, da lugar a fenómenos de precipitación y segregación, normalmente agrupados bajo la denominación común de envejecimiento.

En el presente caso, esto no fue posible. En primer lugar, no se conocía el diagrama de equilibrio, por lo que no podía establecerse la temperatura de solubilización, caso de que existiera. Luego, se ha visto que solo para una región muy pequeña es posible tal solubilización. Además, y por la misma razón, se corría el riesgo de elegir una temperatura excesivamente elevada que diera lugar a una fusión parcial de la aleación, al sobrepasar el correspondiente punto de "solidus". Por ello, se decidió establecer unas condiciones semejantes, hasta donde ello era factible, a las que se dan en las rejillas de baterías fabricadas por los procedimientos más avanzados. Estos consisten, más o menos, en hacer girar un cilindro refrigerado y semisumergido en el caldo, que arrastra hacia su parte más elevada una capa de

aleación rápidamente solidificada. Esta capa se arranca antes de que vuelva a introducirse en el caldo, y se lamina. Luego se punzona y se expande para conformar las rejillas. Se trata pues de una forma de colada continua seguida de laminación. Para imitar estas condiciones, se sometieron las aleaciones a un tratamiento térmico de una hora a 300°C (temperatura máxima a la que se tenía la seguridad de no producir fusión parcial) seguido de un temple en una mezcla de hielo y agua. Esta mezcla se eligió porque da una temperatura constante y reproducible y un enfriamiento muy rápido, en razón de la gran capacidad calorífica del agua. Una vez templadas, las aleaciones se laminaban, a temperatura ambiente, hasta una reducción de espesor de un 80%, lo que se aproxima a la práctica industrial. De esta forma se estudia la precipitación en aleaciones fuertemente deformadas y con una estructura de granos alargados. Como complemento y término de comparación, y teniendo en cuenta la imposibilidad de conseguir aleaciones en solución sólida sobresaturada y de grano fino y homogéneo, se estudiaron tres aleaciones con un tratamiento de laminación, solubilización a 300°C y temple a 0°C. Luego se vió que solo una de ellas quedaba situada en el campo α a 300°C. Como a 25°C pasa al campo $\alpha+\beta+\gamma$ ésta es una de las aleaciones que muestran un envejecimiento acusado. Sin embargo, esta aleación presenta un tamaño de grano muy grande, sin duda a causa de su bajo contenido de aleantes, lo que puede afectar al estudio de sus propiedades mecánicas.

A continuación se presenta dos listas de aleaciones, la primera correspondiente a aquellas cuyo tratamiento incluye laminación (tratamiento A) y la segunda a las que solo han sido solubilizadas y templadas (tratamiento B).

Tratamiento A: Solubilización a 300°C durante una hora, temple a 0°C y deformación en frío de un 80%.

Pb-0,055%Ca-0,45%Sn

Pb-0,035%Ca-1,65%Sn

Pb-0,042%Ca-3,00%Sn

Pb-0,11 %Ca-0,51%Sn

Pb-0,10 %Ca-1,60%Sn

Pb-0,082%Ca-3,00%Sn

Pb-0,25%Ca-0,50%Sn

Pb-0,20%Ca-1,55%Sn

Pb-0,195%Ca-3,00%Sn

Tratamiento B: Solubilización a 300°C durante una hora y temple a 0°C.

Pb-0,055%Ca-0,45%Sn

Pb-0,11 %Ca-0,51%Sn

Pb-0,25 %Ca-0,50%Sn

La discusión sobre el diferente comportamiento frente a la precipitación de las aleaciones dependiendo de que se hayan tratado según A o B se hará a continuación, cuando se presenten los resultados de las curvas de microdureza, tracción y resistencia eléctrica y los de la observación metalográfica.

III.2.2 Medidas de resistencia eléctrica

Los resultados de las medidas de resistencia eléctrica se muestran en las figuras 17 a 23.

En ellas se ha representado la variación de la resistencia de las probetas con el tiempo, refiriendo en cada momento el valor obtenido al valor inicial, es decir R/R_0 .

Se ha estimado que los errores introducidos en estas medidas se deben a los errores debidos al propio puente, y al error procedente de la oscilación de temperatura, por estar el puente de medida a $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Puesto que las lecturas realizadas en el puente proceden de la indicación que hace la aguja del galvanómetro de que las resistencias están equilibradas, se ha considerado un error en las lecturas de cinco unidades, con lo cual el error es del orden de un 0,1%.

El error debido a una oscilación de temperatura de 1°C es del 0,4%, si se considera que el coeficiente de temperatura de la resistencia de la aleación es prácticamente a estos efectos el del plomo puro, $42,2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (54).

La suma de estos dos errores conduce a un error de 0,5% del valor medido. Las variaciones totales máxima y mínima de la resistencia durante el envejecimiento han sido de un 5% y un 3% respectivamente, lo que comparándolo con el error total calculado anteriormente es perfectamente admisible. Por lo tanto el error relativo de estas medidas oscila respecto a la variación total entre un máximo del 16% y un mínimo del 10%.

III.2.3 Medidas de microdureza Vickers

Los resultados de los ensayos de microdureza se muestran en

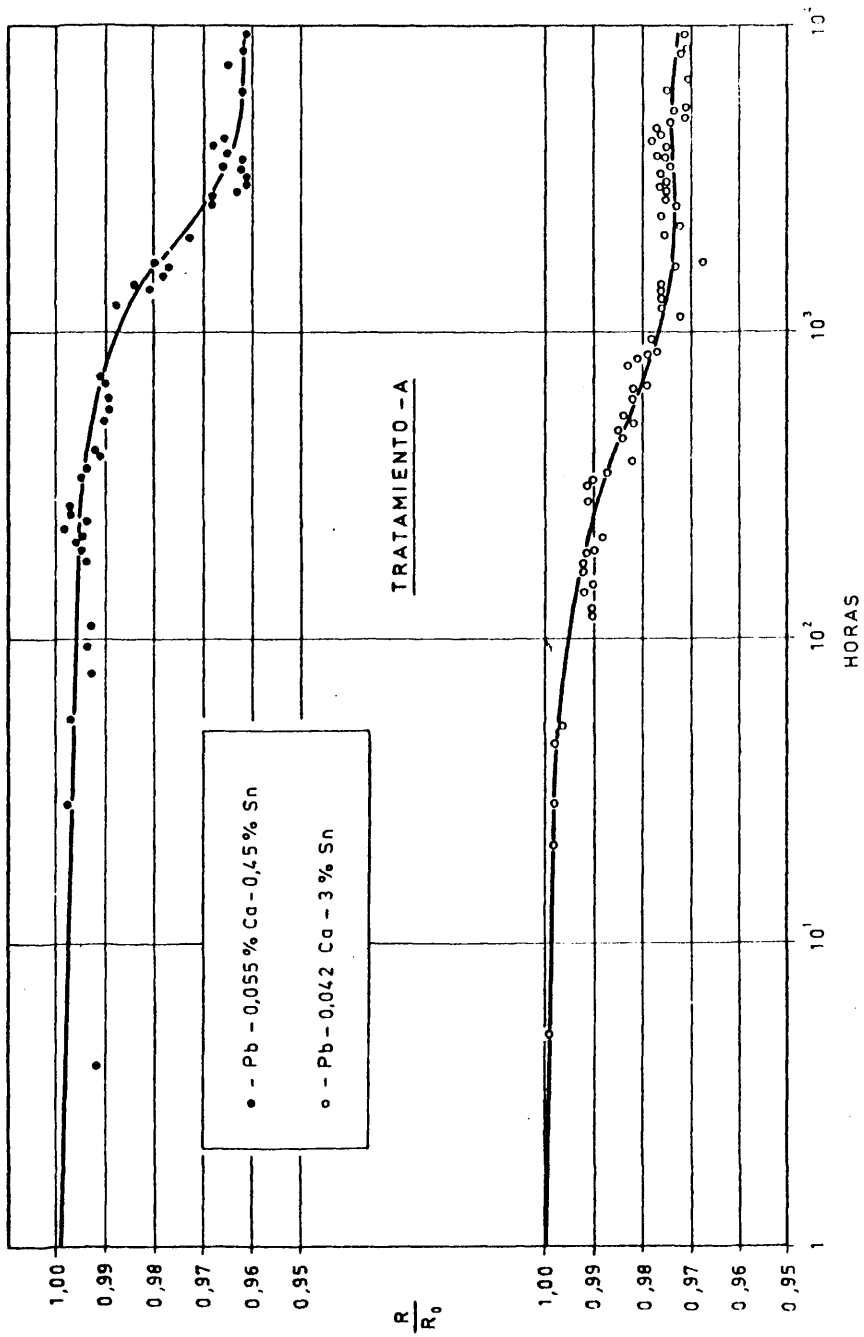


FIG. 17 -

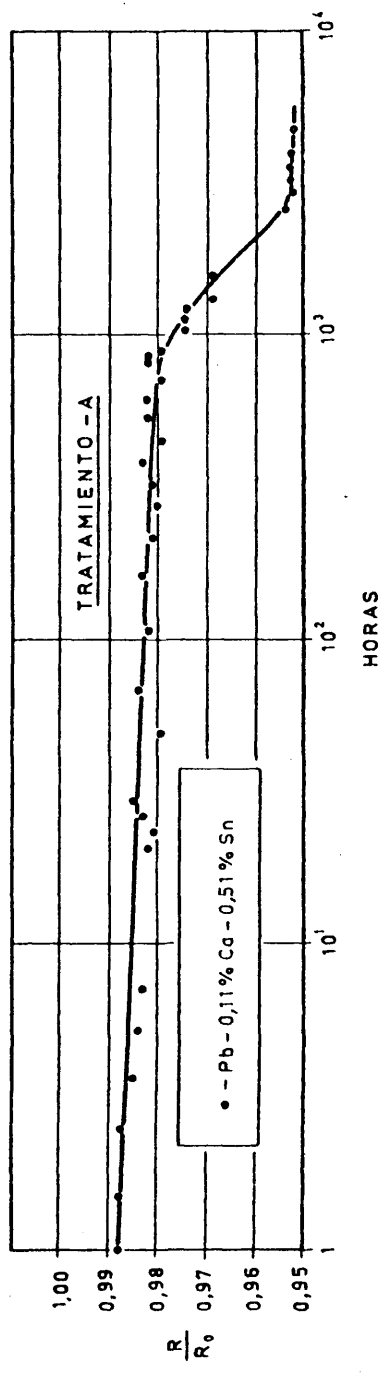


FIG. 18 -

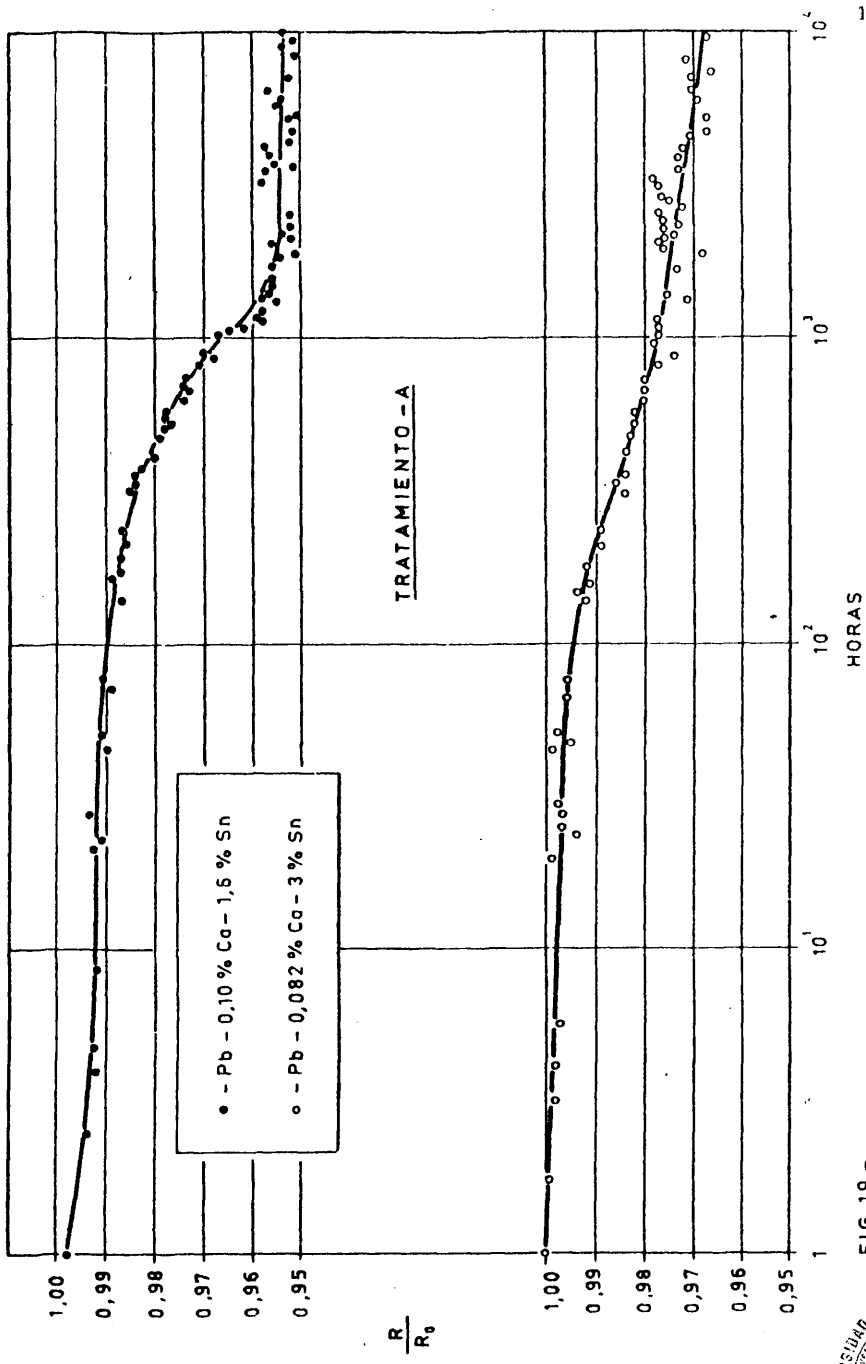


FIG.19 -



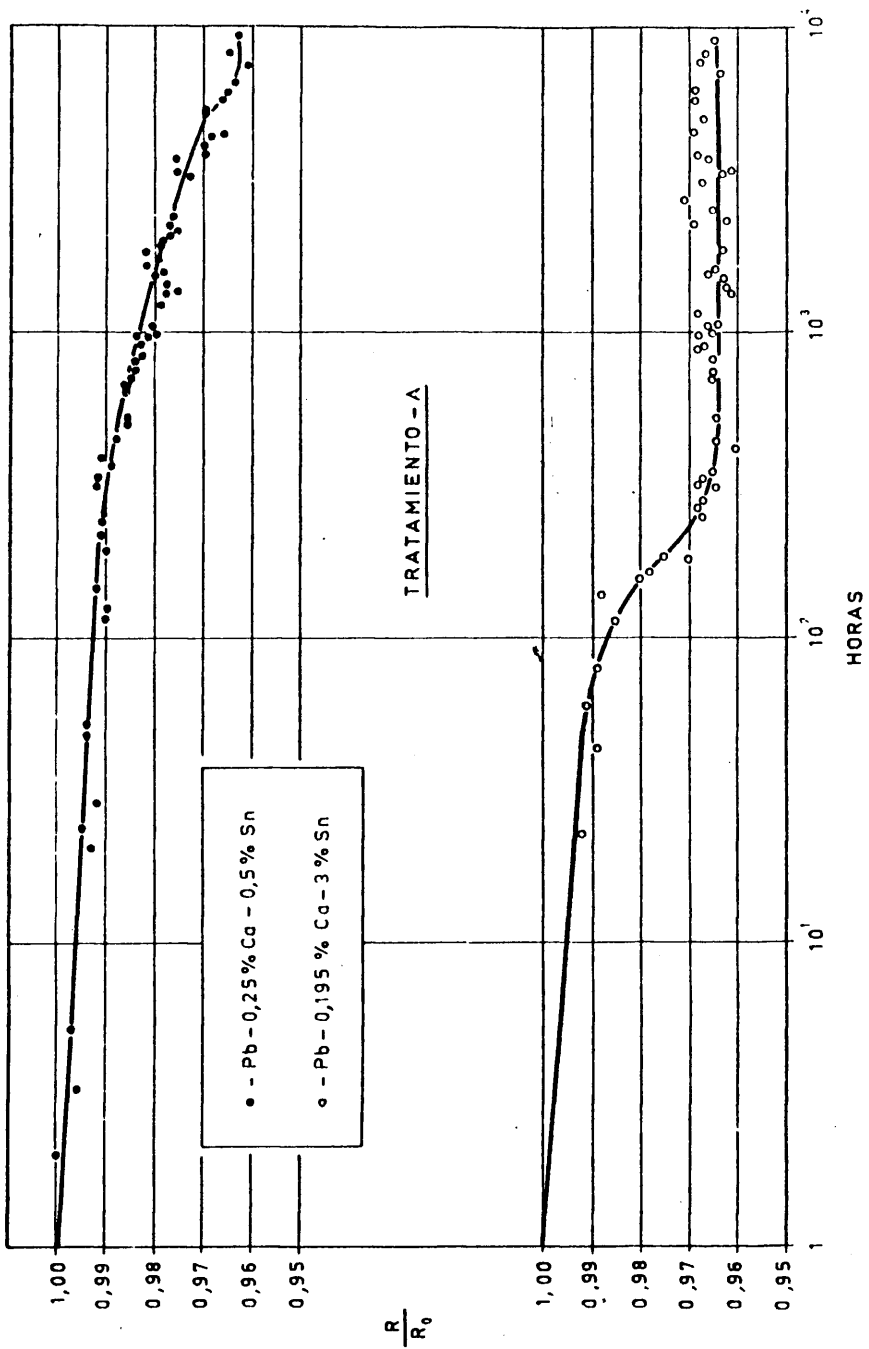


FIG.20 -

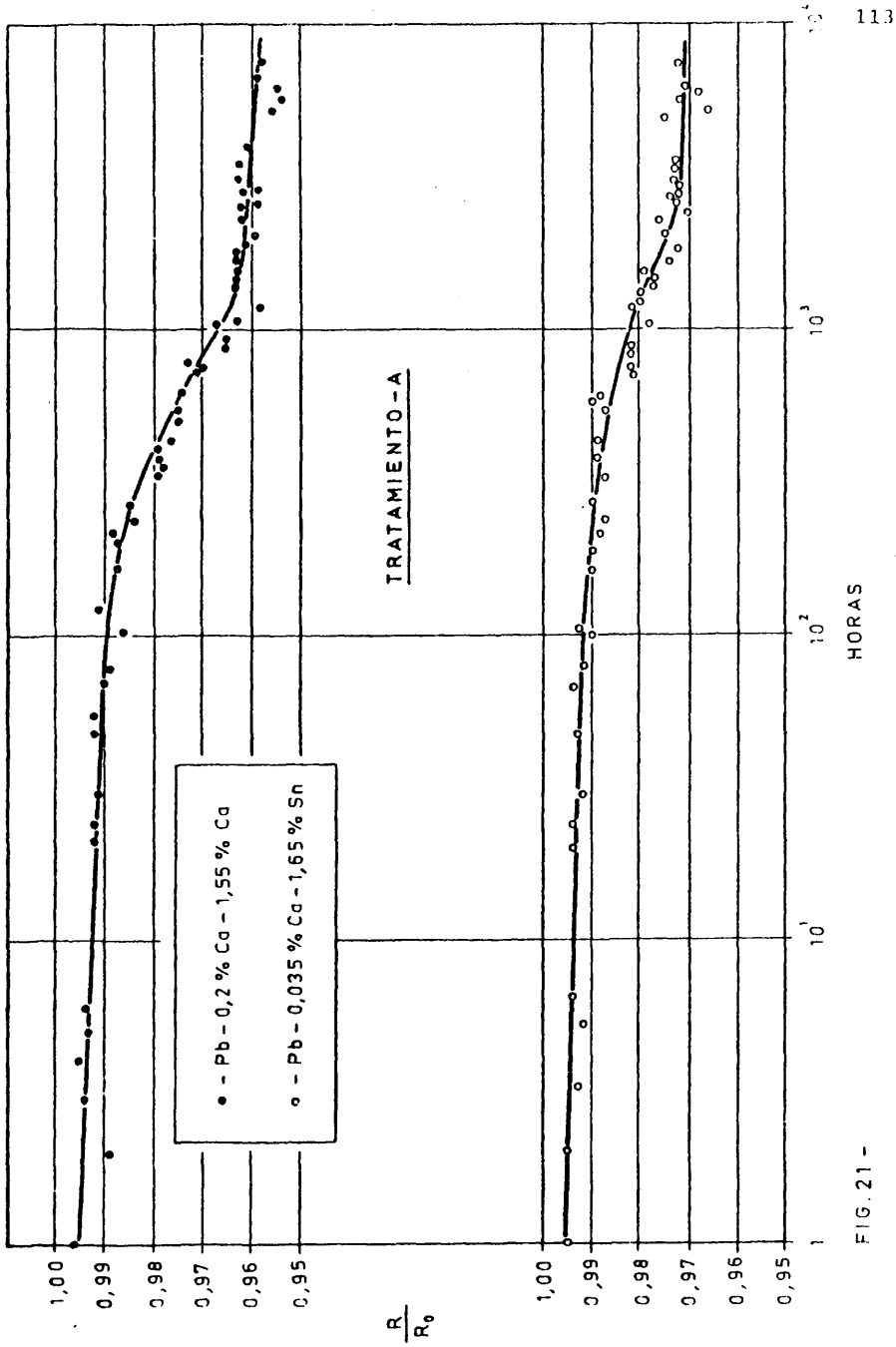


FIG. 21 -

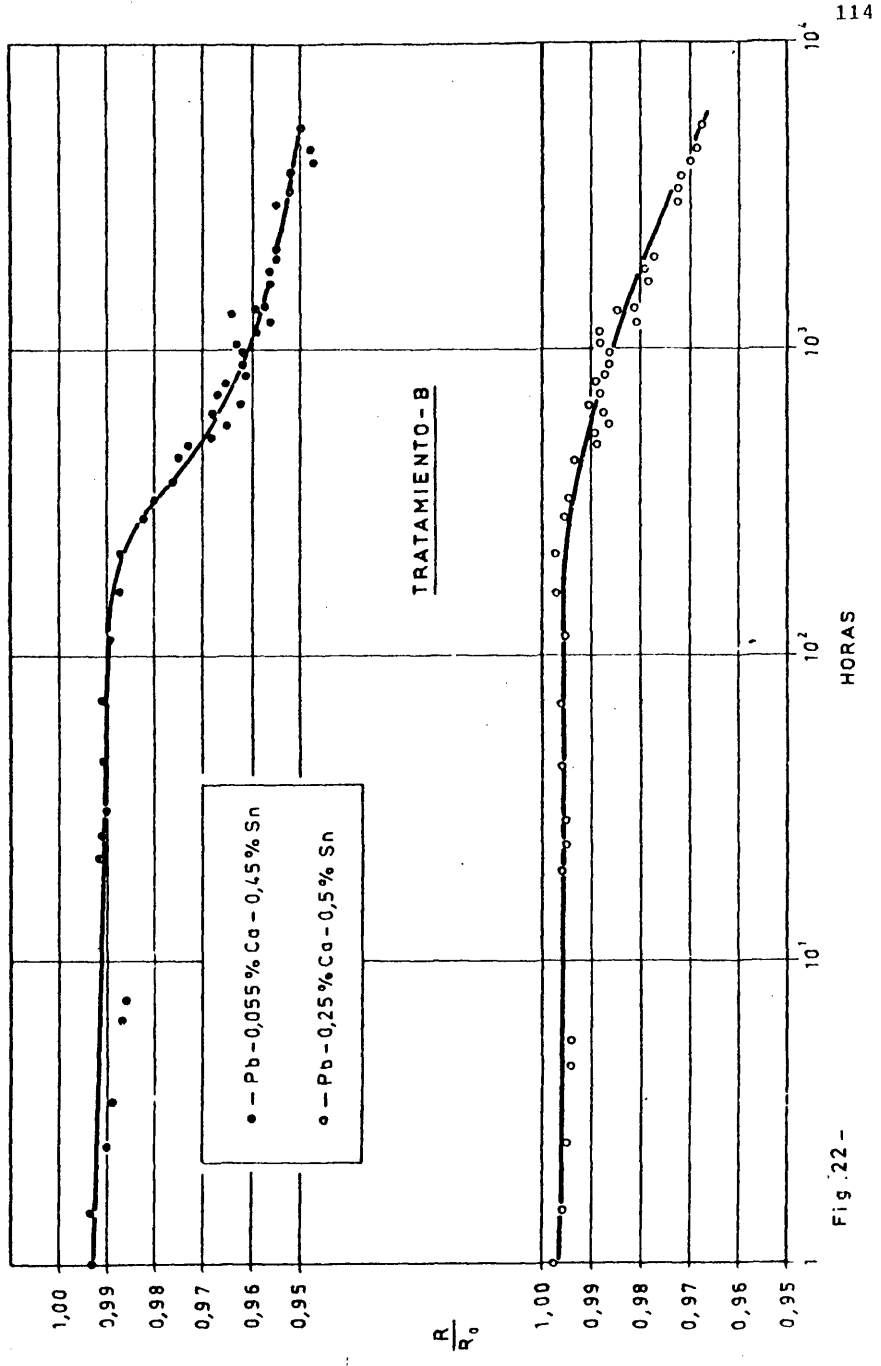


Fig. 22 -

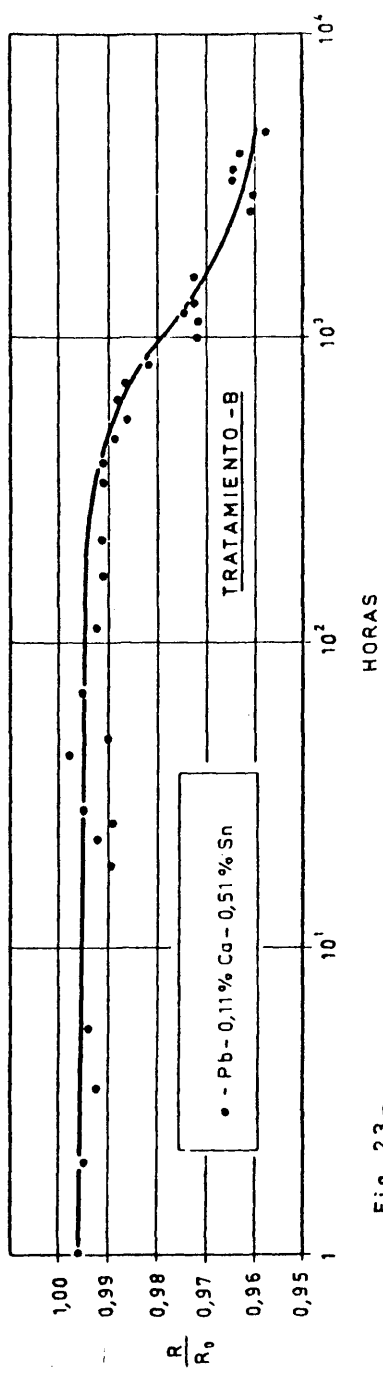


Fig. 23 -

las figuras de 24 a 32. En ellas se han representado las variaciones de la microdureza frente al tiempo en horas.

Como es sabido, la imprecisión debida a la medida de la diagonal de la huella es siempre mucho menor que la dispersión propia del ensayo. Por lo cual no se ha hecho ningún tipo de análisis de los errores.

III.2.4. Ensayos de tracción

Estos ensayos solo se han realizado en probetas que han sufrido una deformación en frío, es decir las que se han sometido al tratamiento A.

Las figuras 33 a 35 representan las variaciones de la resistencia a la tracción frente al tiempo en horas, y las figuras 36 a 38 son las variaciones del límite elástico convencional al 0,05%, también frente al tiempo. No se han considerado los valores del alargamiento, puesto que la dispersión en las medidas era muy grande debido a que la mayoría de las probetas presentaban más de una estricción.

Antes de comenzar cada ensayo se ajustaban los ceros eléctrico y mecánico y se calibraba la máquina convenientemente.

III.2.5. Metalografía

Todas las aleaciones, en las que se ha estudiado el fenómeno de precipitación, han sido observadas por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y de transmisión y en todas ellas se ha utilizado también el análisis químico mediante microsonda electrónica .

La estructura inicial de todas las probetas sometidas al tra

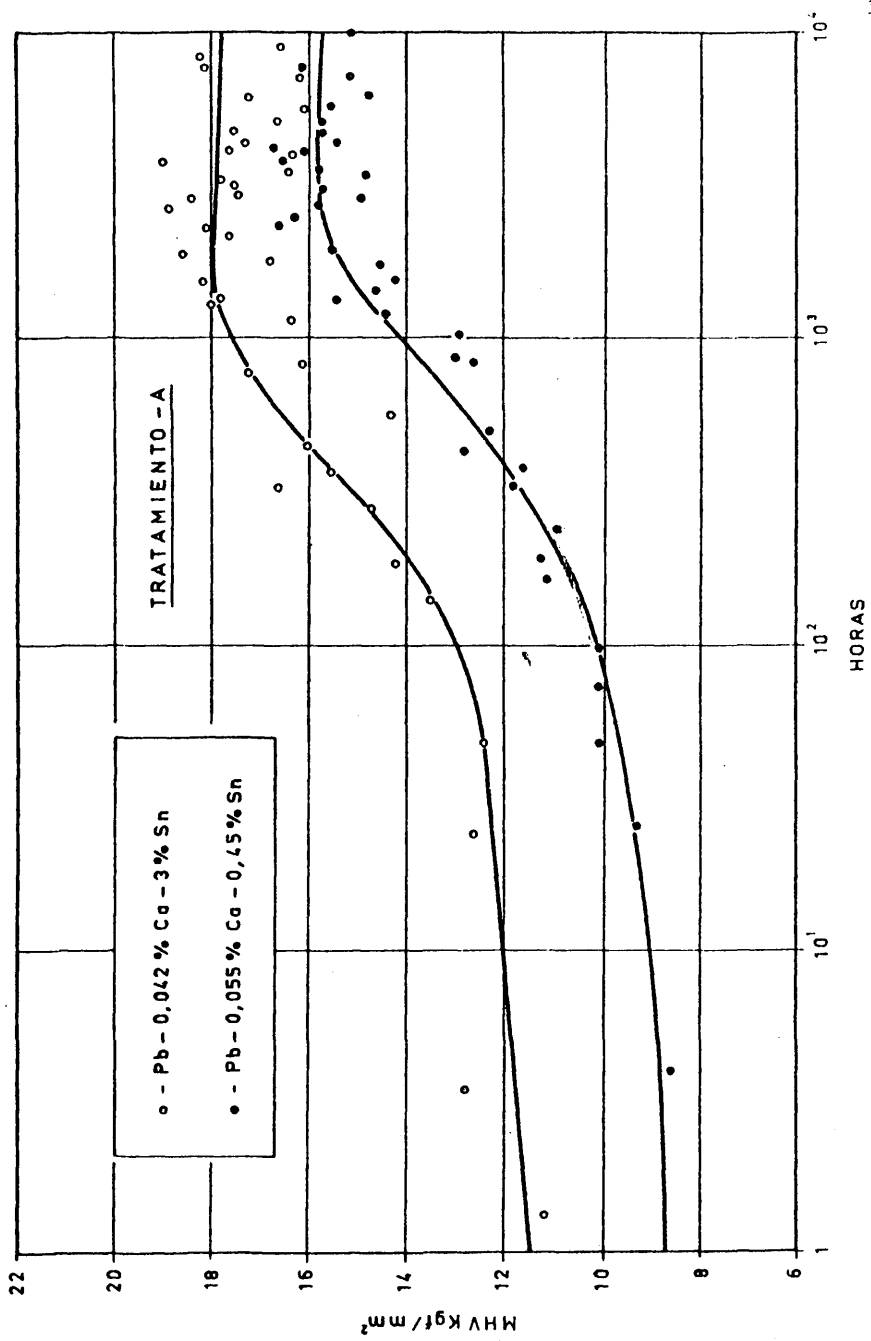
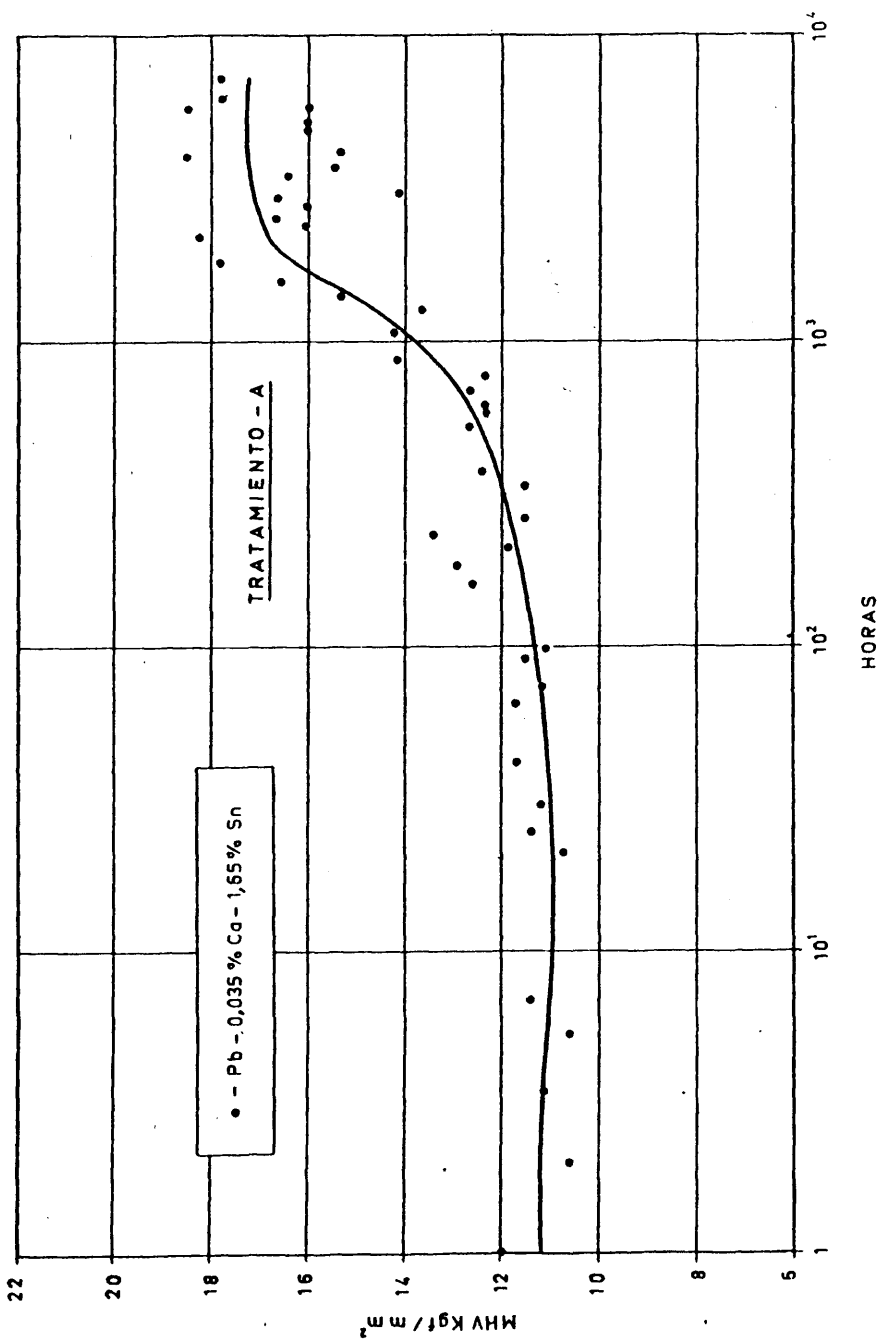


FIG. 24 -



HORAS

FIG. 25 -

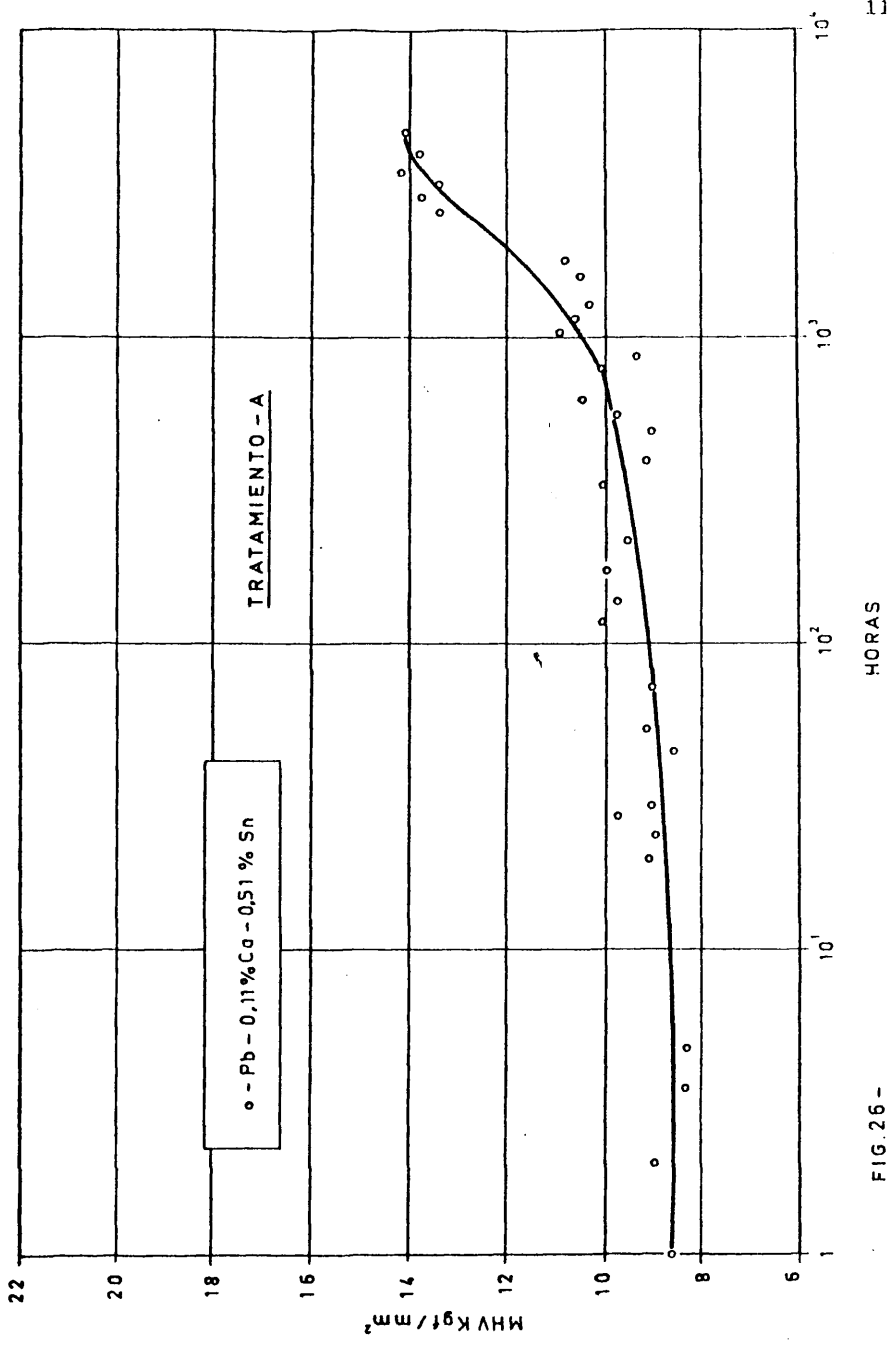


FIG. 26 -

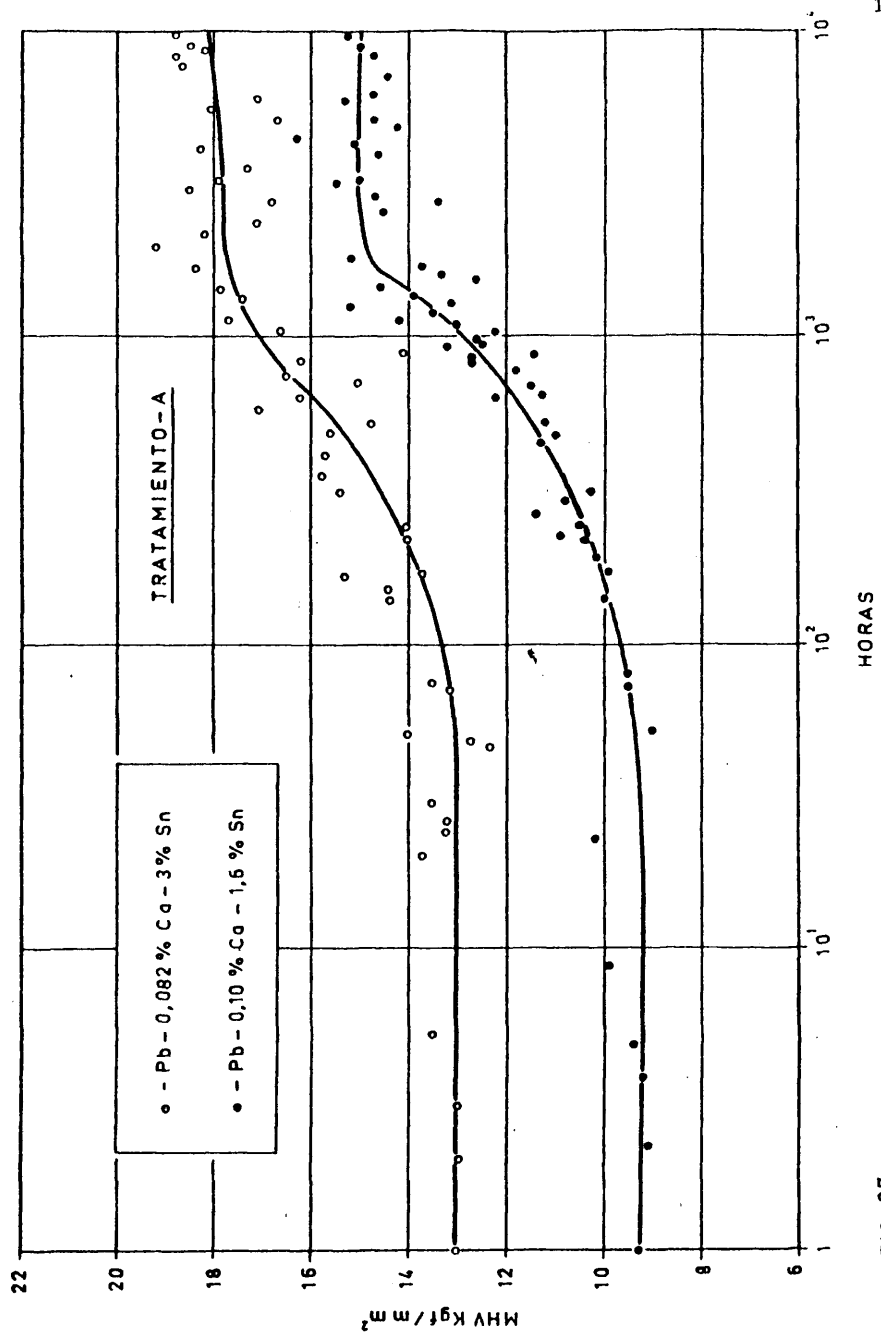


FIG. 27 -

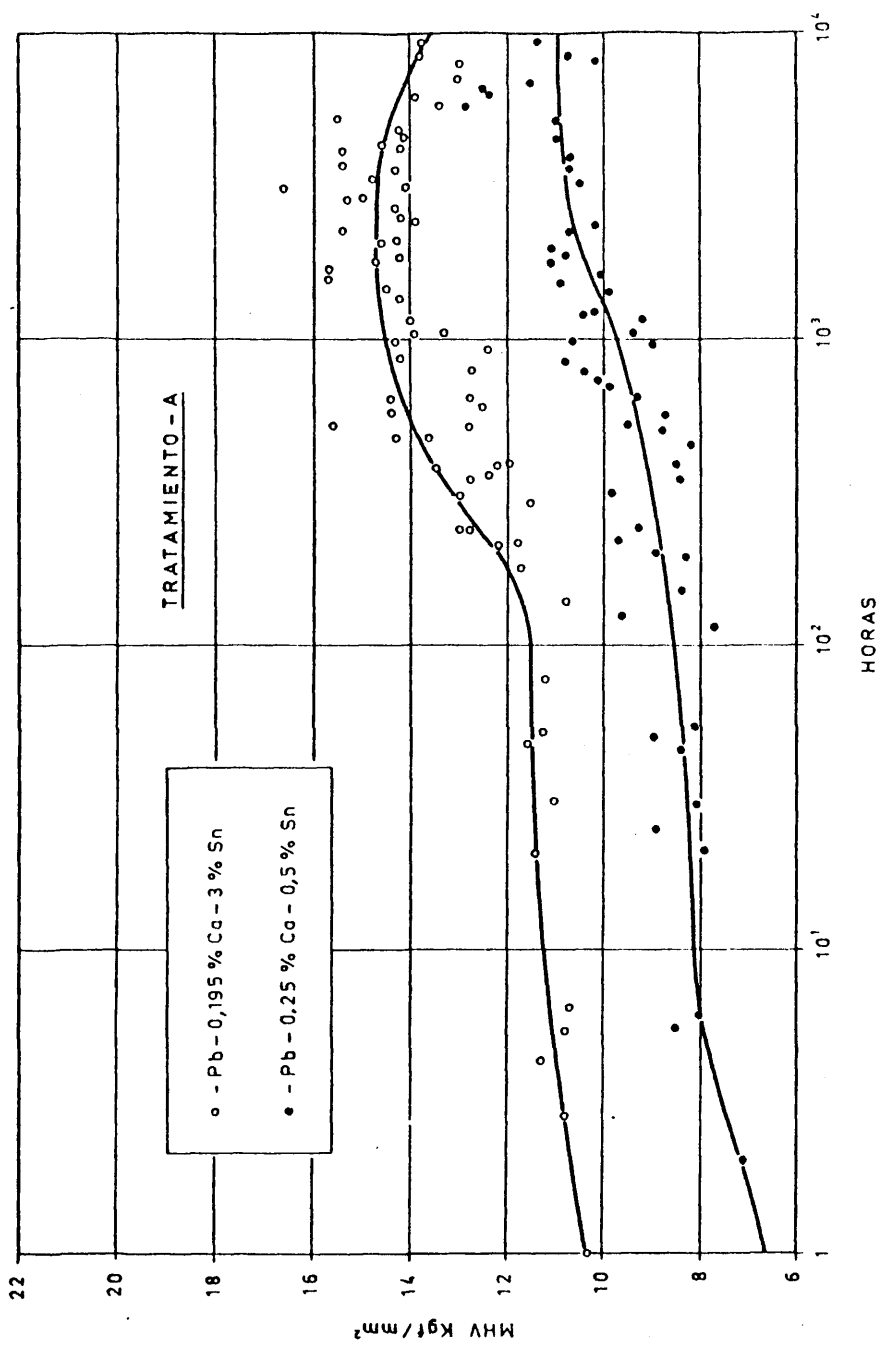


FIG. 28 -

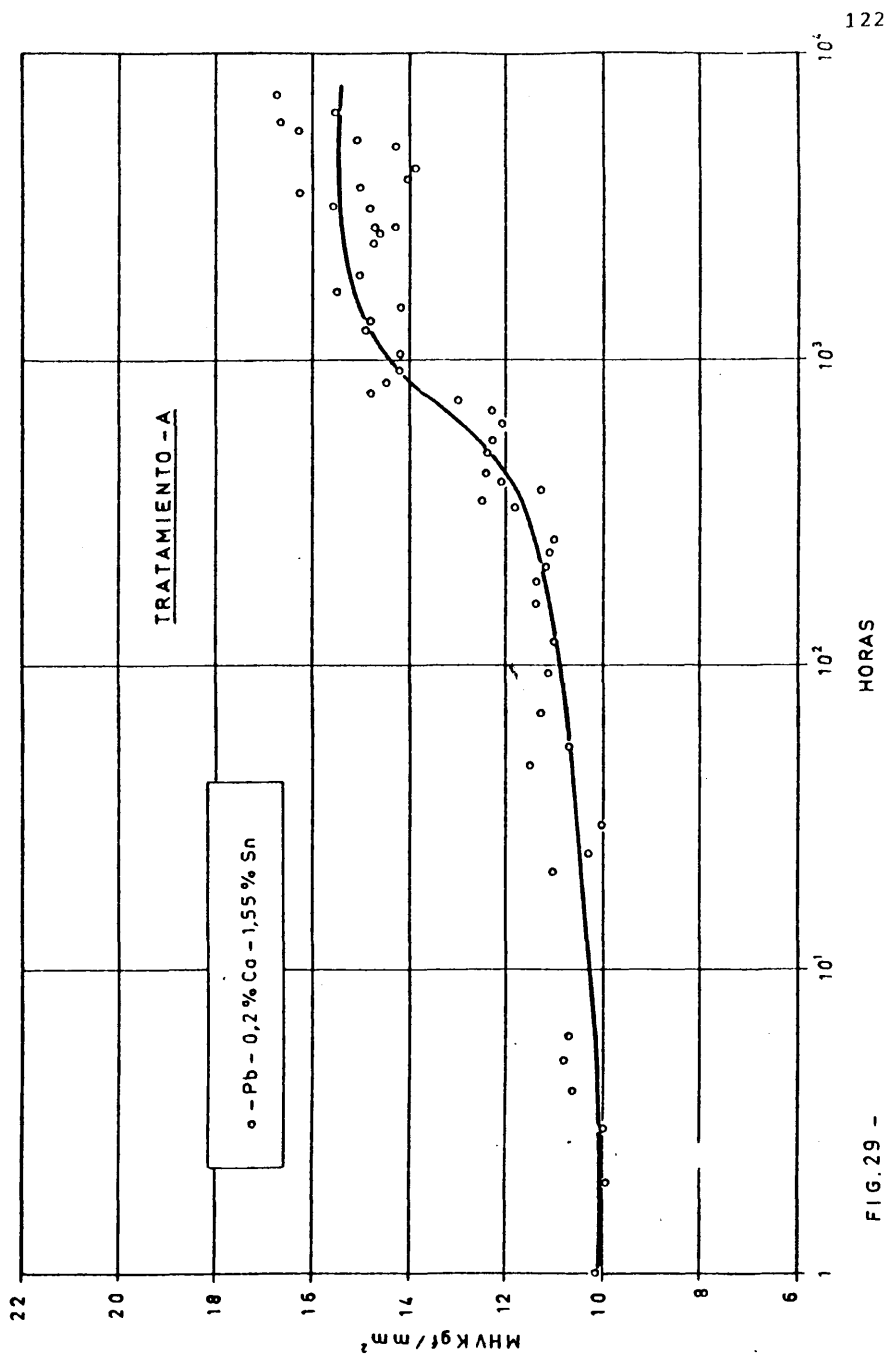


FIG.29 -

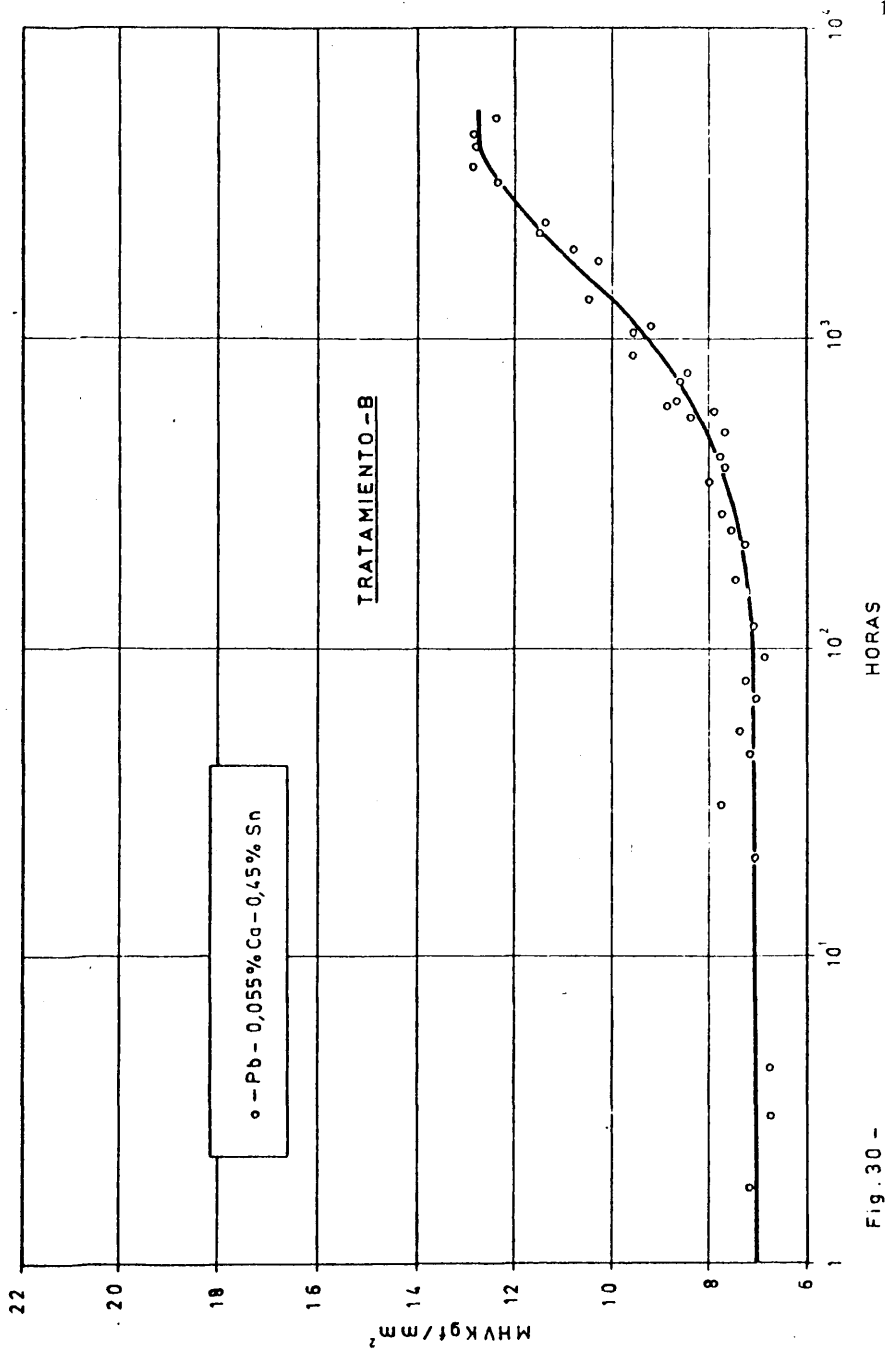


Fig. 30 -

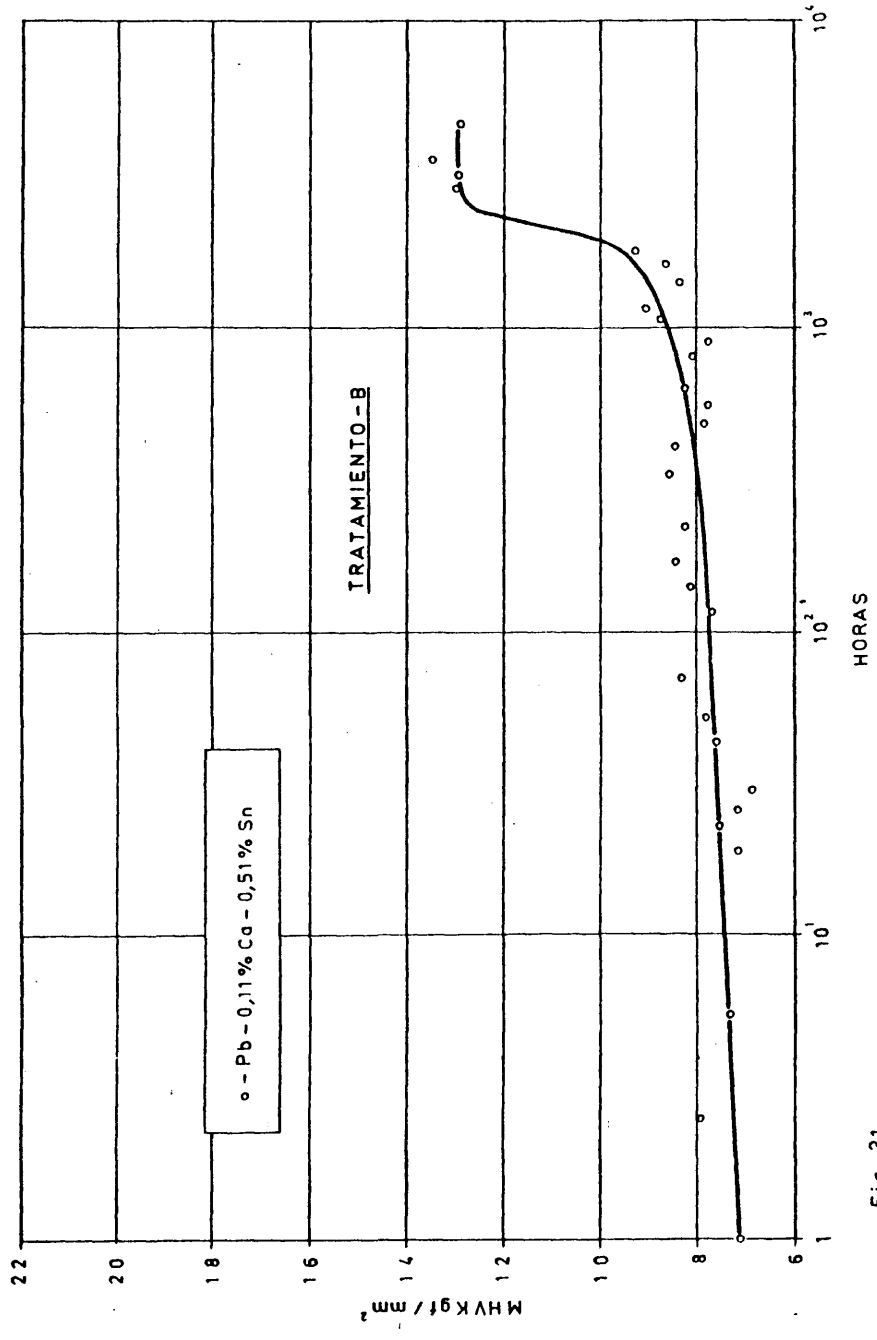


Fig. 31 -

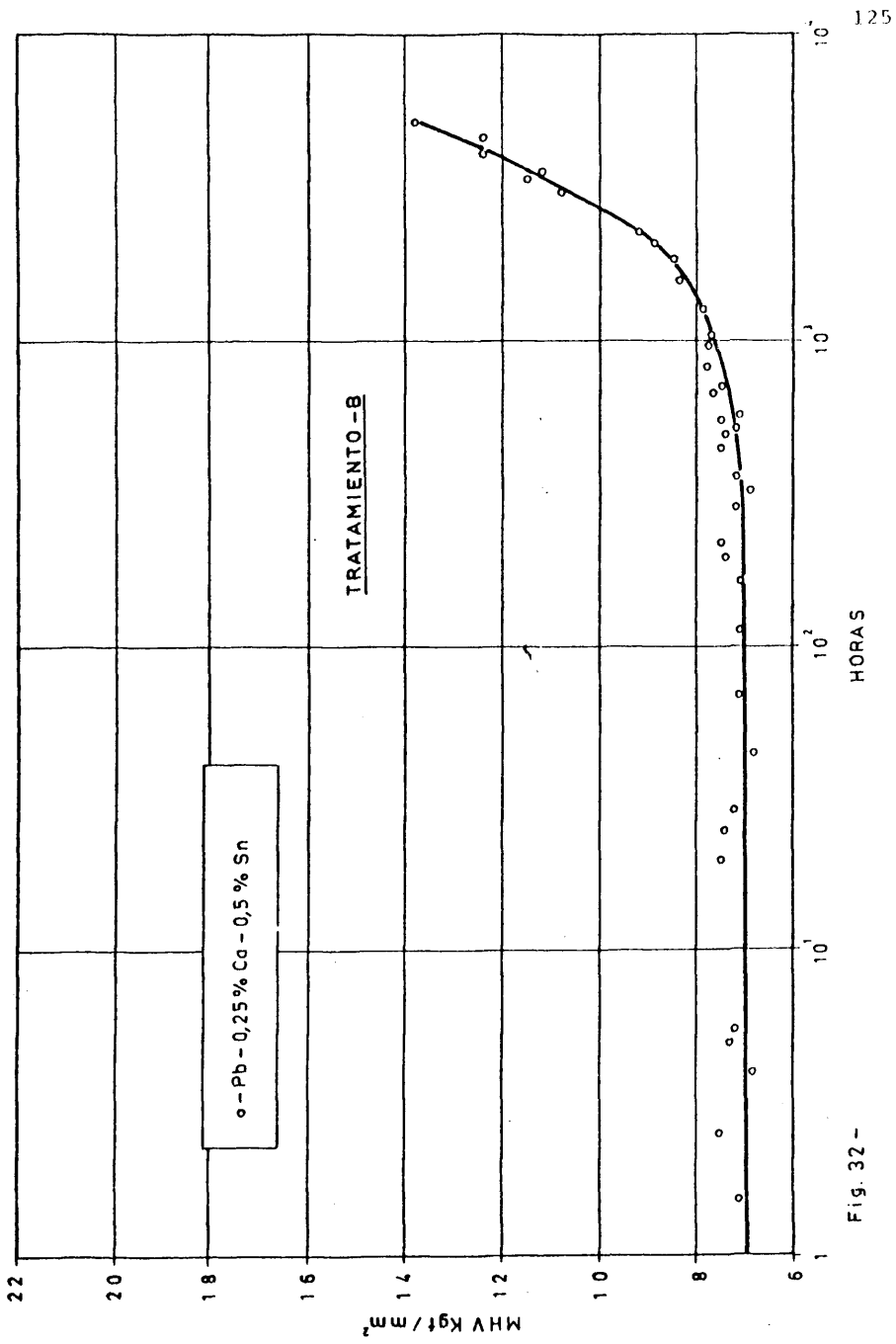


Fig. 32 -

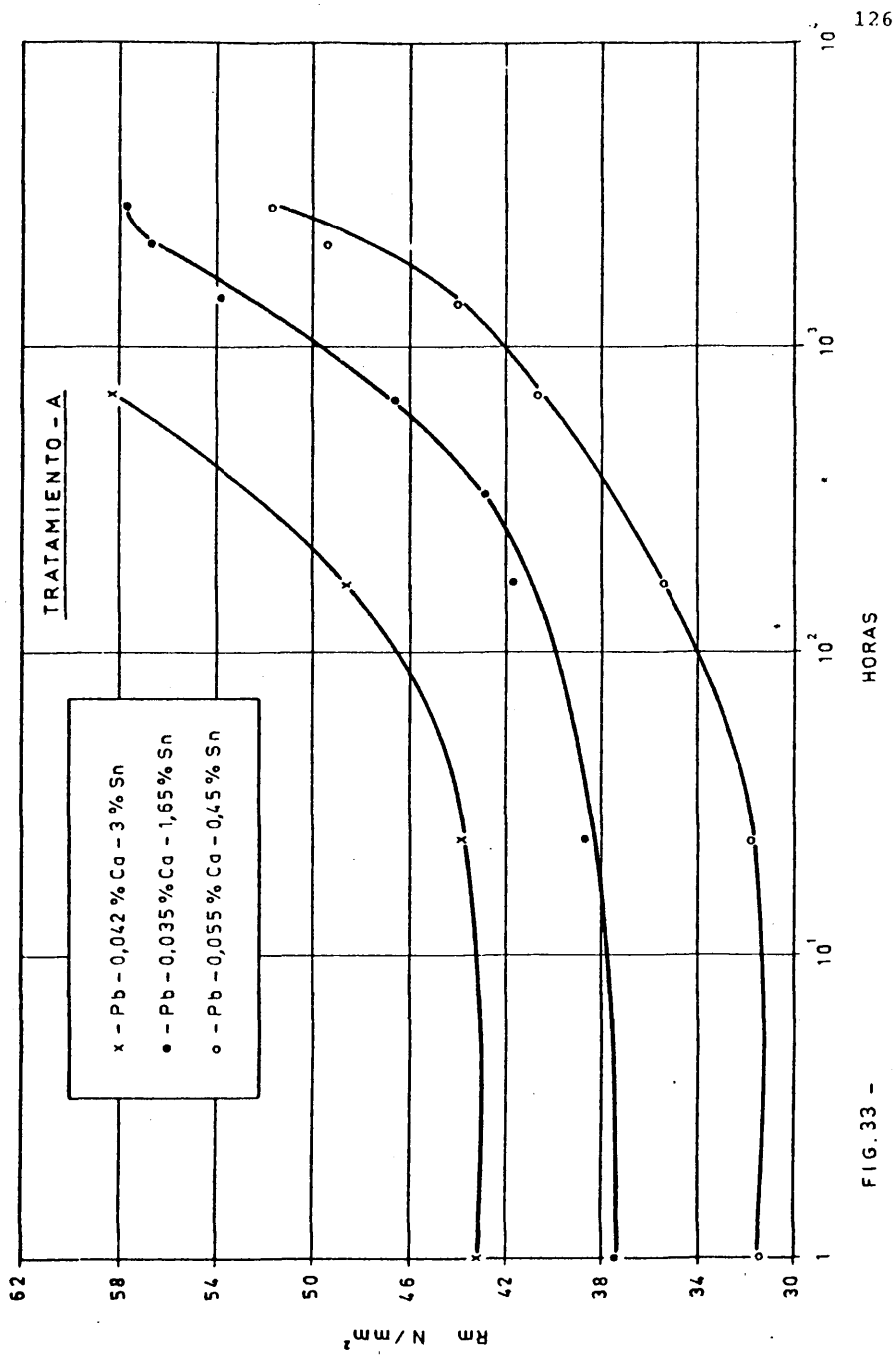


FIG. 33 -

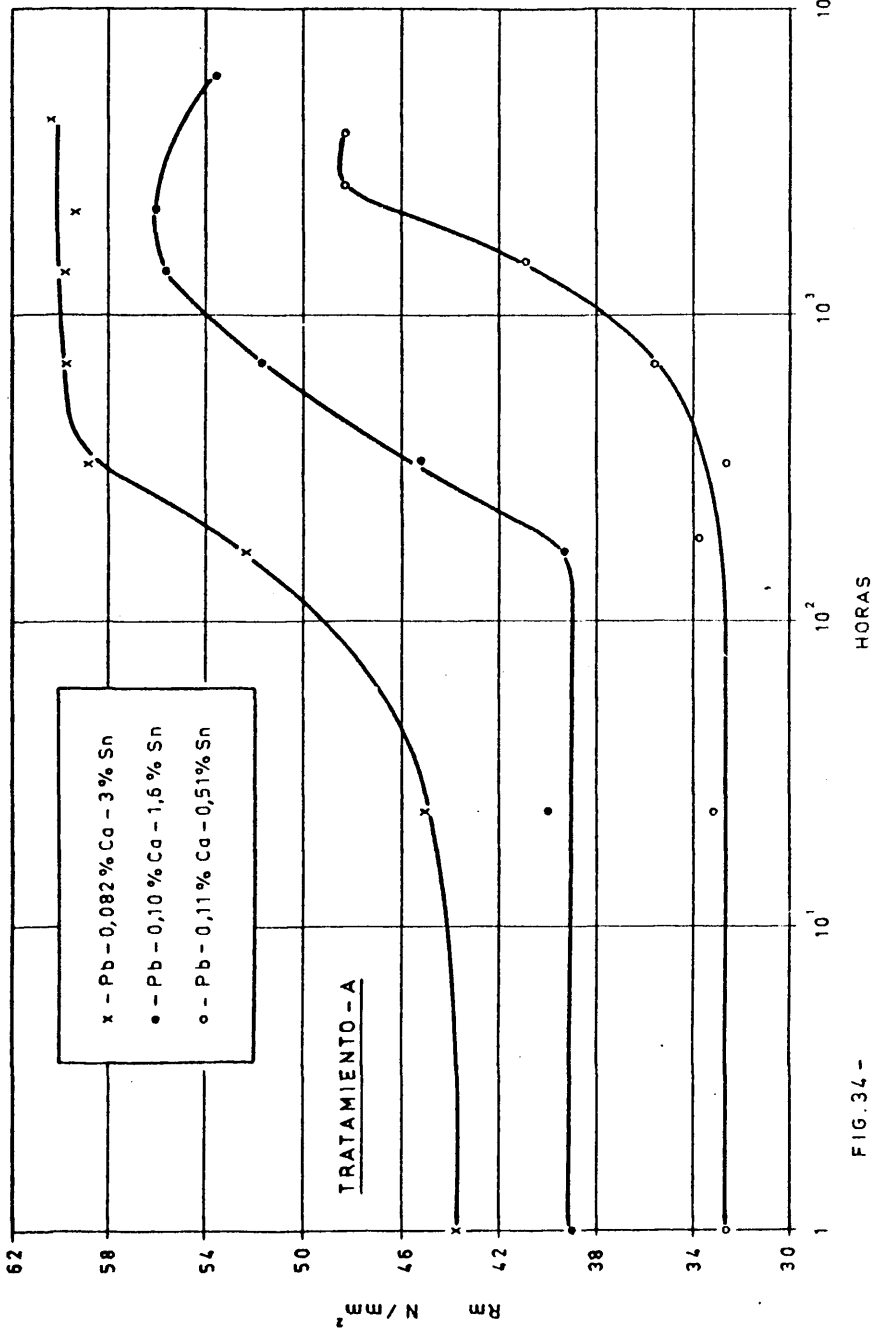


FIG. 34 -

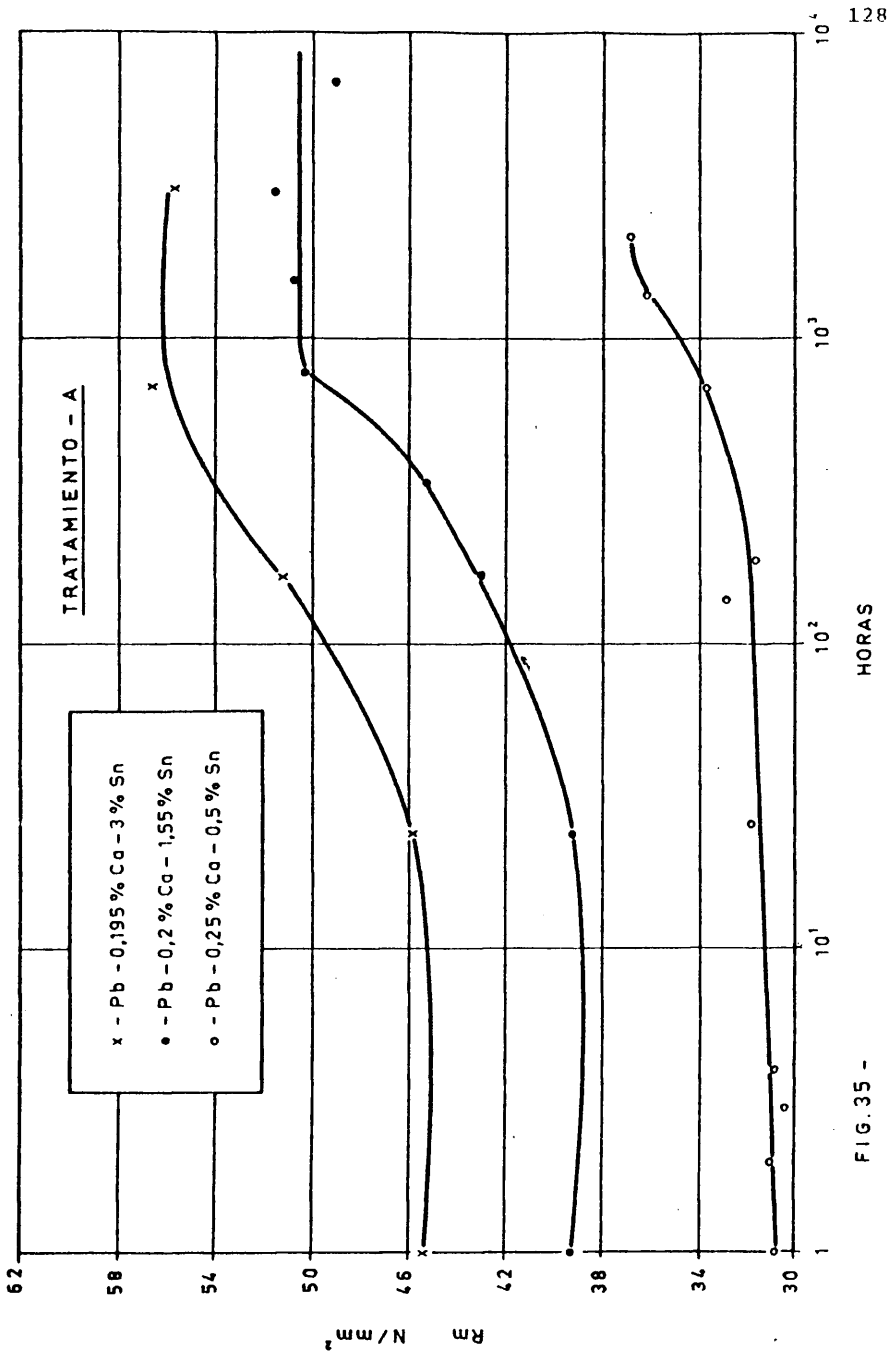


FIG.35 -

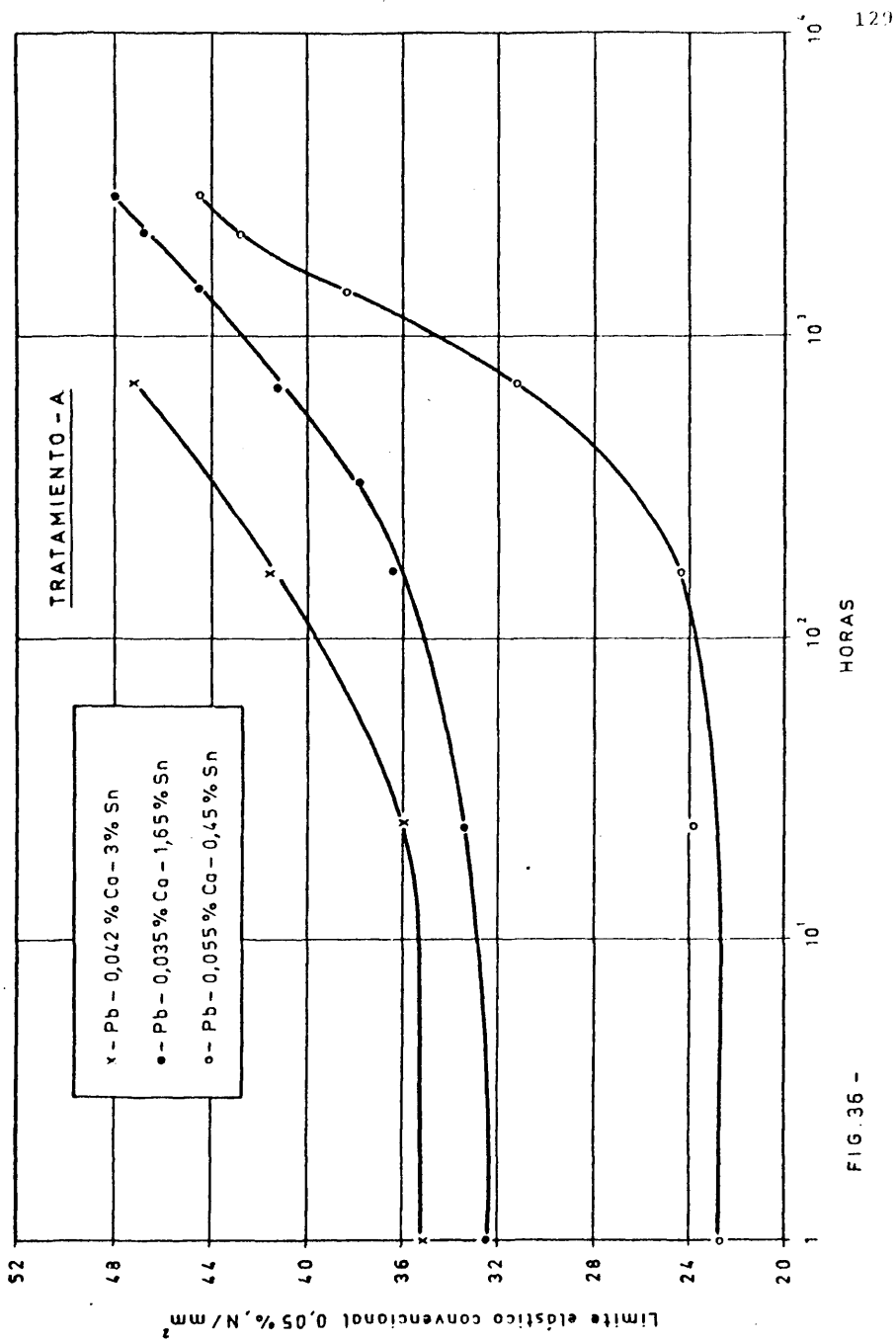


FIG. 36 -

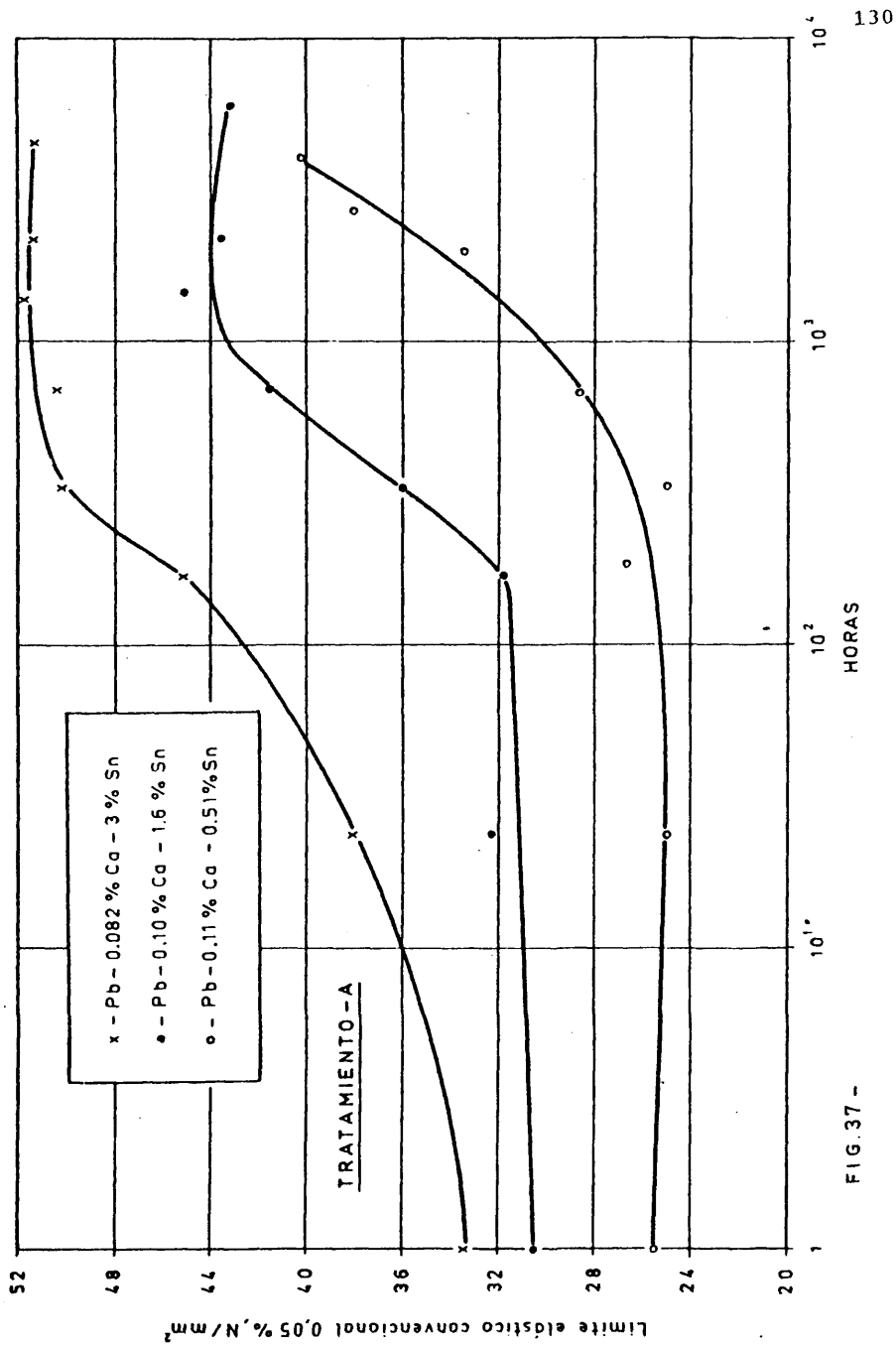


FIG. 37 -

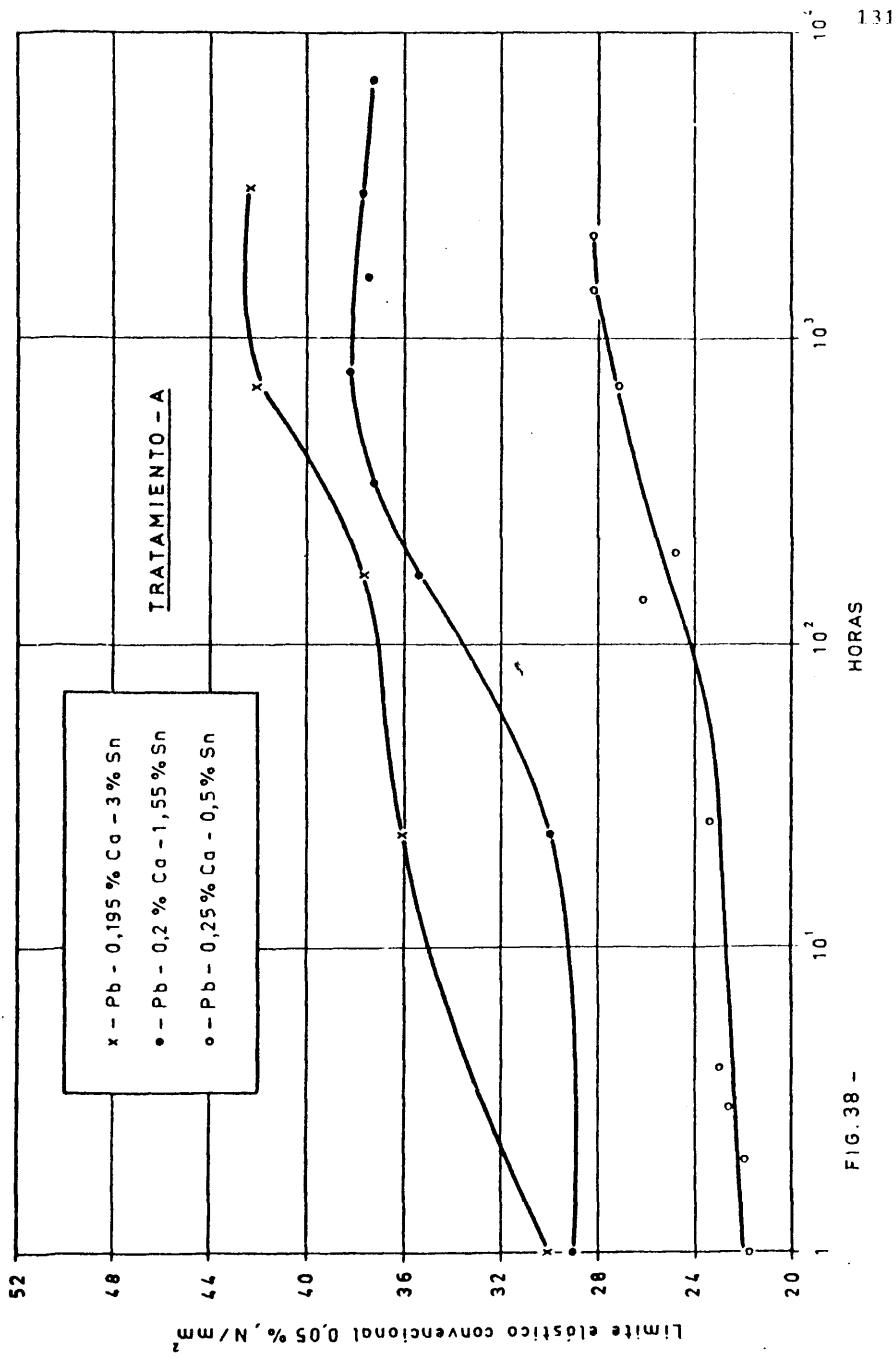


FIG. 38 -

tamiento A es la típica del material laminado en frío. Es decir, grano alargado en la dirección de laminación, con una variación grande de tamaño entre las distintas aleaciones, ya que como se sabe el calcio creciente refina el grano y el estaño añadido al Pb-Ca lo incrementa (33). Como ejemplo de tamaño muy grande se puede mencionar la fotografía VII a, macrografía correspondiente a la aleación Pb-0,035%Ca-1,65%Sn y como caso de menor tamaño, la fotografía VII b, que corresponde a la aleación Pb-0,25%Ca-0,50%Sn.

En general, y dado el intervalo de composiciones estudiado, ya que en el estado de partida se tiene una estructura con más de una fase, excepto en el caso de las aleaciones Pb-0,055%Ca-0,45%Sn y Pb-0,035%Ca-1,65%Sn. En las muestras restantes, resulta evidente que las fases presentes a temperatura ambiente son las mismas que tiene la aleación a la temperatura de recocido y esto se puede comprobar, ya que su estructura no experimenta variación a lo largo del envejecimiento. El examen con microsonda de estas fases muestra que corresponden a las que son de esperar según la región del diagrama a que pertenece la aleación. Un caso típico de esta situación es el de la aleación que se presenta en la lámina VIII, Pb-0,25%Ca-0,50%Sn, en que desde el principio se tiene la fase Pb_3Ca en forma de partículas con un tamaño generalmente inferior a $5\mu m$.

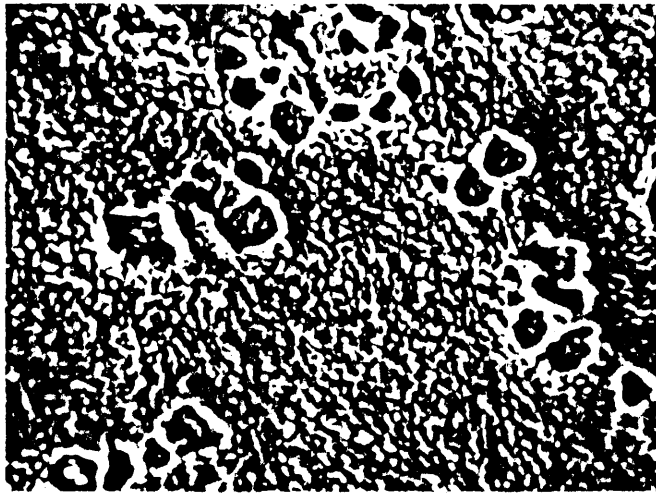
El estado inicial de las probetas sometidas a tratamiento de recocido a $300^\circ C$ y temple, sin deformación posterior, es semejante al de las probetas deformadas en cuanto a las fases presentes, si bien, lógicamente, presenta un tamaño de grano uniforme, y con el aspecto típico del material recocido (fotografía IX a.). En la mayoría de los casos, al pasar de la temperatura de recocido a la temperatura ambien



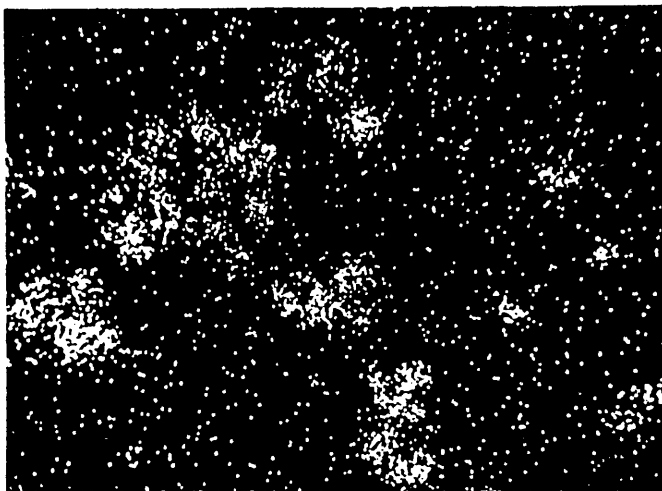
a. Pb-0,035%Ca-1,65%Sn, sometida a tratamiento A. Macrografía 7 x.



b. Pb-0,25%Ca-0,50%Sn, sometida a tratamiento A. 150 x.



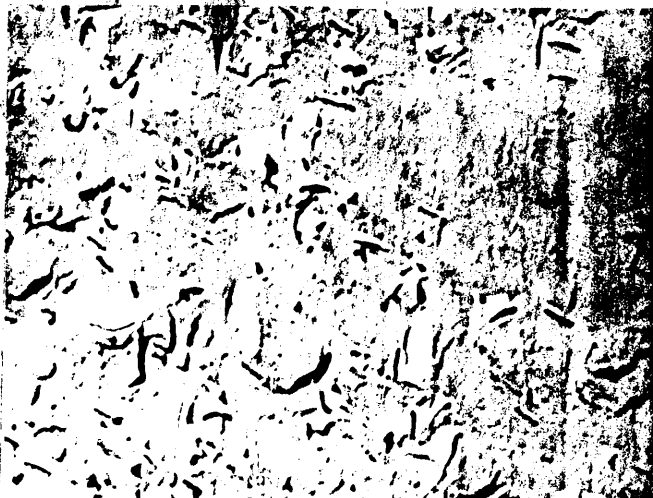
a. Pb-0,25%Ca-0,50%Sn, sometida a tratamiento A y envejecida 312 horas. Imagen de electrones secundarios, 3.000 x.



b. Misma muestra. Imagen de la raya K_{α} del calcio.



a. Pb-0,055%Ca-0,45%Sn, sometida a tratamiento B. 80 x.



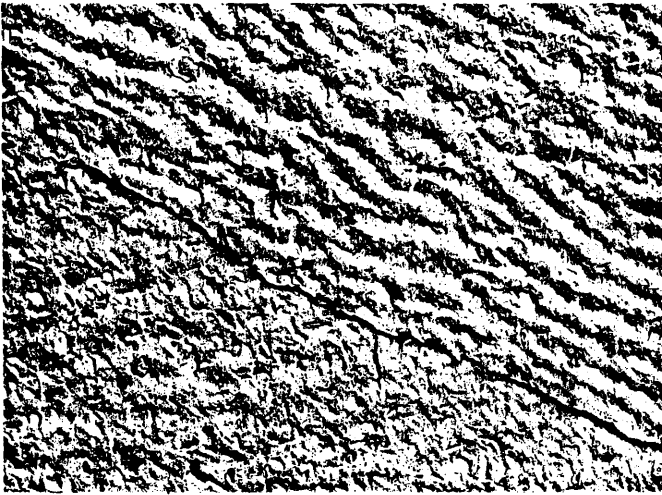
b. Pb-0,20%Ca-1,55%Sn, sometida a tratamiento A y envejecida 1.600 horas. Réplica, 30.000 x.

te, con o sin deformación en frío, como hemos visto, no se cruza una superficie de separación entre un campo α y otro $\alpha+\beta$, $\alpha+\gamma$, $\alpha+\beta+\gamma$.

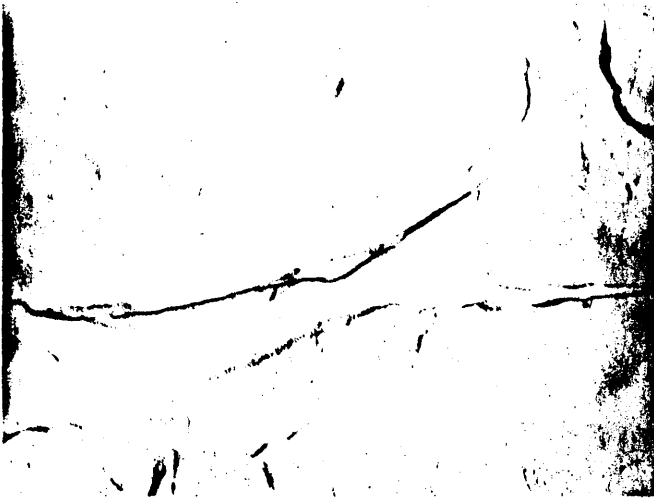
No obstante, las solubilidades en estado sólido sí varían con la temperatura, por lo que hay una fracción de aleantes en solución que es capaz de precipitar, tal como demuestran las curvas de variación de propiedades ya estudiadas. En el aspecto metalográfico no hay una equivalencia entre la variación de propiedades mencionada y la variación de estructura observada; aunque en aquel caso las propiedades mecánicas varían apreciablemente con respecto a las del material templado y deformado, la estructura no se modifica aquí de manera notable.

Sí es posible, no obstante, detectar la presencia de precipitados formados durante el envejecimiento, aunque con un tamaño muy pequeño, por lo que en general esta precipitación se detecta únicamente mediante microscopía electrónica de transmisión sobre réplicas. Casos típicos en que estos precipitados en forma de láminas orientadas se pueden observar metalográficamente, se dan en la fotografía IX b. correspondiente a una aleación Pb-0,20%Ca-1,55%Sn envejecida 1600 horas después de la deformación en frío; en la fotografía X a. correspondiente a la aleación Pb-0,55%Ca-0,45%Sn envejecida 24 horas, sin deformación posterior al temple y en la X b. que corresponde a la aleación Pb-0,25%Ca-0,50%Sn para un tiempo de envejecimiento de 24 horas, sin deformación posterior al temple. Los tamaños medios de partícula en los casos anteriores están comprendidos entre 1000 y 2000 Å.

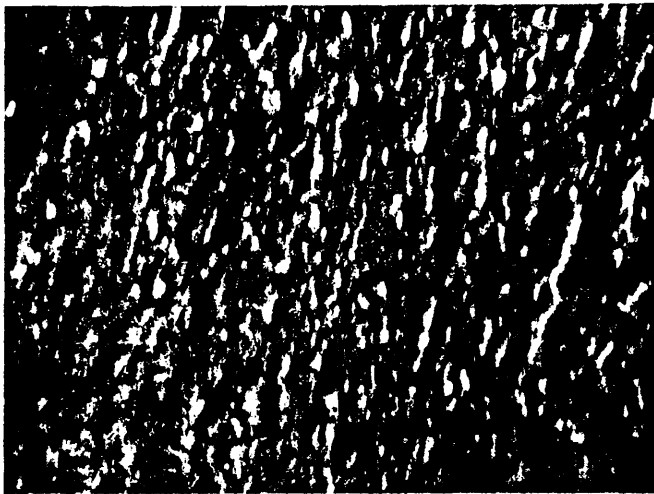
En el caso de microscopía electrónica de barrido se detectaron en algunos casos partículas muy pequeñas que no eran visibles al comienzo del envejecimiento, aunque no con la claridad que cuando se ha recurrido a la M.E.T. (fotografía XI a.).



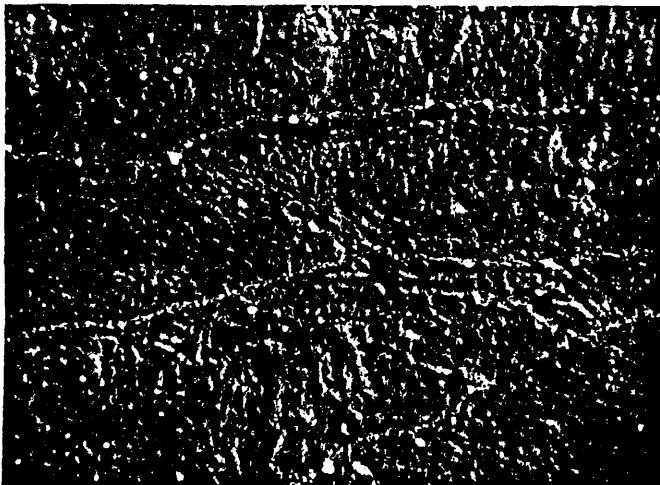
a. Pb-0,055%Ca-0,45%Sn sometida a tratamiento B y envejecida 24 horas. Réplica, 7.500 x.



b. Pb-0,25%Ca-0,55%Sn, sometida a tratamiento B y envejecida 24 horas. Réplica, 40.000 x.



a Pb-0,035%Ca-1,65%Sn, sometida a tratamiento A y envejecida 4.200 horas. Imagen de electrones secundarios, 3.000 x.



b. Pb-0,042%Ca-3,0%Sn, sometida a tratamiento A y envejecida 7.600 horas. Imagen de electrones secundarios, 500 x.

Con respecto a la naturaleza de las fases precipitadas, sería lógico suponer que se tratase de las fases de equilibrio. En algunos casos se han llevado a cabo intentos de identificación de estas fases mediante microsonda electrónica, y aunque de un modo semicuantitativo, se ha podido constatar que éste no es siempre el caso, es decir que pueden aparecer fases metaestables. Recordemos las dificultades expuestas más arriba para la identificación de partículas de tamaño inferior a la zona excitada por el haz de electrones. No obstante, y aún con esta limitación, resulta evidente que la identificación de un compuesto binario en un campo en que la situación de equilibrio corresponde a solución sólida más un compuesto ternario del tipo $Pb_xCa_ySn_z$ indica que, en este caso particular, se ha de producir la precipitación de una fase metaestable que con el tiempo de envejecimiento tenderá a transformarse en la fase estable al alcanzar la aleación la estructura de equilibrio. Tal es el caso de la aleación Pb-0,082%Ca-3,0%Sn en que para un tiempo de envejecimiento de 2400 horas se detecta un compuesto binario, posiblemente Sn_3Ca , cuando el diagrama de equilibrio predice un único compuesto ternario además de la solución sólida α .

Finalmente, cabe mencionar que en algunos casos, para tiempos de envejecimiento del orden de un año, se ha podido observar la presencia de segregación en borde de grano, tal como puede verse en la fotografía XI b., correspondiente a una aleación Pb-0,042%Ca-3%Sn envejecida 7600 horas, sin que la microsonda haya permitido identificarla como fase de equilibrio ni como fase intermedia, al no detectar en ella enriquecimiento en ninguno de los elementos de la aleación.

III.2.6. Discusión del proceso de precipitación

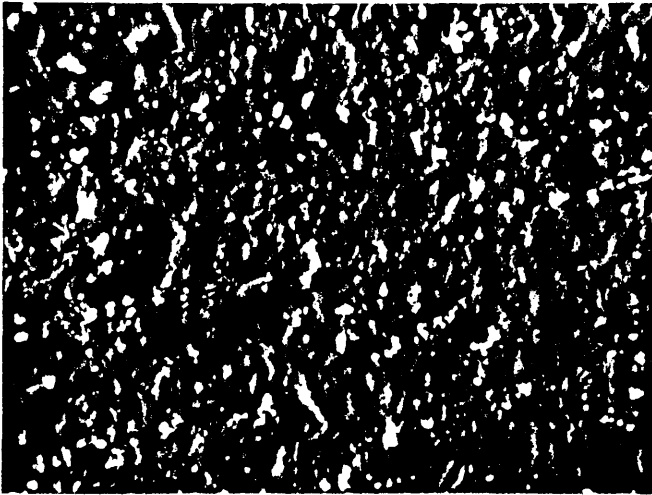
El análisis de los resultados obtenidos siguiendo el proceso de precipitación, tanto por medidas de microdureza y ensayos de tracción, como por medidas de resistividad eléctrica, resulta sumamente complejo, pues los fenómenos transcurren para todas las composiciones de una forma bastante parecida. Los estudios metalográficos de la estructura son, en ocasiones, bastante aclaratorios, aunque hay ciertas dificultades, puesto que tanto las fases estables como las posibles fases metaestables se presentan en forma de partículas pequeñas, lo que dificulta su estudio, en especial con la microsonda electrónica, cuyo haz tiene en ocasiones un diámetro superior al de los precipitados estudiados.

Prescindiendo, por ahora, del estudio de las aleaciones con el tratamiento B, vamos a hacer una serie de consideraciones generales. Comencemos por estudiar la situación de partida de las aleaciones, es decir, inmediatamente después de laminadas y antes de que se inicien los procesos de transformación. Hay tres factores que pueden afectar a sus propiedades: Las fases correspondientes al equilibrio a 300°C, los aleantes en solución sólida y la acritud debida a la laminación. En la Tabla VI se presenta un resumen esquemático de todas las propiedades iniciales de las aleaciones, así como de sus posteriores variaciones, en función de unos contenidos teóricos de calcio y estaño. En cada cuadro aparecen los siguientes datos:

- 1° Composición real de la aleación.
- 2° Región del diagrama donde se encuentra la aleación a 300°C y a 25°C en caso de haber variación. (Consultar la fig.9)
- 3° Dureza y resistencia a la tracción iniciales (MH_i y Rm_i).

- 4° Incremento total de microdureza en % (ΔMH).
- 5° Incremento total de la resistencia a la tracción en % (ΔR_{tr}).
- 6° Variación de la resistencia eléctrica R/R_0 en % ($\Delta R/R_0$).

Observando los valores iniciales dados en esta Tabla, y relacionándolos con las fases en equilibrio a 300°C, que serán las existentes en el momento de hacer las primeras determinaciones, se puede deducir que las aleaciones situadas en el campo $\alpha+\gamma$ son las que, como promedio, dan valores más altos de la dureza y de la resistencia a la tracción. Esto induce a pensar que la fase γ es la que más distorsiona la red del plomo, dándole así mayor dureza. Esto podría interpretarse suponiendo que las partículas de dicha fase son coherentes con la red del plomo, lo que no parece posible desde un punto de vista estructural. En efecto, el examen microscópico de estas aleaciones ha mostrado la presencia de partículas de 16.000 Å (lámina XII) mientras que Nabarro (55) opina que el tamaño máximo de un precipitado coherente es de 5.000 Å, para lo que se basa en consideraciones de energía superficial. Además Friedel (56), por métodos semejantes, llega a un tamaño de solo 500 Å. A esto debe añadirse que, en el caso de metales de red cúbica centrada en las caras, la forma energéticamente más favorable de las partículas coherentes es la de disco, forma que no se ha observado en nuestro trabajo. En cualquier caso las partículas muy pequeñas de la fase γ serán las más adecuadas para endurecer el plomo por coherencia, ya que su parámetro de red es el que más se separa del parámetro del plomo. Así, según datos tomados de Pearson (53) el parámetro del plomo, o fase α es de 4,9501 Å, el del Pb_3Ca o fase β es de 4,9110 Å, y el del $Pb_3Sn_3Ca_2$, fase γ , es de 4,8347 Å. La explicación de las distintas resistencias mecánicas encontradas en cada campo del diagrama de fases



Pb-0,195%Ca-3,0%Sn, sometida a tratamiento A. Imagen de electrones secundarios, 1.000 x.

TABLA VI

RESUMEN DE PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON TRATAMIENTO A

Pb-0,25%Ca-0,50%Sn $\alpha+\beta$	Pb-0,20%Ca-1,55%Sn $\alpha+\beta+\gamma$	Pb-0,195%Ca-3,0%Sn $\alpha+\gamma$
MHi. 6,5 Rmi. 31 ΔMH 69 ΔRm 19 $\Delta R/R_0$ -4	MHi. 10 Rmi. 39 ΔMH 55 ΔRm 31 $\Delta R/R_0$ -4	MHi. 10,4 Rmi. 45,5 ΔMH 35 ΔRm 23 $\Delta R/R_0$ -3
Pb-0,11%Ca-0,51%Sn $\alpha+\beta$	Pb-0,10%Ca-1,60%Sn $\alpha+\gamma+\alpha+\beta+\gamma$	Pb-0,082%Ca-3,0%Sn $\alpha+\gamma$
MHi. 8,5 Rmi. 33 ΔMH 70 ΔRm -4 $\Delta R/R_0$ -5	MHi. 9,5 Rmi. 39 ΔMH 58 ΔRm 38 $\Delta R/R_0$ -4,5	MHi. 13 Rmi. 44 ΔMH 38 ΔRm 36 $\Delta R/R_0$ -3,5
Pb-0,055%Ca-0,55%Sn $\alpha+\alpha+\beta+\gamma$	Pb-0,035%Ca-1,65%Sn $\alpha+\alpha+\gamma$	Pb-0,042%Ca-3,0%Sn $\alpha+\gamma$
MHi. 8,5 Rmi. 31 ΔMH 88 ΔRm 68 $\Delta R/R_0$ -4	MHi. 11,4 Rmi. 37,5 ΔMH 51 ΔRm 57 $\Delta R/R_0$ -3	MHi. 11,5 Rmi. 43 ΔMH 56 ΔRm 39 $\Delta R/R_0$ -3

puede deberse más a la escasa capacidad endurecedora de la fase β que a las propiedades de la γ . Este asunto se discute un poco más abajo.

Otro factor que parece influir de manera más clara en la resistencia mecánica de las aleaciones, es el endurecimiento por solución sólida. Observando la Tabla VI se ve que, tanto para la microdureza como para la resistencia a la tracción, existe una clara dependencia respecto de los contenidos de aleantes. Así, para contenidos de calcio constantes, un incremento en el contenido de estaño da lugar a un aumento de la resistencia mecánica inicial que debe atribuirse a un endurecimiento por solución sólida. En efecto, Hofmann (57) resume los trabajos de varios autores en un gráfico, en el que se ve con toda claridad que en aleaciones binarias Pb-Sn los contenidos crecientes de estaño dan lugar a un endurecimiento notable, al menos para contenidos inferiores al 40% de estaño, lo que solo puede deberse a un endurecimiento por solución sólida. Para contenidos fijos de estaño, el aumento de calcio en la aleación tiene poco efecto sobre su resistencia mecánica inicial, aún cuando parece que un pequeño máximo de dureza tiende a situarse hacia el 0,10% de calcio, lo que viene a corresponder con su límite de solubilidad a 300°C. La escasa dependencia de la resistencia mecánica respecto del contenido de calcio parece indicar que este elemento tiene muy poco efecto endurecedor en estas aleaciones, al contrario de lo que sucede en las binarias Pb-Ca. Observando la Tabla VI puede verse que la presencia de fase β no endurece a la aleación. De hecho, comparando las aleaciones Pb-0,25%Ca-0,50%Sn y Pb-0,11%Ca-1,50%Sn se ve que es más blanda la que tiene mayor contenido de calcio y, por tanto de fase β . Este efecto de ablandamiento debido a la fase Pb_3Ca cuando ésta es relativamente abundante, del orden correspondiente a un

0,20% de calcio, ya que fue observado por Hofmann y Hanemann (58) en aleaciones templadas y envejecidas durante un día. Hofmann interpreta este fenómeno en el sentido de que para aleaciones con contenidos de más de 0,10% de calcio, a la temperatura de homogeneización, los cristales de Pb_3Ca se hacen muy grandes y tienen un efecto nucleante sobre el calcio, es decir, que tienden a reducir el calcio contenido en solución sólida, que es el que tiene efecto endurecedor. La fase Pb_3Ca tratada a alta temperatura no endurece la matriz en razón al gran tamaño de sus cristales, lo que se ha podido comprobar metalográficamente. Por su parte, Borchers y Assmann (35), en el caso de aleaciones binarias, opinan que la fase Pb_3Ca que se forma por precipitación, es coherente con la matriz. En nuestro caso, y para condiciones iniciales, sin entrar de momento en la coherencia o no coherencia de los precipitados, nos inclinamos a admitir la interpretación de Hofmann de que los cristales de Pb_3Ca son muy grandes, ya que se han tratado a $300^\circ C$, en cuyo caso nada importa su coherencia, pues a partir de un cierto tamaño crítico ésta es imposible, lo que le resta poder endurecedor. En resumen, el estaño da lugar a aleaciones duras a causa de endurecimiento por solución sólida, y el calcio tiene poco efecto cuando está en solución sólida, y ninguno cuando forma precipitados grandes de Pb_3Ca .

Respecto al efecto endurecedor de la laminación, es decir, de la acritud introducida por la deformación en frío, es preciso recurrir a una comparación con las aleaciones con tratamiento B, o sea, con las aleaciones recocidas. En la Tabla VII se recogen estos datos para las aleaciones que han sufrido este tratamiento, dispuestos del mismo modo que en la Tabla VI para los materiales deformados.

Los valores del incremento de microdureza no son definitivos puesto que aún no han alcanzado la estabilización las aleaciones.

TABLA VII

RESUMEN DE PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES CON TRATAMIENTO B

Pb-0,25%Ca-0,50%Sn $\alpha+\beta$	Pb-0,11%Ca-0,51%Sn $\alpha+\beta$	Pb-0,055%Ca-0,45%Sn $\alpha+\alpha+\beta+\gamma$
MHi. 6,8	MHi. 7,5	MHi. 7,9
ΔMH 100	ΔMH 73	ΔMH 58
$\Delta R/R_0$ -4	$\Delta R/R_0$ -4	$\Delta R/R_0$ -5

De la comparación entre ambas tablas la principal conclusión es que hay un ligero aumento de dureza debido a acritud. Este incremento, considerando posibles errores, puede darse por nulo en el caso de la aleación Pb-0,25%Ca-0,50%Sn. Puede decirse que, desde el punto de vista de los valores iniciales de la microdureza, no hay efecto sensible de la laminación.

Pasemos ahora a considerar el aspecto más importante de este estudio. Una cosa está perfectamente clara: Todas las aleaciones modifican sus propiedades con el transcurso del tiempo. Lo primero que parece es que se trata de procesos de envejecimiento clásicos, es decir, que como consecuencia de un tratamiento térmico a alta temperatura se tiene una solución sólida que al templar se transforma en sobresaturada, lo que da lugar a fenómenos de precipitación. Pero del estudio de la Tabla VI se desprende que solo dos aleaciones pasan de una región

de solución sólida a otra de dos fases o de tres. Una tercera aleación pasa de una región de dos fases a otra de tres. En estos casos, especialmente en los dos primeros, el envejecimiento podría deberse al mecanismo clásico mencionado de pasar de una situación metaestable a otra estable por descomposición de fases que buscan su equilibrio termodinámico. Sin embargo, el resto de las aleaciones permanecen en el mismo campo del diagrama de fases al templar, pero esto no les impide modificar sus propiedades. Por tanto, en nuestro caso, los mecanismos son más complicados.

Limitándonos a las aleaciones en que el enfriamiento no da lugar a cambios de fase, veamos cuáles pueden ser los motivos del envejecimiento. El primero hay que pensar que es el siguiente: La relación entre los porcentajes de cada fase a temperatura alta es distinta que a temperatura baja. Por tanto, para alcanzar la situación de equilibrio, tendrá que producirse difusión de los distintos elementos de unas fases hacia otras, lo que puede dar lugar a fenómenos de precipitación sea de las fases estables, sea de otras intermedias. Otra causa de envejecimiento puede ser la siguiente: Cada fase, muy especialmente la α , tiene disueltos otros elementos en proporciones que dependen de la temperatura. Por tanto, al enfriar, los elementos disueltos tenderán a segregarse de la fase en que están en sobresaturación, pudiendo pasar a otra fase vecina o precipitar en el interior de la partícula en que están situados, dando lugar a distorsiones de su red, y al correspondiente cambio de propiedades del conjunto.

Si además se consideran los tres casos en que hay cambio de región del diagrama, vemos que el temple da lugar a tres posibles motivos de precipitación: Descomposición de solución sólida sobresaturada

da, reajuste de las proporciones relativas de las fases, y cambio de la solubilidad de los elementos en el interior de las fases.

Llama la atención al observar la Tabla VI que la resistividad de las diversas aleaciones varía en proporciones pequeñas que oscilan entre el 3 y el 5%, pese a que las cantidades de aleantes llegan a superar el 3% en masa. Comparando con otras aleaciones envejecibles similares, por ejemplo el Pb-Sb con 2% en masa de este último elemento, se comprende que la variación es muy pequeña. Para tiempos de envejecimiento similares la mencionada aleación tiene una variación de resistividad relativa del 16% (59). Parece, por tanto, seguro que en las aleaciones Pb-Ca-Sn las cantidades de aleantes que intervienen en la precipitación son pequeñas, lo que puede explicarse en razón a la elevada solubilidad del estaño en plomo a temperatura ambiente, que es del orden del 1,9%.

De un modo general y a la vista de los resultados que aparecen en la Tabla VI, la aleación Pb-0,055%Ca-0,45%Sn es la que más envejece desde el punto de vista de las propiedades mecánicas. Esto puede ser debido a que es esta aleación la que más transformaciones ha de sufrir antes de llegar a la situación de equilibrio a temperatura ambiente, pues de alguna manera tendrán que precipitar las fases β y γ . Esta aleación, sin embargo, no presenta la máxima variación en la resistencia eléctrica. Esto es debido a que aunque ambas medidas, resistencia eléctrica y propiedades mecánicas, son complementarias en el estudio de estas transformaciones, responden a fenómenos estructurales distintos. Así, mientras la resistencia eléctrica mide la disminución de soluto en la aleación, la resistencia a la deformación registra principalmente la disminución de espaciado entre obstáculos al paso de las

dislocaciones, bien porque aumentan de tamaño las partículas de precipitado, bien porque aumentan en número.

Considerando ahora el resto de las aleaciones con tratamiento A, se puede decir que aquellas que poseen los menores contenidos en estaño son las que más envejecen. Así, los contenidos crecientes en este elemento para contenidos constantes de calcio, conducen a los menores envejecimientos, aunque a la vista de las figuras 17 a 23 y 24 a 32 se desprende que aceleran el proceso. Son precisamente las aleaciones de 3% de estaño las que antes alcanzan el estado de completamente envejecido. Por lo tanto, el estaño tiene dos efectos importantes, por un lado disminuir la variación de propiedades en el proceso, y por otro el de acelerarlo, al menos para contenidos superiores al 0,50%. El primer efecto puede ser explicado debido a que las aleaciones con fase γ tienen ya una dureza inicial muy alta, por lo que el incremento en tanto por ciento es menor que para las que poseen valores iniciales más bajos.

Anteriormente se ha visto que en la aleación Pb-0,082%Ca-3%Sn ha sido posible detectar el precipitado Sn_3Ca que según el diagrama de fases antes determinado no es el de equilibrio. A la vista de este resultado se puede pensar que todas aquellas aleaciones que están situadas en la región $\alpha+\gamma$ del diagrama eliminan el exceso de soluto que poseen a la temperatura ambiente por precipitación de esta fase metaestable. Por el hecho de precipitar una fase que no es de equilibrio es por lo que el proceso puede ocurrir más rápidamente, pudiendo tardar en alcanzar la composición de equilibrio mucho tiempo. Aquellas aleaciones que están situadas en regiones tales como $\alpha+\beta$ o $\alpha+\beta+\gamma$ podrían eliminar el exceso de aleante por la precipitación de las fases de equilibrio

o bien de una fase del tipo $Pb_xSn_yCa_z$, aunque su tamaño no permite identificarlas mediante microsonda.

Las aleaciones con el tratamiento B cuyos datos se representan en la Tabla VII , tiene un comportamiento totalmente distinto al de las deformadas.

La diferencia de comportamiento entre las aleaciones laminadas y las aleaciones recocidas queda claramente interpretada por Christian (17) cuando hace notar que en las primeras hay gran cantidad de lugares preferentes de nucleación, lo que da origen a precipitados discontinuos para cuya formación se requiere la difusión de los aleantes a grandes distancias, mientras que en el caso de materiales recocidos con pocos lugares de nucleación preferente resulta más favorable la formación de una precipitación continua y generalizada en cualquier lugar de la red. En el primer caso aparecen precipitados que crecen rápidamente a causa de que el gradiente de concentraciones, que es la fuerza impulsora de la difusión, es muy acusado. En el segundo caso, la nucleación es difícil pero puede producirse en cualquier lugar de la red, lo que da origen a muchos más precipitados, pero más pequeños. En todas las aleaciones recocidas se ha observado la presencia de precipitados muy finos y laminares, tal como se ve en la lámina X. Lo mismo se ha observado en algunas aleaciones laminadas, concretamente en las aleaciones $Pb-0,20\%Ca-1,55\%Sn$ y $Pb-0,035\%Ca-1,65\%Sn$, aleaciones cuyo endurecimiento es de tipo medio. En las aleaciones que más fuertemente envejecen, o sea en las que tienen $0,5\%Sn$, se ha visto precipitación muy fina. El hecho de que en todas las aleaciones en que aparece precipitación muy fina, se registren incrementos considerables de la dureza, está de acuerdo con la teoría de endurecimiento por precipitación, ya que

al ser muy numerosas las partículas, la distancia media entre los puntos de anclaje de las dislocaciones en movimiento es pequeña, obligándolas a curvarse fuertemente para poder progresar. No es posible hacer hipótesis sobre la composición de estos precipitados, puesto que la microsonda no puede analizarlos. Otra razón para justificar el fuerte incremento de la microdureza sería que estos precipitados fuesen coherentes con la matriz de plomo, lo que es perfectamente posible ya que todas las fases tienen la misma estructura cristalina que el plomo, es decir, cúbica centrada en las caras. De hecho, Borchers y Assmann han comprobado la coherencia de los precipitados de fase β (Pb_3Ca) con la red del plomo, empleando para ello un método debido a Ashby y Brown (6) de determinación de coherencia de partículas esféricas en metales cúbicos centrados en las caras mediante microscopía electrónica. Cuando la forma de los precipitados es distinguible, se ha visto que se trata de láminas o discos orientados según algunos planos de la matriz, lo cual es la disposición más favorable para precipitados coherentes. Todo ello hace pensar que, además de los fenómenos citados, hay fenómenos de precipitación coherente en las aleaciones que más envejecen, es decir, en las recocidas y en las de bajo contenido en estaño que han sido laminadas.

Todas las aleaciones deformadas han alcanzado la estabilización de propiedades en los períodos de tiempo estudiados y no se han observado signos de regresión en las propiedades. Igual que para los valores iniciales, los contenidos crecientes de calcio disminuyen el valor final de las propiedades mecánicas, mientras que el estaño creciente mejora las características finales, con la excepción de las aleaciones en las que los contenidos de estaño y calcio son altos simul-

táneamente. En este caso, el efecto perjudicial del calcio predomina sobre el favorecedor del estaño.

Ninguna de las aleaciones estudiadas, ha mostrado signos de recristalización. A lo largo de todo el envejecimiento, se han observado los granos deformados en la dirección de laminación.

Se puede concluir que las aleaciones que presentan mejores propiedades mecánicas y que por lo tanto son tecnológicamente más interesantes son las $\text{Pb-0,042\%Ca-3,0\%Sn}$ y $\text{Pb-0,082\%Ca-3\%Sn}$.

Las aleaciones sometidas al tratamiento B, como ya se ha hecho notar anteriormente, no alcanzan los niveles de estabilización después de 6.000 horas de envejecimiento, por lo que se puede decir que los valores de estabilización han de ser más altos que los registrados, lo que confirma que la deformación, si bien acelera los procesos, no supone mejora de propiedades.

IV. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha establecido el diagrama de equilibrio del sistema Pb-Ca-Sn en la región rica en plomo, para contenidos de calcio de hasta el 0,20% en masa y de estaño de hasta el 3% en masa, empleando materiales de la más alta pureza. Para ello se han preparado, mediante un procedimiento de fusión y colada en horno de inducción bajo atmósfera controlada, un total de 35 aleaciones ternarias y 6 aleaciones binarias, número suficiente para cubrir la región en estudio.

Para la determinación experimental del diagrama de equilibrio se han empleado las técnicas de análisis térmico diferencial y métodos paramétricos de difracción de rayos-X a diversas temperaturas. Mediante los primeros se han establecido las superficies de "solidus" y "liquidus" y mediante los segundos se han determinado los campos de existencia de las distintas fases en estado sólido.

Los datos obtenidos han permitido realizar un modelo espacial de las distintas regiones estudiadas.

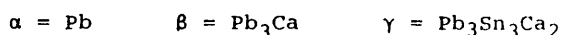
Se ha seguido, mediante medidas de resistencia eléctrica, propiedades mecánicas y metalografía óptica, electrónica sobre réplicas y electrónica de barrido, la capacidad de endurecimiento por precipitación a temperatura ambiente de nueve aleaciones representativas del sistema, interpretando los distintos fenómenos de envejecimiento observados a la luz de los resultados del diagrama de equilibrio. Estos pro

cesos se ha seguido en todos los casos partiendo de unas condiciones iniciales de recocido a 300°C, temple y laminación en frío con reducción de un 80% , y para comprobación se ha repetido el estudio sobre tres de las aleaciones anteriores sin deformación posterior al temple.

Los resultados obtenidos han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

1. Se ha confirmado que la transformación invariante en la región rica en plomo del sistema binario plomo-calcio es una transformación peritética a 328,5°C.
2. Se ha determinado la superficie de "liquidus" del sistema plomo-calcio-estaño encontrándose que la fusión total tiene lugar a temperaturas crecientes al aumentar el contenido de calcio. El contenido de estaño tiene poca influencia.
3. Se ha determinado la superficie de "solidus" del sistema plomo-calcio-estaño, encontrándose que, para contenidos constantes de estaño, las temperaturas de solidus aumentan al aumentar el contenido de calcio hasta alcanzar el 0,10% en masa. A partir de este contenido la temperatura no está afectada por la cantidad de calcio. Para contenidos constantes de calcio, la temperatura de solidus baja al aumentar el contenido de estaño.
4. En estado sólido se ha puesto de manifiesto la existencia de cuatro regiones correspondientes a los campos α , $\alpha\text{-}\beta$, $\alpha\text{+}\beta\text{+}\gamma$ y $\alpha\text{+}\gamma$. El campo $\alpha\text{+}\beta\text{+}\gamma$ se estrecha a medida que la temperatura aumenta.
5. Las fases presentes en estos campos se han identificado

como:



6. Todas las aleaciones estudiadas envejecen. Su microdureza y su resistencia a la tracción aumentan con el transcurso del tiempo, mientras que su resistividad disminuye. En ningún caso se observan con claridad fenómenos de regresión. Dependiendo de la región del diagrama a la que cada aleación pertenece, el envejecimiento se debe a fenómenos de precipitación propiamente dichos, a reajuste de las proporciones relativas de las fases, o a ambas causas simultáneamente
7. La resistencia a la tracción y la microdureza iniciales, para contenidos de calcio constantes, aumentan al aumentar los contenidos de estaño.
8. Para las aleaciones laminadas, la capacidad de endurecimiento disminuye al aumentar las concentraciones de los aleantes, una vez sobrepasados ciertos mínimos.
9. Los contenidos crecientes de estaño, al menos por encima del 0,50%, aceleran el proceso de precipitación.
10. En las aleaciones que a la temperatura de solubilización se encuentran en la región $\alpha+\gamma$ se produce precipitación de la fase metaestable Sn_3Ca , y en las que se encuentran en la región $\alpha+\beta$ o $\alpha+\beta+\gamma$ el endurecimiento se debe, probablemente, a precipitación de las fases de equilibrio, o bien de una fase del tipo $\text{Pb}_x\text{Sn}_y\text{Ca}_z$.
11. De las aleaciones laminadas, la que más envejece es la de composición $\text{Pb}-0,045\%\text{Ca}-0,55\%\text{Sn}$, cuya precipitación se pro

duce por descomposición de la solución sólida sobresaturada.

12. Las aleaciones que tienen propiedades mecánicas más adecuadas para la fabricación de rejillas para acumuladores, son las de contenidos de calcio del orden del 0,10% y de estaño del 3%. La deformación en frío por laminación, con reducción de un 80%, inmediatamente después del temple, no supone una mejora apreciable de las propiedades tecnológicas.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- P. M. Dinsdale; El Estaño y sus Aplicaciones, 110 (1976) 12.
- 2.- U. Heubner y F. Petter; Meeting European Lead-Development Committee. Franckfurt. Marzo (1973)
- 3.- S. Hiscok; Some Thoughts on current Developments in the Battery Industry. Julio (1975).
- 4.- M. Torralba; J. Power Sources, 1 (1976/77) 12.
- 5.- Battery Council International Convention. New Orleans. Marzo (1979).
- 6.- V. N. Vigdorovich and A. Ya. Nashelskii, in R.P. Elliot "Constitution of Binary Alloys, First Supplement". McGraw-Hill Book Co. New York (1965) 405.
- 7.- E. E. Schumacher y G. M. Bouton, in M. Hansen "Constitution of Binary Alloys". McGraw-Hill Book Co. New York (1958) 405.
- 8.- J. A. Gonzalez, J. J. Royuela y S. Feliú; 3rd International Conference of Lead. Venecia (1968).
- 9.- J. A. Gonzalez, J. J. Royuela y S. Feliú; IIZRO Project LM-70. Final Report (1976).
- 10.- J. A. Gonzalez, J. J. Royuela y S. Feliú; Rev. Met. CENIM, 7 (1971) 105
- 11.- J. A. Young y J. B. Barclay; 85th Meeting of Battery Council International (1973).
- 12.- M. Myers et al.; J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1526.
- 13.- E. Jimeno y F. Morral; "Metalurgia General" Tomo 1, Publicaciones

de la Universidad de Madrid (1955).

- 14.- A. Lange y B. Bayer; in A. Shunk "Constitution of Binary Alloys, Second Supplement", McGraw-Hill Book Co. New York, (1969) 177.
- 15.- M. Hansen; in "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Book Co. New York (1958) 1107.
- 16.- F. Muñoz Del Corral; Físico-Química Metalúrgica, Colección de Estudios Técnicos, Ed. Montecorvo (1963).
- 17.- R.W. Cahn; "Physical Metallurgy", North-Holland Pub. Co. (1970) 309.
- 18.- P. Rollet y R. Bouaziz; "L'Analyse Thermique", tomo 1; Gauthier-Villars Ed. (1972).
- 19.- A. Blazek; "Thermal Analysis", Van Nostrand Reinhold Co. (1973).
- 20.- B. D. Cullity; "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co. (1956).
- 21.- A. Taylor; "X-Ray Metallography", John Wiley & Sons (1961).
- 22.- V. Parrish y A. Wilson; "Precision Measurement of Lattice Parameter of Polycrystalline Specimens", X-Ray Analysis Papers, Centrex Pub. Co. Eindhoven (1965).
- 23.- G. G. Michaud; E. S. B. Lead Alloys Project. Final Report. E. S. B. Canada Limited. Marzo (1968).
- 24.- B. Chalmers; "Metalurgia Física", Aguilar S. A. de Ed. Madrid (1968).
- 25.- M. Torralba y M. Aballe; Rev. Metal. CENIM, 14 (1978) 1.
- 26.- Igual que (17), pág. 534.
- 27.- P. G. Shewmon; "Transformations in Metals", McGraw-Hill Book Co. New York (1969).
- 28.- M. Torralba, J. J. Regidor y J. M. Sistiaga; Z. für Metallkde. 59 (1968) 184.
- 29.- M. Aballe, J. J. Regidor, M. Torralba y J. M. Sistiaga; Rev. Me

Metal. CENIM, 9 (1973)95.

- 30.- M. V. Rose y J. A. Young; 5th International Lead Conference. Paris (1975).
- 31.- W. Scharfenberger y S. Henkel; Z. für Metallkde., 64 (1973)478.
- 32.- W. Caldwell y S. Sokolov; J. Electrochem. Soc., 123 (1976)972.
- 33.- W. Caldwell, S. Sokolov y Bocciarelli; J. Electrochem. Soc. 123 (1976)1265.
- 34.- H. Borchers, W. Scharfenberger y S. Henkel; Z. für Metallkde. 66 (1975)111.
- 35.- H. Borchers y Assmann; Z. für Metallkde. 69 (1978)43.
- 36.- H. Borchers y H. Assmann; Z. für Metallkde, 33 (1979) 936.
- 37.- I. Barm y O. Knacke; "Thermochemical Properties of Inorganic Substances" Springer Verlag, Berlin (1973).
- 38.- M. Aballe; Tesis Doctoral, Universidad de Madrid (1971).
- 39.- C. Tyzack y G. V. Raynor; en W.B. Pearson "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press Ltd. Londres (1958)807.
- 40.- G. Falkenhagen y W. Hofmann; en W. B. Pearson "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press Ltd. Londres (1958)474.
- 41.- V. Parrish, B. W. Irwin y M. G. Ekstein; en "Data for X-Ray Analysis", Vol. II. Philips Technical Library (1953).
- 42.- Igual que (20), pág 468.
- 43.- J. A. Lund, E. G. Tiesenhausen y D. Tromans; "Proceedings of the Second International Conference of Lead", Pergamon Press (1965)7.
- 44.- ASTM Standards; Part 1, Metals 789.
- 45.- A. Young; "The Properties and Characteristics of Cast Lead-Calcium

- Tin Alloys", St. Joe Minerals Corporation Report (1972).
- 46.- Allen; Microestructural Science 6; Proceedings of the Tenth Annual Technical Meeting of the International Metallografic Soc. Elsevier North-Hollan, Inc. (1978)31.
- 47.- Akira Fukami; "Specimen Preparation Techniques for E. M. (1967).
- 48.- M. Tong;"Colloque sur la microanalyse par sonde électronique", J. Microscopie, 8 (1969)269.
- 49.- J. Belzunce y otros; Rev. Tecnic. y Pract. (1977)9.
- 50.- Nix y MacNair; en W. B. Pearson "Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press Ltd.Londres (1958)804.
- 51.- J. Betzold; Pract. Metall.,14 (1977)310.
- 52.- T. Armstrong y R. Buseck; Analytical Chemistry, 47 (1975)2178.
- 53.- W.B. Pearson;"Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Vol. 2, Pergamon Press Ltd. Londres (1967)180.
- 54.- Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio (1963) 2673.
- 55.- F. R. N. Nabarro; Proc. Phys. Soc.,52 (1940)90.
- 56.- J. Friedel; "Les dislocations", Gauthier-Villars (1956).
- 57.- W. Hofmann; "Lead and Lead Alloys", Springer-Verlag. Berlin (1970)98.
- 58.- W. Hofmann y H. Hanemann; Z. für Metallkde, 30 (1938)410.
- 59.- M. Torralba, J. J. Regidor y J. M. Sistiaga; Rev. Metal. CENIM, 5 (1969)706.
- 60.- M. F. Ashby y L. M. Brown; Phil. Mag., 8 (1963)1083.

