

## INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO EN EL ATAQUE DEL BORDE DE GRANO EN ALUMINIO (99,99%). MICROSCOPIA ELECTRONICA POR EL METODO DE REPLICAS\*

Carmen BARCELO\*\*  
Pablo KITTL\*\*\*  
Gabriel RODRIGUEZ\*\*

### RESUMEN

*En Al 99,99% se estudia la influencia del envejecimiento en el ataque del borde de grano. Las muestras fueron pulidas electrolíticamente y atacadas con 48% HNO<sub>3</sub>, 50% H<sub>2</sub>O, 2% HF. Se observaron tres tipos de borde de grano: I, sin figuras de corrosión; II, con figuras de corrosión; III, con el borde de grano que separa zonas a diferente nivel. El envejecimiento favorece la presencia de bordes de grano tipo II; también se observaron frecuentemente en este borde de tipo II migraciones discontinuas del borde de grano.*

*La difusión de impurezas sugerida por Braun, Frank y Meyrick es confirmada por la fenomenología observada.*

### INTRODUCCION

La influencia del tiempo sobre el ataque del borde de grano en Al, fue estudiada por Braun, Frank y Meyrick<sup>1</sup> (1958) en microscopía óptica, y por Basset y Edeleanu<sup>2</sup> (1960) en microscopía electrónica.

El método descrito por Braun consiste en atacar probetas de Al con el reactivo de Lacombe y Beaujard<sup>3</sup> (48% HCl, 50% HNO<sub>3</sub>, 2% HF). Las probetas fueron atacadas varias veces empezando inmediatamente después del pulido y luego con intervalos de dos semanas entre los ataques. Este procedimiento

---

\*Presentado al Sexto Congreso Internacional de Microscopía Electrónica, Kyoto, Japón, 28 de agosto de 1966.

\*\* Laboratorio de Microscopía Electrónica del IDIEM.

\*\*\* Físico del IDIEM.

produjo intensos ataques en los bordes de grano; Braun explica este fenómeno basándose en la hipótesis de difusión de impurezas desde los bordes de grano hasta la capa de óxido existente en la superficie.

En 1959 Wyon, Marchin y Lacombe<sup>4</sup> en un trabajo sobre poligonización en Al, demostraron que las figuras de corrosión se producen en zonas donde hay asociaciones dislocación-impureza. Más tarde, Biloni<sup>5</sup> (1961) en un estudio sobre subestructuras de solidificación confirmó los mismos resultados.

Basset y Edeleanu<sup>2</sup> (1960) trabajaron en láminas delgadas de Al, observadas por microscopía electrónica de transmisión; estas láminas una vez pulidas se mantuvieron estacionadas durante 4 meses; otro grupo de muestras se mantuvo a 100°C durante 12 a 24 horas, para acelerar el proceso de envejecimiento. Estos autores observaron una gran concentración de microfiguras de corrosión en los bordes de grano después del envejecimiento, atribuyendo este hecho a la acumulación de vacancias en los bordes de grano a través de la capa de óxido.

En el trabajo efectuado por Kittl y Rodríguez<sup>6</sup> (1962) en Al recocido, y recocido y deformado por impacto para estudiar subestructuras de deformación, las probetas se atacaron con reactivos de diferentes proporciones de H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub>/HF encontrando bordes de grano muy bien atacados luego de un mes de estacionamiento.

Kittl y Sábato<sup>7</sup> (1963) usando microscopía óptica, obtuvieron acumulación de figuras de corrosión producidas por el ataque con el reactivo de Lacombe y Beaujard en los bordes de grano y en las bandas de deformación.

En el estudio en microscopía electrónica de Al puro, hecho por Kittl, Dümmler y Rodríguez<sup>8</sup>, para estudiar recristalización, se confirma la teoría de Braun de un envejecimiento previo al ataque, de una semana por lo menos, para obtener bordes de grano atacados.

Más tarde, Kurtagic y Kittl<sup>9</sup>, en microscopía óptica estudian el efecto que produce el envejecimiento en el intervalo entre pulido electrolítico y ataque con reactivo de Lacombe y Beaujard de la subestructura de Smialowsky en el aluminio solidificado, obteniendo como conclusión que era necesario un tiempo de estacionamiento para reproducir los resultados que obtuvo Biloni con otro reactivo.

Esta experiencia se realizó con el objeto de encontrar, mediante ataques sistemáticos, un tiempo óptimo de envejecimiento que permitiera reproducir con eficacia los resultados anteriores.

#### TECNICAS EMPLEADAS

Las probetas fueron preparadas a partir de Al 99,99% laminado 5000% y reco-

cido a 350°C durante una hora, con el objeto de obtener un tamaño de grano pequeño (20  $\mu$ ) y posteriormente pulidas electrolíticamente a 20 V en un baño refrigerado de 66,67% de anhídrido acético y 33,33% de ácido perclórico. Después del pulido se mantuvieron a temperatura ambiente durante todo el tiempo que duró la experiencia.

Se tomaron cuatro probetas: a, b, c, y d, las que fueron atacadas sistemáticamente según se indica en la Tabla I.

TABLA I  
IDENTIFICACION DE LAS MUESTRAS

a con RN	b con RE	c con RN	d con RE
a <sub>0</sub> ataque inmediato después de pulir	b <sub>0</sub> ataque inmediato después de pulir		
a <sub>2</sub> nuevo ataque 2 semanas después del anterior	b <sub>2</sub> nuevo ataque 2 semanas después del anterior	c <sub>2</sub> ataque 2 semanas después del pulido	d <sub>2</sub> ataque 2 semanas después del pulido
a <sub>4</sub> nuevo ataque 2 semanas después del anterior	b <sub>4</sub> nuevo ataque 2 semanas después del anterior	c <sub>4</sub> ataque 4 semanas después del pulido	d <sub>4</sub> ataque 4 semanas después del pulido
a <sub>6</sub> nuevo ataque 2 semanas después del anterior	b <sub>6</sub> nuevo ataque 2 semanas después del anterior		

Además de estas probetas, se atacó durante 6 min una probeta estacionada alrededor de 2 años después del pulido electrolítico. El reactivo usado para hacer los ataques fue 48% HNO<sub>3</sub>, 50% H<sub>2</sub>O, 2% HF; nuevo (RN) y envejecido (RE). Para envejecerlo se disolvieron 3 mg de Al en 100 cm<sup>3</sup> de reactivo.

La observación en el microscopio electrónico se hizo mediante réplicas extractivas hechas sobre pequeños trozos de las muestras atacadas. Se usó Au a 30° y C a 90° y se separó la réplica sumergiendo la muestra en 48% HCl, 47% H<sub>2</sub>O y 5% HF. En algunos casos se usó la réplica de triafol y sombreado de Cr. Para las observaciones se utilizó un microscopio electrónico Siemens Elmiskop I.

## RESULTADOS

El pulido electrolítico de Jacquet, que produce un facetado de la superficie según los planos {100}, ha sido estudiado por varios autores<sup>10,11</sup> y consiste en un estriado de aproximadamente 0,1  $\mu$  en la cara {110}, una superficie pla-

na en la  $\{100\}$  y una superficie compuesta de pequeñas pirámides en la  $\{111\}$ . Esta topografía es la que permite conocer aproximadamente la orientación de la cara que se está observando y detectar los bordes de grano.

Se obtuvieron tres tipos de borde de grano, que clasificados de acuerdo a la forma que responden al ataque, son los siguientes:

I el borde de grano que, sin figuras de corrosión, separa dos zonas al mismo nivel (Fig. 1).

II el borde de grano que, con figuras de corrosión, separa dos zonas al mismo nivel (Fig. 2).

III el borde de grano que separa dos zonas a diferente nivel (Fig. 3).

En la Tabla II se detallan los resultados de las observaciones realizadas.

En algunos casos se pudieron observar (Fig. 4) modificaciones de la curvatura del borde de grano, en las proximidades de figuras de corrosión.

Se observó también, con bastante frecuencia, en bordes tipo II, una migra-

TABLA II  
RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES

	I	II	III
a <sub>0</sub>	abundantes	no hay	escasos con poco desnivel
a <sub>2</sub>	abundantes	abundantes	escasos
a <sub>4</sub>	abundantes	abundantes	abundantes
a <sub>6</sub>	escasos	abundantes	abundantes con gran desnivel
b <sub>0</sub>	abundantes	no hay	escasos
b <sub>2</sub>	abundantes	abundantes	abundantes
b <sub>4</sub>	escasos	abundantes	abundantes con poco desnivel
b <sub>6</sub>	escasos	abundantes	abundantes con gran desnivel
c <sub>2</sub>	abundantes	escasos	escasos
c <sub>4</sub>	abundantes	abundantes	abundantes con gran desnivel
d <sub>2</sub>	abundantes	escasos	escasos
d <sub>4</sub>	abundantes	abundantes	abundantes con gran desnivel

ción discontinua del borde de grano (Figs. 5, 6, 7 y 8).

Se encontraron bordes de grano ondulados (Fig. 9), y un caso con dos posiciones del borde de grano (Fig. 10) marcadas en forma inequívoca.

En el caso de las probetas atacadas dos años después del pulido electrolítico, era notable la concentración de figuras de corrosión en los bordes de grano (Figs. 11 y 12).

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Para explicar la formación de los tres tipos de borde de grano, debemos introducir como hipótesis dos formas de ataque:

- a) en toda la extensión de la muestra
- b) preferencial en ciertos puntos.

El borde de grano tipo I se produce cuando la velocidad de ataque es igual o muy parecida en dos granos adyacentes, debido a que estos tienen caras cristalográficas aproximadamente de la misma orientación. En la Fig. 1 encontramos tres granos con orientación próxima a la  $\{110\}$ .

El borde de grano tipo II implica la superposición de las dos formas de ataque. En el caso de la Fig. 2, los dos granos de la derecha, próximos a la orientación  $\{110\}$ , están separados por algunas figuras de corrosión, pero no hay desnivel entre ellos; en cambio, el grano de la izquierda, próximo a la orientación  $\{100\}$  presenta un desnivel con respecto a los dos granos adyacentes, además de las figuras de corrosión.

En el caso del borde de grano tipo III, que se observa en la Fig. 3, hay un desnivel neto que separa los dos granos - el de la derecha de orientación  $\{100\}$  y el de la izquierda, de orientación  $\{110\}$  - por haber sido atacados a velocidades diferentes.

Se ve claramente entonces que la velocidad de disolución depende exclusivamente de la orientación de la cara, de acuerdo a la idea de Kittl y Rodríguez<sup>11</sup>.

De la Tabla II se deduce que no hay diferencia apreciable, al menos cualitativamente, entre el ataque con el reactivo nuevo y el envejecido.

Los hechos observados demuestran que se necesita un tiempo mínimo de envejecimiento que no es mayor de dos semanas, para producir ataque en los bordes de grano.

La aparición del borde tipo III puede constatarse sin estacionamiento previo, pues se produce por la diferente velocidad de ataque debida a la orientación distinta de los granos adyacentes.

El borde de grano tipo II se debe probablemente a impurezas que segregadas por el borde de grano se difunden a través de la capa de óxido que se forma en la superficie del Al, produciendo zonas que pueden ser atacadas preferencialmente; al parecer, se obtiene una mayor frecuencia de bordes tipo II en el caso de ataque inmediato después del pulido y seguido de otro a las dos semanas de estacionamiento; esto indicaría que las impurezas que se difunden pueden llegar a la superficie libre cuando la capa de óxido es más delgada.

En las probetas atacadas después de dos años, se han encontrado unica-

mente bordes tipo II, lo cual indica que éste es un tiempo suficiente como para que todos los bordes de grano difundan sus impurezas a través de la capa de óxido.

La variación de la curvatura del borde de grano (Fig. 4) al pasar por la cercanía de figuras de corrosión debe ser interpretada como el anclaje de dicho borde de grano por asociaciones dislocación-impureza. El borde de grano de la Fig. 4 avanza de abajo hacia arriba y ha quedado anclado por una concentración de impurezas puestas de manifiesto por las dos figuras de corrosión que aparecen en la fotografía; este borde de grano separa dos zonas al mismo nivel, pese a su diferente orientación: la de abajo  $\{100\}$  y la de arriba  $\{110\}$ ; este borde de grano puede observarse claramente marcado debido a un efecto del pulido electrolytico que se produce seguramente por la variación de conductividad eléctrica en el borde de grano. Entre estos dos granos no hay diferencia de nivel, a pesar de su orientación distinta; debido probablemente a que la capa de óxido está recién disuelta. Las dos figuras de corrosión han aparecido en lugares con gran concentración de impurezas, que al difundirse en el óxido sobre ellas han aumentado la velocidad de ataque en esas dos zonas.

La migración discontinua del borde de grano ha sido encontrada por Latiere y Michaud<sup>12</sup> en bicristales de aluminio puro y más tarde durante el proceso de solidificación por Kurtagic y Kittl<sup>9</sup>. En nuestro caso la migración discontinua aparece en las Figs. 5, 6, 7 y 8.

En la Fig. 5 este efecto se ha puesto de manifiesto por acanaladuras que marcan las posiciones sucesivas del borde de grano. Estas acanaladuras se han producido por el pulido electrolytico. El grano superior izquierdo tiene orientación  $\{100\}$  y el otro, orientación  $\{110\}$ .

En la Fig. 6, la migración discontinua aparece por efecto de pulido y por acumulación de figuras de corrosión en las posiciones sucesivas del borde de grano.

La Fig. 7, es una ampliación de la migración discontinua del borde de muestra. De las cuatro posiciones observadas la primera a la izquierda es efecto del pulido, las otras tres han sido reforzadas por figuras de corrosión.

La Fig. 8 podemos interpretarla en la misma forma.

En la Fig. 9, el borde de grano inferior izquierdo limita dos zonas próximas al equilibrio, que se alcanzará al disminuir este borde de grano su curvatura, como puede observarse en el extremo inferior izquierdo.

En la Fig. 10 podemos notar claramente a la derecha dos posiciones de borde de grano con figuras de corrosión. Una de las posiciones tiene grandes figuras de corrosión con separación nítida entre ellas, la otra presenta pequeñas figuras densamente ubicadas.

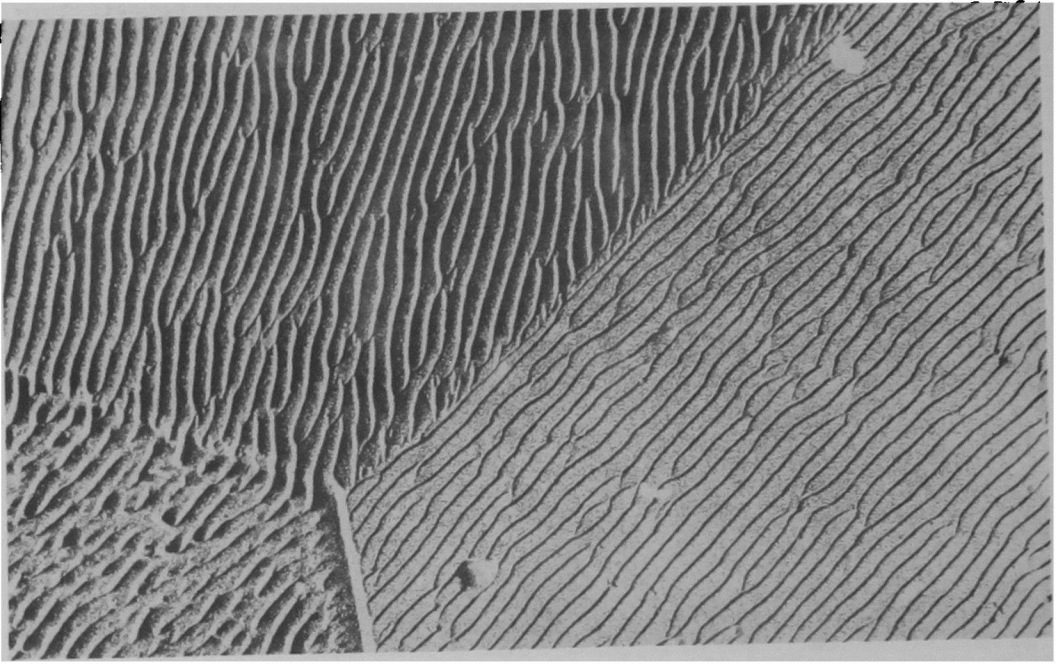


Fig. 1. Borde de grano tipo I. Ataque  $a_0$  de 3 min con RN.15000 x

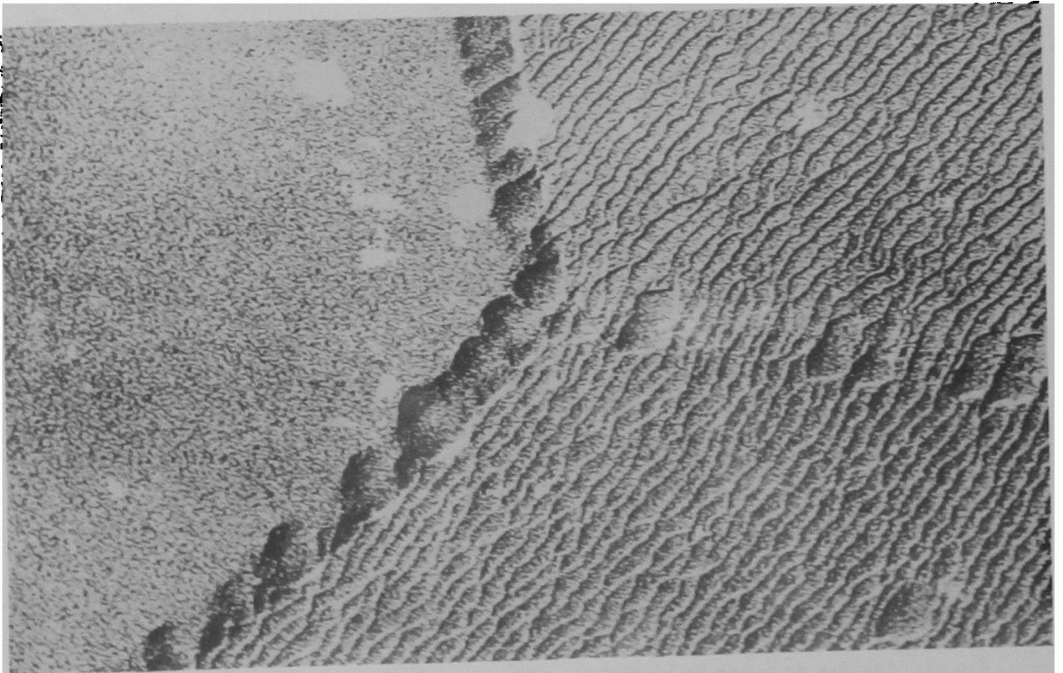


Fig. 2. Borde de grano tipo II. Ataque  $b_0$  de 3 min con RN.13000 x

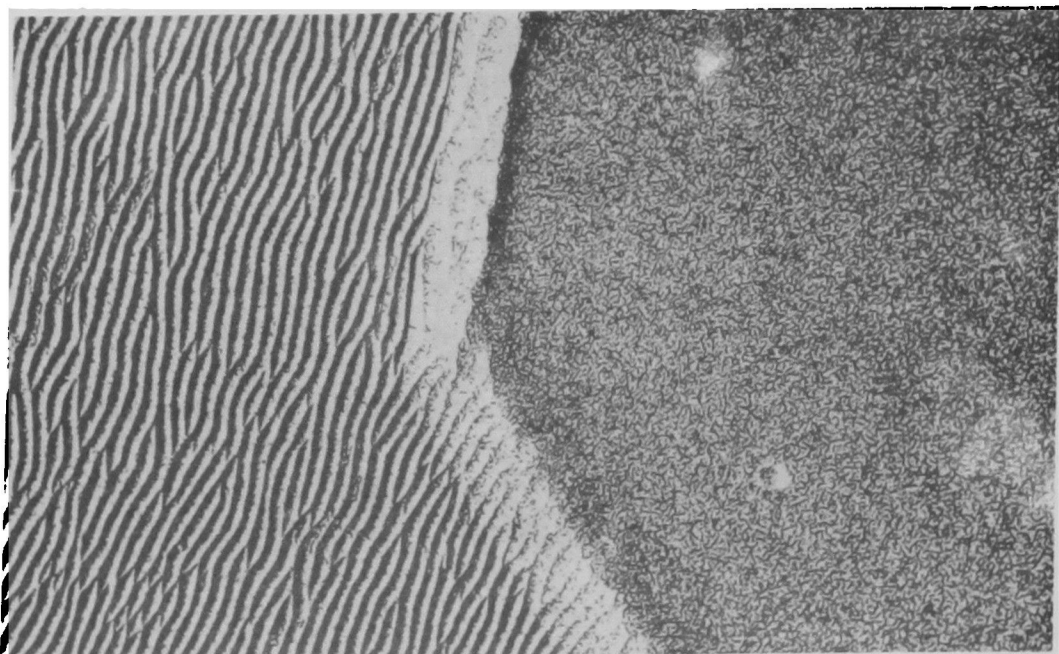


Fig. 3. Borde de grano tipo III. Ataque  $c_4$ , RN.13000 x

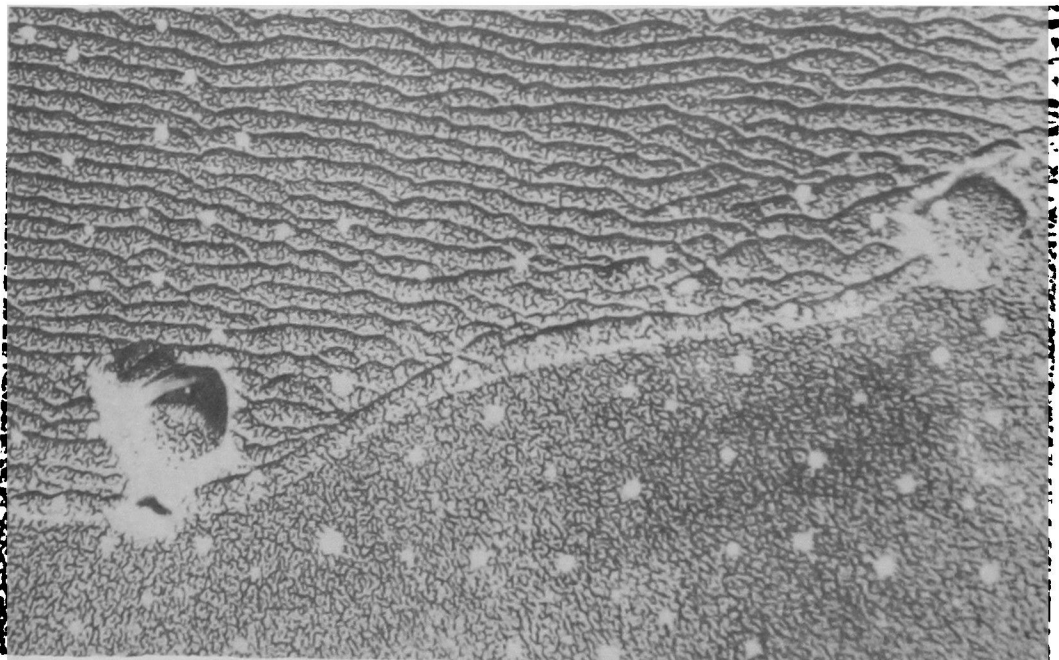


Fig. 4. Anclaje de borde de grano por una asociación dislocación impureza. Ataque  $a_2$  durante 3 min, RN.18000 x.



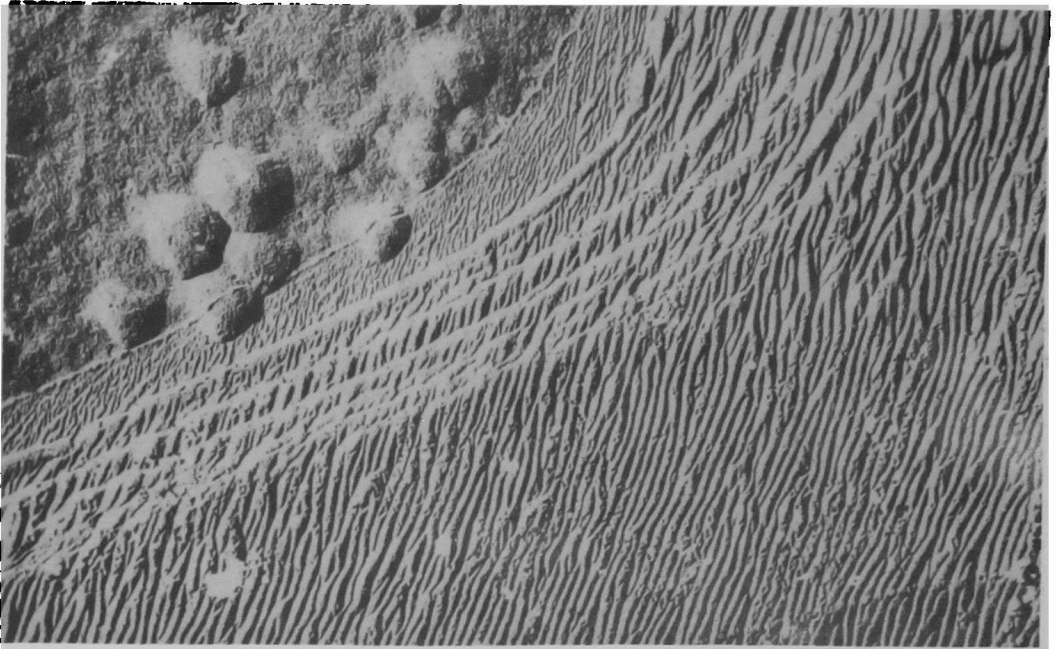


Fig. 5. Migración discontinua de un borde de grano tipo II. Ataque  $a_0$  durante 6 min. 10000 x.

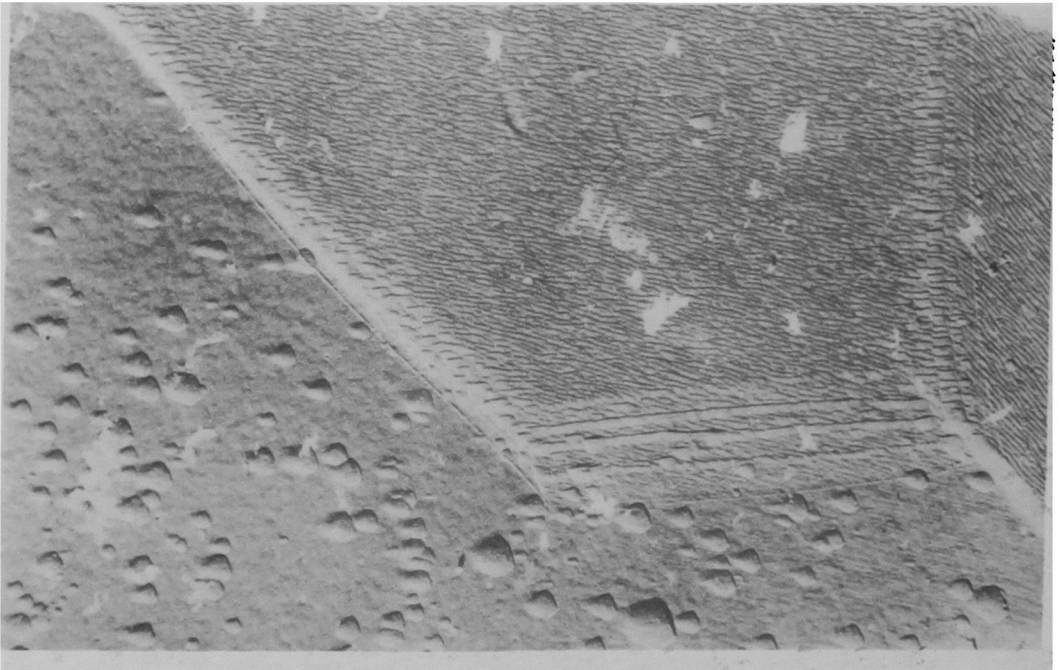


Fig. 6. Migración discontinua de un borde de grano tipo II en una macla. Ataque  $a_0$  durante 6 min, RN. 2000 x.

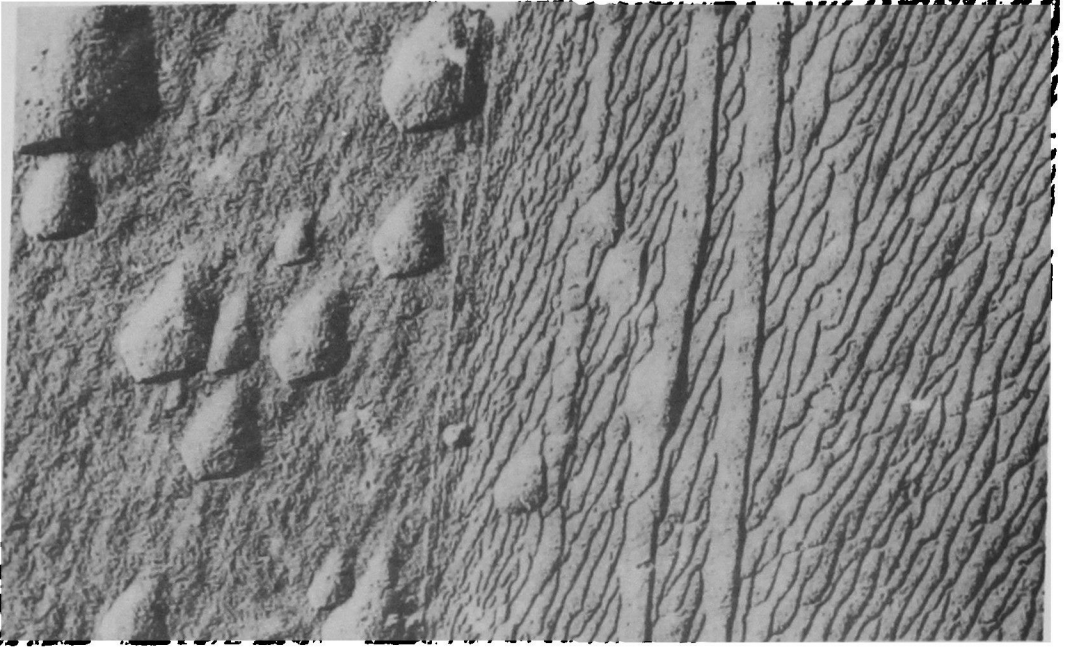


Fig. 7. Migración discontinua de borde de grano tipo II. Ataque  $a_1$  durante 6 min, RN.14000 x.

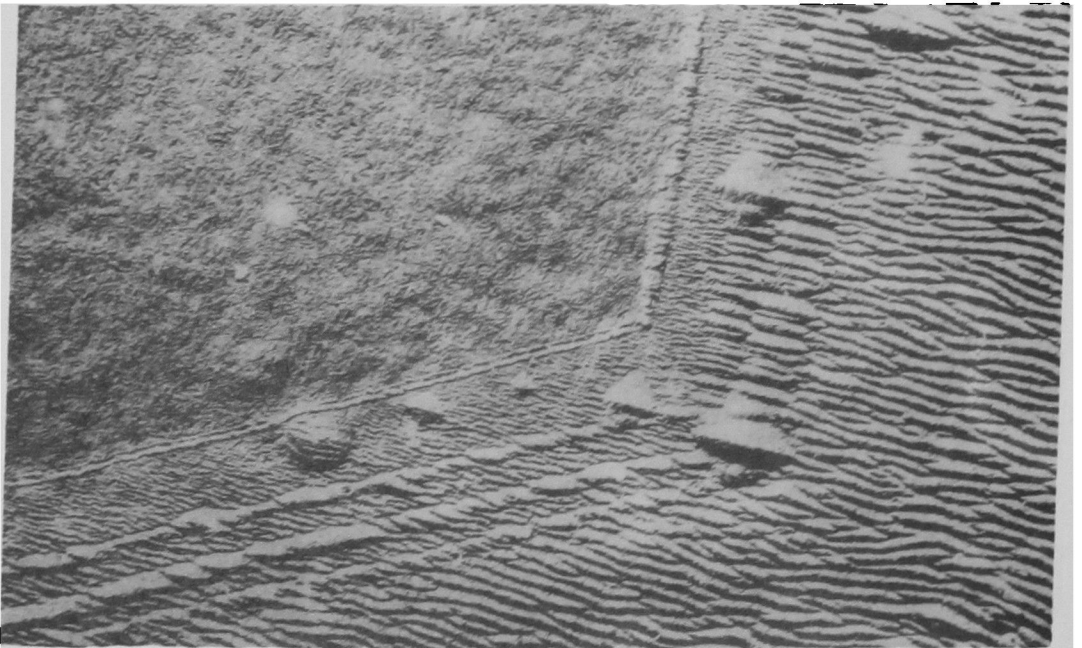


Fig. 8. Migración discontinua de borde de grano tipo II. Ataque  $b_6$  durante 6 min. RE.11000 x.

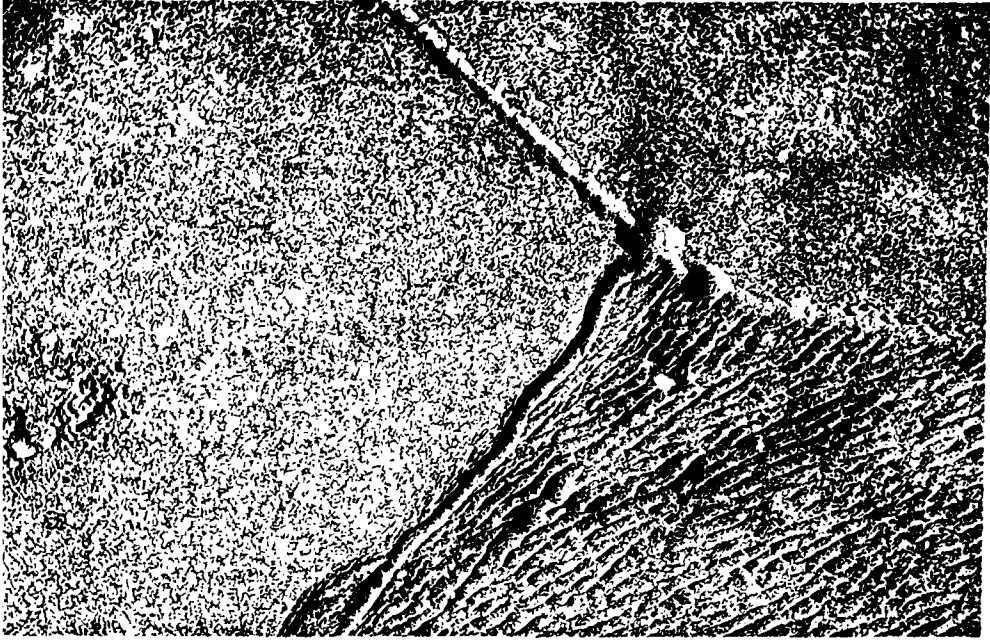


Fig. 9. Borde de grano tipo II. Ataque  $d_2$  durante 6 min RE.10000 x.

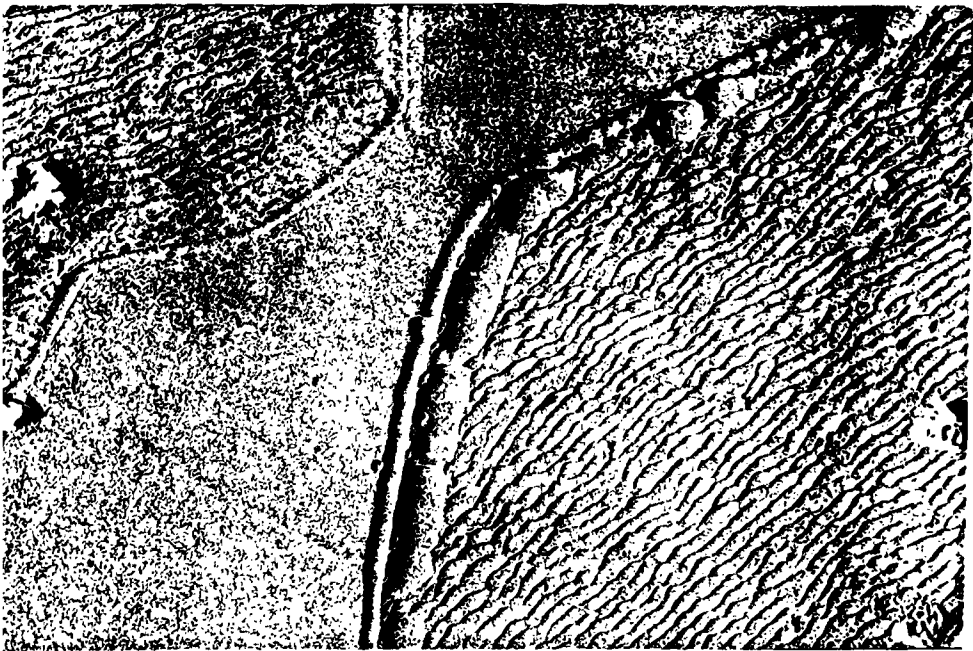


Fig. 10. Borde de grano tipo II. Ataque  $d_2$  durante 6 min, RE.10000 x.

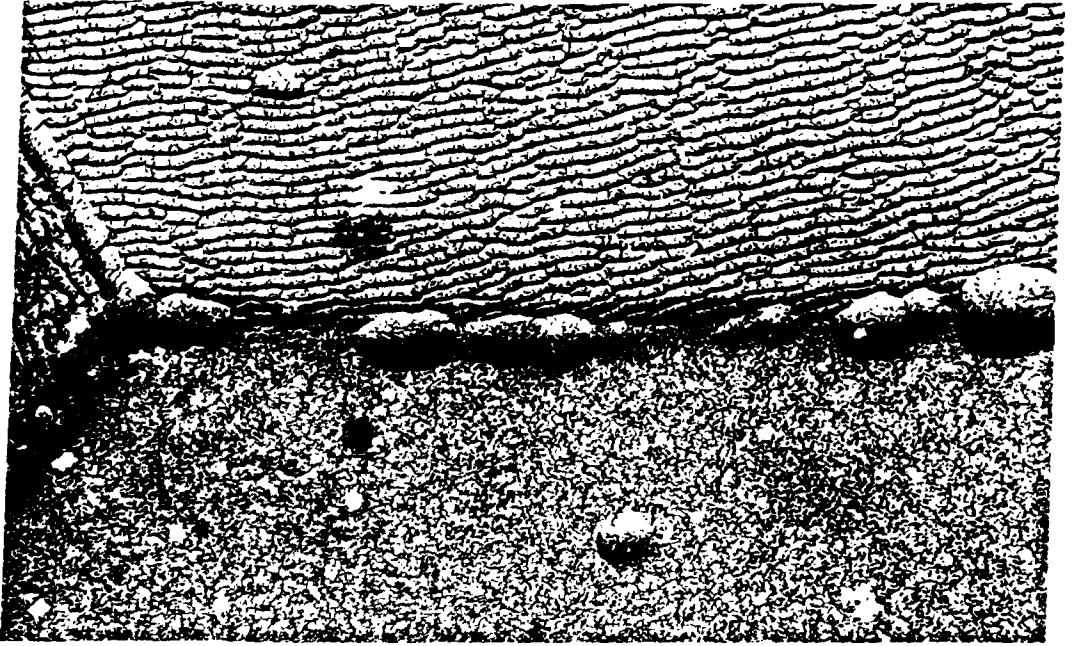


Fig. 11. Borde de grano tipo II en muestra atacada durante 6 min después de dos años de envejecimiento. 14000 x.

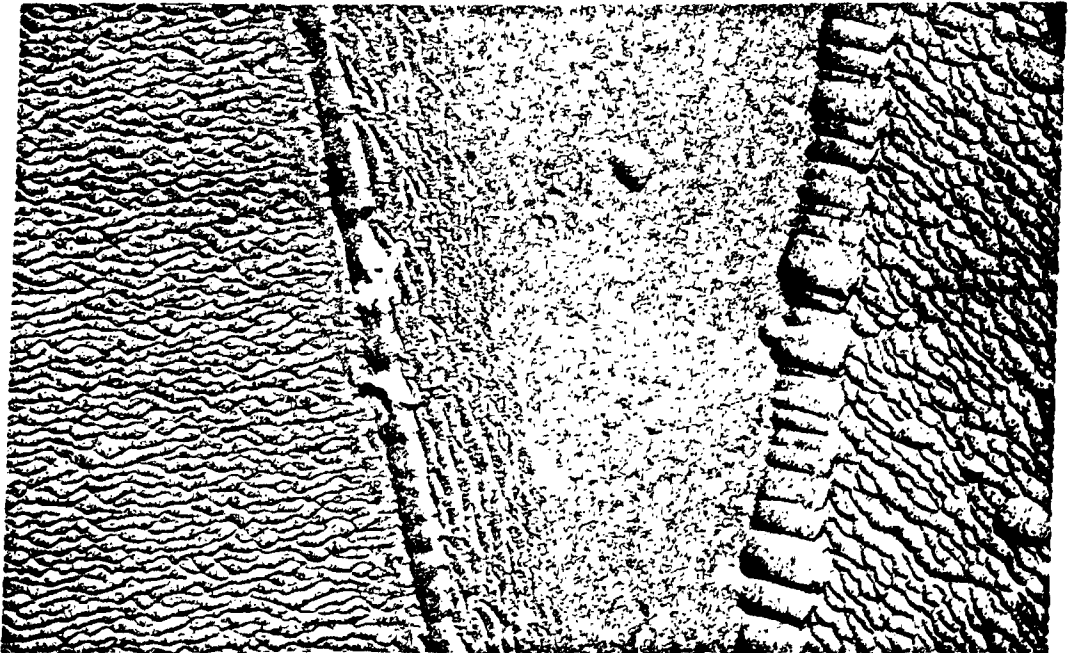


Fig. 12. Borde de grano tipo II en muestra atacada durante 6 min después de dos años de envejecimiento. 10000 x.

La migración discontinua del borde de grano no tiene, por el momento, una buena interpretación.

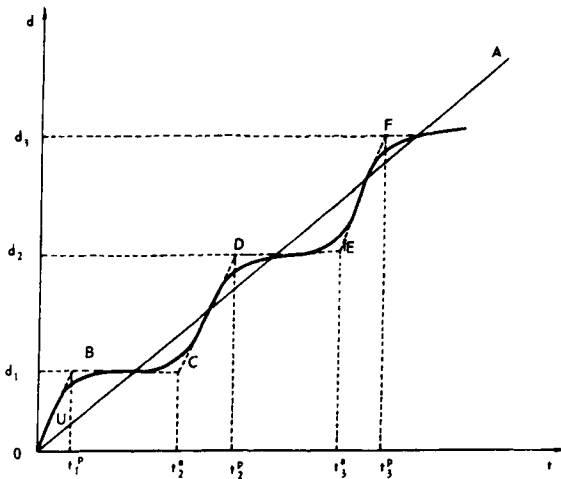


Fig. 13. Forma esquemática del desplazamiento del borde de grano que explica la migración discontinua. t, tiempo; d, desplazamiento.

En la Fig. 13 se indica el gráfico clásico del desplazamiento de un borde de grano con la recta OA. El desplazamiento según la curva O B C D E F sería el que explicaría la serie sucesiva de bordes III. Los tiempos  $t_1 = t_2^a - t_1^p$ ;  $t_2 = t_3^a - t_2^p$  son suficientes para la segregación de impurezas que luego se difunden a través de la capa de óxido.

Toda la fenomenología indicada apoya la hipótesis de Braun<sup>2</sup>, con respecto a la posibilidad de atacar un borde de grano en forma preferencial.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la colaboración del Sr. Raúl Alvarez, quien realizó el trabajo fotográfico.

### BIBLIOGRAFIA

1. BRAUN, I.; FRANK, F.C., y MEYRICK, G. "Grain boundary etching on pure aluminium" Phil. Mag., vol 3 (1958), pp. 1312 - 1317.
2. BASSET, G.A., y EDELEANU, G. "Pitting of aluminium at grain boundaries after ageing". Phil. Mag., vol 5 (1960), pp. 1217 - 1220
3. LACOMBE, P., y BEAUJARD, L.J. "Application of etch figures on pure Al (99,99%) to the study of some micrographic problems". J. Inst. Metals., vol 74 (1948), pp. 81 - 97.

4. WYON, G.; MARCHIN, I., y LACOMBE, P. "Influence of the composition of etching reagents on the demonstration of dislocations in aluminium". *Mém. Sci. Rev. Mét.*, vol. 56 (1959), pp. 549 - 566.
5. BILONI, H. "Substructures and dislocations produced during solidification of aluminium". *Can. J. Phys.*, vol. 39 (1961), pp. 1501 - 1507.
6. KITTL, P., y RODRIGUEZ, G. "Microscopía electrónica, por el método de réplicas, de Al 99,99% recocido, y recocido y deformado por impacto". Informe nº 69. Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, 1962.
7. KITTL, P., y SABATO, J.A. "Substructures produced in aluminium by impact". *Appl. Mat. Research.*, vol. 1 (1963), pp. 117 - 119.
8. KITTL, P.; DUMLER, I., y RODRIGUEZ, G. "Recristalización en aluminio puro. Microscopía electrónica de réplicas". Informe Técnico nº 10. IDIEM, Santiago, 1965.
9. KURTAGIC, M., y KITTL, P. "Contribución al conocimiento del proceso de solidificación en Al 99,99%: estudio de la subestructura de Smialowsky mediante las figuras de corrosión y la migración discontinua de los bordes de grano". (en publicación) *Anales de la Sociedad Científica Argentina*.
10. FROMENT, M. "Sur l'examen en microscopie électronique de surfaces d'aluminium polies électrolytiquement". *J. Micr.*, vol. 4 (1965), pp. 285 - 302.
11. KITTL, P., y RODRIGUEZ, G. "Electron microscopy by the replica technique of aluminium deformed by impact". *J. Inst. Met.*, vol. 91 (1963), pp. 284 - 285.
12. LATIERE, H.J., y MICHAUD, R. "Déplacement discontinu des frontieres de gros cristaux par recuit prolongé". *Comptes Rendus*, vol. 255 (1962), pp. 3187 - 3188.

#### INFLUENCE OF AGEING ON ETCHING GRAIN BOUNDARIES. ELECTRON MICROSCOPY BY THE REPLICA TECHNIQUE

##### SUMMARY:

*In Al 99,99% is studied the influence of ageing on etching grain boundaries. Specimen were electropolished and etched with 48% HNO<sub>3</sub>, 50% H<sub>2</sub>O, 2% HF. Three types of grain boundaries were observed: I without etch pits, II with etch pits, III delimiting zones of different level. The ageing favours the presence of grain boundary type II; frequently in this boundary was observed a discontinuous grain boundary migration.*

*The diffusion of impurities suggested by Braun et al. is confirmed by the phenomenology observed.*