



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TRANSFORMACIONES DE FASE EN LA ALEACION
EUTECTOIDE Zn-Al-Cu EXTRUIDA POR EL
PROCESO DE ENVEJECIMIENTO.

2985-15

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

RICARDO MARTIN HERNANDEZ FLORES



DIRECTOR DE TESIS: DR. YAO HONG ZHU ZUN



MEXICO, D.F.

FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

2001



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
 "TRANSFORMACIONES DE FASE EN LA ALEACION EUTECTOIDE Zn-Al-Cu EXTRUIDA POR EL
 PROCESO DE ENVEJECIMIENTO"

realizado por HERNANDEZ FLORES RICARDO MARTIN
 con número de cuenta 09150719-6 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

- Director de Tesis
- Propietario DR. YAO HUA ZHU ZUN
- Propietario DR. JORGE FUJIOKA ROJAS
- Propietario DR. ARTURO GARCIA BORQUEZ
- Suplente DRA. MARIA CRISTINA PIÑA BARBA
- Suplente M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL

[Handwritten signatures: yao, fajio, Arturo Garcia, Maria Cristina, Augusto]

Consejo Departamental de Física

[Handwritten signature: Patricia Goldstein Menache]
 DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE
 Coordinadora de Licenciatura de Física

*Martha, gracias por darme
toda tu confianza
y tu amor incondicionalmente
todo este tiempo.*

*Ricardo y Gabriela, gracias hijos,
por su amor y sus alegrías
que me han brindado.*

*Sara y Enrique.
Gracias padres míos,
por todo su amor y educación,
por haberme dado la libertad
de elegir y apoyar mi destino.*

*Yolanda, Armando, Alejandro,
Jorge, Raúl, Gabriel, Patricia,
Jesús, César.
Gracias hermanos,
por darme su aliento y
su confianza en todo momento,
y por todos los buenos momentos.*

AGRADECIMIENTOS.

***Especialmente al Dr: Yao Hua Zhu, por la dirección de esta tesis,
por su paciencia, confianza y enseñanza para la realización de
este trabajo.***

***A todos los miembros del jurado, ya que sus aportaciones en tiempo
y conocimiento para el mejoramiento de este trabajo.
En especial al Dr. Arturo García B.***

***Al I.Q Leticia Baños por el apoyo en la obtención de los
difractogramas de las muestras.***

Al M.C José Guzmán por la ayuda y enseñanza en el MBE.

***Al Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, por
las facilidades prestadas para el desarrollo del trabajo.***

***A DGAPA-UNAM por otorgarme la beca para la
realización de la tesis a través del proyecto INS03797.***

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN.	II
CAPITULO I	
1.1. COMPOSICIÓN DE DIAGRAMAS POR MEDIO DE LA ENERGÍA LIBRE.	1
1.2. REGLA DE LA TANGENTE	6
1.3 LA REGLA DE FASE.	8
1.4 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASE.	8
1.5 EQUILIBRIO EN FASES SÓLIDAS.	11
1.6. TRANSFORMACIONES POR PRECIPITADO.	14
CAPITULO II	
2.1 EL CINC.	17
2.2 SISTEMAS Zn-Al Y Zn-Cu.	18
2.3 TRANSFORMACIÓN DE FASE EN LA ALEACIÓN Zn-AL.	22
2.4 MICROESTRUCTURA.	25
2.5 TRANSFORMACIONES DE FASE BAJO ENVEJECIMIENTO TERMICO.	26
2.6 TRANSFORMACIONES DE FASE INDUCIDAS POR DEFORMACIÓN.	28
2.7 REGLA GENERAL DE REACCION DE DESCOMPOSION EN ALEACIONES SUPERSATURADAS.	29
2.8 CRISTALOGRAFÍA.	31

CAPITULO III

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	34
3.6 FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO DE BARRIDO ELECTRÓNICO(MBE).	38

CAPITULO IV

4.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	40
4.2 CONDICIONES EN EL DRX.	43
4.3 CONDICIONES EN EL MEB.	44

CAPITULO V

5.RESULTADOS Y DISCUSIONES.	
5.1 RESULTADOS DEL DRX.	46
5.2 RESULTADOS DEL MEB.	50
5.3 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES.	51
5.4. DISCUSIÓN.	60

CONCLUSIONES.	65
REFERENCIAS.	66

RESUMEN

El envejecimiento característico de una muestra de aleación eutéctico Zn-Al base extruída es investigado usando técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía de barrido electrónico (MBE). El fundido original de la aleación eutéctico Zn-Al, es extruído a una temperatura de 250 °C, donde las fases super saturadas α_s' y β_s' ricas en cinc al descomponerse durante la extrucción, aparecen como estructuras laminares de grano fino y burdo respectivamente. Otras tres fases que forman parte de la aleación son: la fase α rica en aluminio, y las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ ricas en cinc. Las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ ricas en cinc forman partículas en la región interdendrítica de la aleación antes de ser extruída y secuencialmente son descompuestas durante el envejecimiento a 170 °C y 140 °C, como se muestra en las micrografías.

La descomposición de la fase $\eta\epsilon'$ aparece rápidamente en la aleación (como lo muestran los difractogramas), ésta es vista como una precipitación discontinua, así como, la descomposición de la fase ϵ , la cual ocurre como una transformación de fase cuatro $\alpha + \epsilon \rightarrow T + \eta$. La primera aparece tempranamente, mientras la segunda descomposición aparece en el envejecimiento prolongado. Debido a estos cambios morfológicos típicas para la descomposición de las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ son observadas claramente en el microscopio de barrido electrónico (MBE).

INTRODUCCIÓN.

Las aleaciones sufren varios esfuerzos externos durante su manufactura y la aplicación a un servicio. La investigación de las transformaciones de fase y los cambios micro estructurales inducidos por esfuerzo en muchas de las aleaciones es de importancia práctica.

En este trabajo el material que se encuentra bajo estudio es la aleación Zn-Al en su composición eutectoide, ésta aleación a temperaturas mayores de la temperatura eutéctica (aproximadamente 450°C) forma la fase cristalográfica β , pero al bajar de la temperatura eutectoide se descompone en dos fases α y η cuyas estructuras cristalográficas son F.C.C y H.C.P respectivamente. La fase α es una solución sólida rica en Al y la fase η lo es en Zn ^(23,24). La aleación Zn-Al eutectoide (alrededor 78% y 22% en peso atómico respectivamente) es generalmente de interés por sus propiedades superplásticas, lo que la hace un tema de investigación importante. Un caso concreto es la aleación eutectoide Zn 76% - Al 22% - Cu 2% (% en peso atómico) que ha sido ampliamente estudiada en la caracterización de las transformaciones de fase y propiedades mecánicas después de su conformado y tratamiento térmico ^(5,7)

La descomposición de las fases metaestables ricas en cinc en la aleación eutectoide Zn-Al base extruída es un tema de interés debido a que está en correlación con la estabilidad bidimensional del material ^(3,6). Cuando la aleación eutectoide Zn-Al base es extruída en un intervalo de 210-290°C, la fase $\eta\epsilon'$ rica en cinc es formada como una fase metaestable y descompuesta durante el calentamiento isotérmico, lo que tiene como resultado el contracción del material^(5,6). La formación de la fase ϵ , que es también metaestable durante el envejecimiento prolongado, provoca la expansión del material^(5,6).

En estudios recientes, los ensayos de tensión practicados en una muestra de la aleación solubilizada y enfriada lentamente en el horno, se ha reportado que la estructura laminar compuesta por las fases α y η cambian a una estructura de grano fino manteniendo las mismas fases. Adicionalmente, se encontró que la transformación de fase cuatro $\alpha + \epsilon \rightarrow T + \eta$ toma lugar en el ensayo. Este tipo de transformación de fase ocurre a 268°C en condiciones de equilibrio mecánico. Asimismo este tipo de comportamiento microestructural ocurre en muestras de la misma aleación llevadas por el proceso de extruído a 250°C .

De modo que, el objetivo del trabajo es caracterizar microestructuralmente las transformaciones de fase que ocurren durante el envejecimiento en la muestra extruída eutectoide Zn 76%- Al 22%-Cu 2% base, así como la descomposición de las fases meta estable η y ϵ durante el calentamiento isotérmico ^(3,6).

CAPÍTULO I
ENERGÍA EN ALEACIONES.

CAPITULO I

La composición de una aleación, determina las fases en la que se encuentra la aleación a diferentes temperaturas, esto lleva a que las fases que existen en la aleación pueden ser descritas por medio de su energía libre.

1.1. COMPOSICIÓN DE DIAGRAMAS POR MEDIO DE LA ENERGÍA LIBRE.

Se define una fase como un sistema o parte de un sistema constituido por un número cualquiera de componentes químicos donde debe cumplir ser homogéneo y tener un límite definido. En determinadas condiciones, una fase puede experimentar un cambio de estado en el cual varíen algunas o todas las variables termodinámicas. Mientras esto sucede, la fase pasa por estados que no son de equilibrio termodinámico sino únicamente de equilibrio mecánico. Estos estados están ligados entre sí por una ecuación de estado U (energía libre) y H (entalpía) pueden expresarse como funciones de dos cualesquiera entre P, V, T y todas las n . Dado que la entropía es una medida del desorden molecular del sistema, la entropía de una fase que no está en equilibrio químico debe tener algún significado. Supondremos que la entropía de una fase y , por lo consiguiente, también las funciones de Helmholtz y Gibbs pueden expresarse como funciones de dos cualesquiera entre P, V, T y todas las n .

Durante un cambio de estado, las n , que determinan la composición de la fase, cambian ya sea en virtud de una reacción química o de transporte de materia a través de los límites que separan las fases, o de ambas cosas a la vez. Las funciones que determinan las propiedades de una fase cuando no esta en equilibrio químico deben reducirse a las propias del equilibrio termodinámico una vez sustituidos los valores de equilibrio de las n 's.

Cuando una solución sólida es enfriada tal que pase por una región de dos fases en un diagrama de fase, ésta cambiará a una a una fase super saturada con respecto a la nueva fase. Una nueva fase se forma por una reacción de precipitación de un estado sólido. En general la energía libre por átomo es diferente cuando los átomos están disueltos en una solución desde que esta en el estado puro. La energía libre molar \bar{G}_i esta definida como la parcial de la energía libre del sistema con respecto del número de átomos n_i .

Para describir a una aleación utilizaremos la energía libre del sistema por mol, y para una mezcla, $\Delta G_m = \frac{\Delta \bar{G}_i}{M} = G_i - G_p$, donde G_i es la energía libre por mol de la solución y G_p es la energía libre por mol de las componentes antes de mezclar, ambas pueden estar en términos de las fracciones molares de la solución y de la energía libre por mol de cada uno de los componentes antes de mezclar a una presión constante. Por lo que: $\Delta G_m = \sum_i x_i (\bar{G}_i - G_i^0)$ y finalmente $d\bar{G}_i = RT d(\ln f_i)$ donde f_i es la componente fugaz de i . Como buena aproximación se puede ver como la presión de vapor parcial de la componente i sobre la solución. Para una solución ideal la presión de vapor varía linealmente con la fracción molar como es mostrada en la figura 1.1. Si consideramos ahora todo el conjunto de componentes dentro de la solución al integrar la ecuación anterior $\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \frac{P_i}{P_i^0}$ donde el cociente lo denominaremos la actividad de la componente i , por lo que $\Delta G_m = \sum_i x_i \ln a_i$ es la ecuación de la energía libre de una mezcla, donde para una solución ideal tendrá un comportamiento como la línea sólida de la figura 1. Por lo que para una aleación ideal binaria $\Delta G_m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = \Delta H_m - T\Delta S_m$ si los

átomos i tienden a una unión muy intensa con los átomos del solvente, su presión de vapor decrecerá como la muestra la línea discontinua que esta por debajo de la línea sólida de la figura 1.1

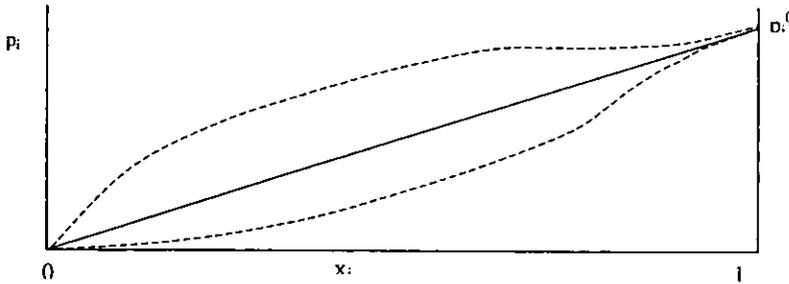
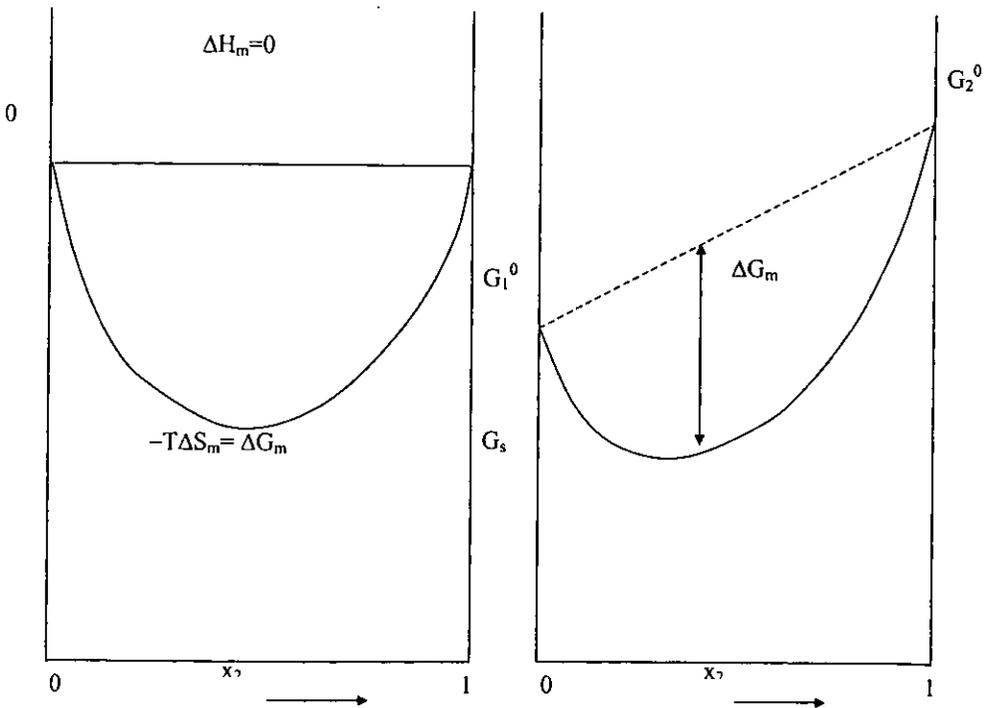


Figura 1.1. Variación de la presión parcial de un elemento con su fracción molar, X_i , disuelta dentro la solución.

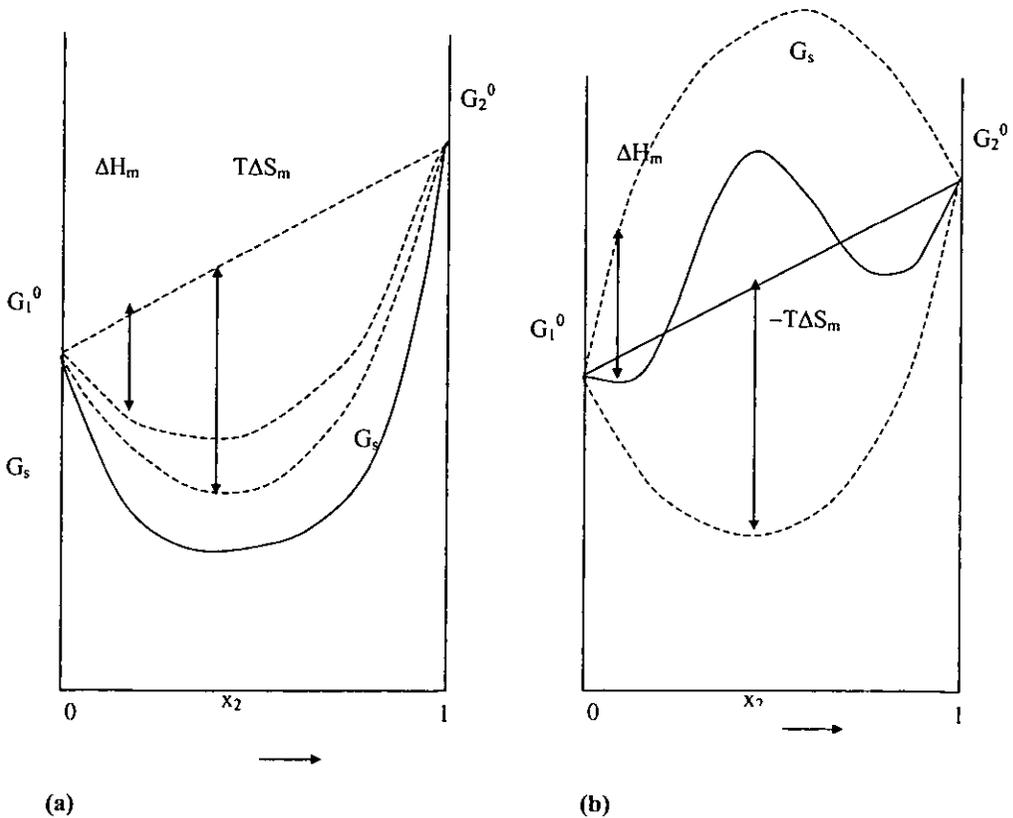
Tal sistema aparecerá como un compuesto en el diagrama de fase. Si los átomos i tienden a una unión débil con los átomos del solvente la presión de vapor aumentará como lo muestra la línea discontinua que esta por arriba de la línea sólida de la figura 1. En el caso ideal, no existe diferencia de amarre entre los átomos y los átomos del solvente, por lo que podemos suponer que la entalpía del sistema ideal es cero, entonces $\Delta S_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$, es decir la energía libre por mol de una aleación es la misma que la energía G_i , por lo que $\Delta G_m = G_i + (G_2^0 - G_1^0)x_2 + \Delta G_m$. Haciendo la gráfica ΔG_m contra la fracción molar X_2 como se muestra en la figura 1.2 (a). Para el caso de una solución ideal $\Delta G_m = -T\Delta S_m$ la función logaritmo es simétrica alrededor de $X_2 = 0.5$. Hay que notar que la función ΔG_m es siempre negativa en todos los puntos, la cual indica un decrecimiento en la energía libre en la mezcla, además los primeros términos representan la línea recta que conecta G_1^0 y G_2^0 donde esta línea da la energía libre

por mol de la aleación sin mezclar, esto se muestra en la figura 1.2(b). Por lo que G_s es obtenida agregando ΔG_m a esta línea. Se puede también decir que la energía libre de G_s es menor que en todos los puntos de la energía libre de la aleación sin mezclar. La figura 1.2(a) y (b) es referida para diagramas de composición - Energía libre. También estas gráficas son utilizadas para calcular los potenciales químicos de las componentes de las aleaciones.



(a) (b)
Figura 2.1. Diagramas de composición - Energía libre para soluciones ideales (a) Energía libre de mezclado, (b) Energía libre de la solución.

Ahora consideremos sistemas no ideales, en este caso existe una pequeña contribución vibracional de la entropía que es despreciada. Ya que existe ausencia de orden en las reacciones, podemos tomar el término de la entropía como la suma de las fracciones molares de i . Para aleaciones que evolucionan al ser calentadas, la ΔH_m es negativa como lo muestra la figura 1.3(a). En aleaciones que requieren de calor para el mezclado, la ΔH_m como se muestra en la figura 1.3(b).



(a) (b)
Figura 1.3. Diagramas de composición contra energía libre para soluciones con (a) ΔH_m negativa y (b) ΔH_m positiva.

1.2. REGLA DE LA TANGENTE

Si una aleación tiene una fase simple con arreglo cristalino FCC y es enfriada por debajo de la línea solvus y una fase BCC precipita desde la solución sólida FCC tal que, la solución es descompuesta en dos soluciones separadas. Tal reacción es ilustrada en la figura 4.1(a) en la cual la fase α' es descompuesta en dos fases, la fase β y la fase α , donde α tiene la misma estructura que α' pero diferente composición. Si tomamos n_β y n_α como el número total de moles en la solución α y β . Tomamos x_2^0 como la fracción molar de las dos componentes en la solución original (estado A) y x_1^a, x_2^a como las fracciones molares en las soluciones separadas (estado B). Supongamos que la energía libre de la fase α , G_α^a y la energía libre de la fase β , G_β^b , están dadas como se muestran en la figura 1.4(b). La composición de las tres soluciones están localizadas en el eje horizontal y las energías libres en el eje vertical. Si escribimos las expresiones para la energía libre por mol de los dos estados utilizando las curvas de la figura 1.4(b):

La ecuación de la recta que toca a las curvas G_α^a y G_β^b es la escrita en el estado B y se presenta como una línea discontinua en la figura 4(b), donde el promedio de la energía libre por mol de la mezcla de las dos fases, α y β está localizado en el punto con composición x_2^0 . En este punto la energía libre del estado B es menor que la del estado A. Por lo que la solución α en el punto x_2^0 se descompondrá espontáneamente en dos soluciones, como la muestra la figura 1.4. El valor más bajo de G^0 es obtenido cuando se traza la línea tangente que toca a las curvas, esto se muestra en la figura 1.5 donde los puntos x_1^a y x_2^b son las composiciones de las dos fases siendo estos el valor mínimo de la energía libre de los dos puntos respectivamente. Consecuentemente, estas composiciones están en equilibrio y por consiguiente corresponden a composiciones en el diagrama de fase.

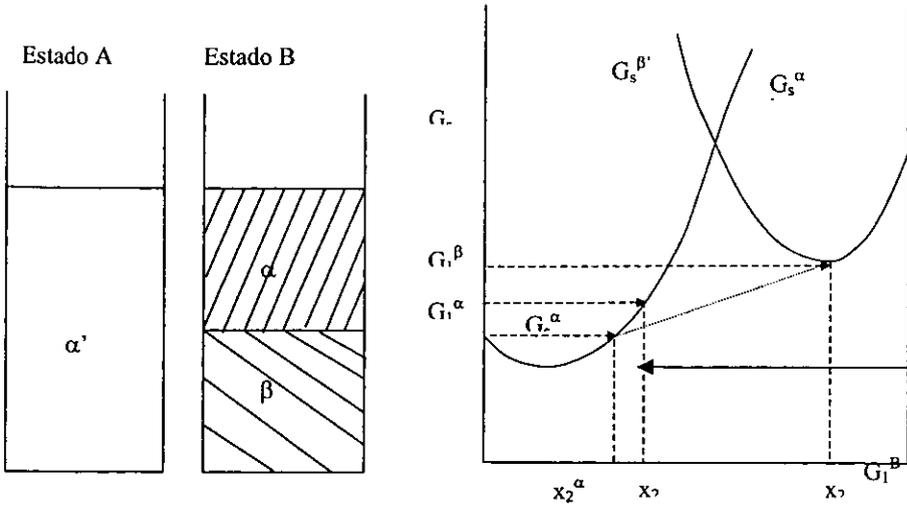


Figura 1.4. La separación de una fase simple separada en dos fases se muestra en (a). En (b) se muestran sus respectivas energías.

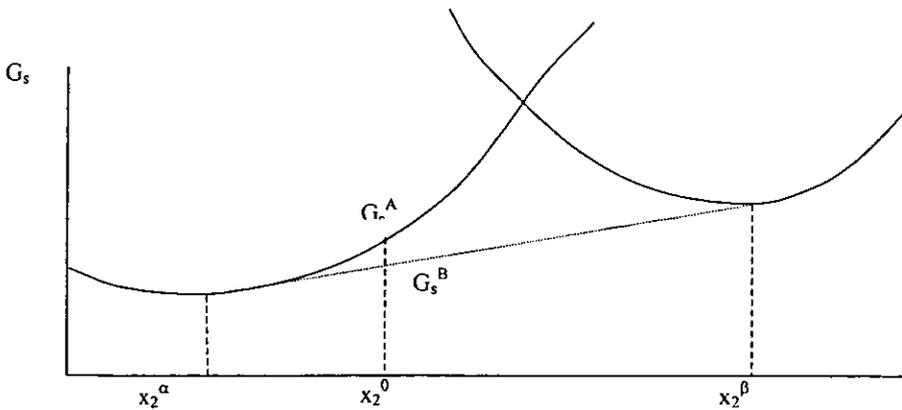


Figura 1.5. Muestra la construcción de la regla tangente.

1.3 LA REGLA DE FASE.

La construcción de los diagramas de fase facilita ciertas reglas las cuales vienen de la termodinámica. Principalmente una de esas, es la regla de fase de Gibbs. Esta regla dice que el número máximo de fase P el cual puede coexistir en sistema químico, o aleación, más el número de grados de libertad F es igual a la suma de las componentes C de el sistema más dos. Las fases P son las partes homogéneas de un sistema el cual, tendrán bordes de superficie bien definidos, sólo son separables por medios mecánicos. Los grados de libertad F son las condiciones externas controlables como temperatura, presión y composición las cuales son independientes si definimos completamente el estado del sistema en equilibrio.

La componente C son el número de las sustancias de composición variable. En el sistema aleación, es suficiente contar el número de elementos presentes, en el caso de una mezcla de componentes estables, tal como la sal y el agua, el número de componentes puede tomarse como dos, a menos que sea llevado a un grado de temperatura y presión donde uno o ambas componentes sean descompuestas, cuando esto ocurre viene a considerarse como cuatro componentes (Na, Cl, H y O).

1.4 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASE.

Debido a que los cristales o granos de un metal puro, tiene la misma estructura bajo condiciones normales. En las aleaciones, no obstante, los diferentes granos pueden tener diferentes estructuras sobre ciertos rangos de composición. Este tópico es más conveniente discutir en términos de el esquema convencional para un sistema aleación, llamado, el diagrama de fase, el cual será considerado para un sistema aleación binario o de dos componentes.

En este diagrama los rangos de temperatura en el cual todos los granos tienen la misma estructura, esto es, la aleación es homogénea, está trazado como función de la composición. La figura 1.6 muestra un caso típico en donde las áreas α , β , y γ , las cuales marcan regiones de temperatura y composición donde la aleación es homogénea. Se debe enfatizar, que la estructura es generalmente diferente en cada de estas regiones, pero su cambio no es tan grande como el punto que representa la temperatura y la composición. Si en uno de estos dominios, se intentara hacer una aleación que correspondiera a un punto tal como X, el resultado es una mezcla mecánica de las dos estructuras, o fases que está en cada lado del dominio conteniendo al punto. Esas fase son las α y β en el caso del punto X. Esto es cierto solo si las fases α y β son implicadas. Para preparar una posible fase inestable que corresponda a un punto tal como Y_2 , supongamos, por ejemplo, que la fase α corresponde al punto Y_1 es formado y enfriado rápidamente a una temperatura relativamente baja T_2 , tal que el punto temperatura - composición corresponde a Y_2 .

Bajo esas condiciones los cristales de la fase β también se pueden formar lentamente, estos no serán observados en cierto periodo, además la aleación así formada consiste solo de la fase α , ésta es básicamente inestable y será revertida a una mezcla de las estructuras α y β en cierto tiempo. La manera de obtener una fase homogénea en una región donde ésta no es estable se conoce como templado. Se puede observar que las estructuras de las fases tales como α y γ las cuales ocupan posiciones en uno y otro lado de este diagrama respectivamente, lo mismo como de los metales puros A y B.

La curva líquida mostrada en la figura 1.6, marca la temperatura en la cual una fase sólida viene a separarse desde la solución fundida de dos metales. Esta

curva sólo tiene significado sobre un rango de composición en el cual el fundido de los metales es miscible. La curva sólida en el otro lado, marca la temperatura en la cual la fase sólida de una composición dada viene a fundirse. Las curvas coinciden sólo en los puntos especiales tales como los extremos del diagrama. A una temperatura tal como la T_3 las fases líquidas y sólidas pueden estar en equilibrio con alguna otra y son dadas, respectivamente, por las intersecciones en esa línea de temperatura T_3 que se hace con las curvas sólidas y líquidas.

Observemos en la misma figura 6 la composición sólida U, se encuentra que viene a fundirse a una temperatura T_3 y que la composición de la primera muestra del metal fundido corresponde al punto (V, T_3). Si comenzamos con la composición líquida V y se enfría ésta a una temperatura T_3 , el sólido tiene formas de composición U. Esto se sigue que la composición del sólido y el fundido cambian usualmente con el proceso de fundición o enfriamiento, nuevamente al ser formada la nueva fase tiene diferente composición con respecto a la vieja y así se induce un cambio en la composición del último.

Las composiciones para el cual la curva líquida tiene curva mínima son llamadas eutéctica (ver la figura 1.6), es decir la mezcla pasa por una fase líquida a transformarse a otras dos fases líquidas y que ambas fases tienen distinta composición. Esto tiene considerable interés en muchas aplicaciones tal como el fabricado de soldaduras, por la composición que se mantienen constantes durante el proceso de enfriamiento.

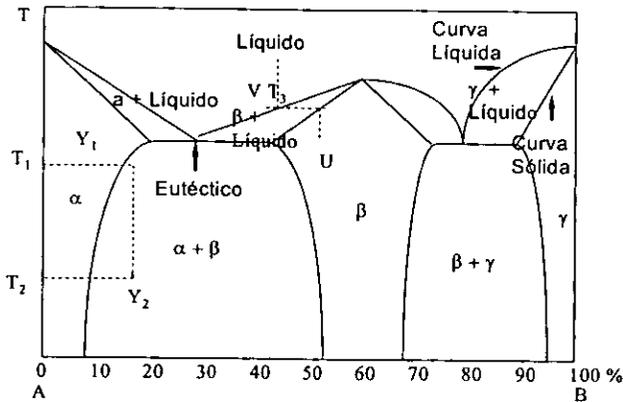


Figura 1.6. Diagrama de fase de un metal o aleación eutéctica.

Más sin embargo, un eutéctico tiene un punto de enfriamiento más bajo que cualquier líquido al su alrededor. Desde el punto de vista de la estructura cristalina, las aleaciones pueden ser divididas en dos principales clases, las sustitucionales e intersticiales. La estructura de cualquier fase de la primera clase citada arriba puede ser vista como el derivado de una red de uno de los constituyentes por el reemplazo de algunos de los átomos de este metal con átomos del metal mezclado. Así, como la composición es varía dentro de los límites de solubilidad de una fase en aleación, la variación toma lugar de un orden de átomo por el otro.

1.5 EQUILIBRIO EN FASES SÓLIDAS.

La discusión en las condiciones de equilibrio de una fase sólida, está dada por el número de modificaciones cristalinas diferentes de la misma sustancia a la misma temperatura, esto se sigue de la condición de equilibrio citada arriba, ya

que sólo una fase tiene un estado de mínima energía. Todas las demás fases son metaestables en la misma temperatura e irán a convertirse a la forma estable si tienen suficiente energía para hacerlo o el tiempo suficiente para que se difundan los átomos en las redes cristalinas. Cuando existe una fase cristalina que puede cambiar a otra forma cristalina sólo cambia cuando es inestable en algún rango de temperatura, esto no hace que todas las formas cristalinas estén estables en el mismo rango de temperatura. Una estructura cristalina inestable puede ser producida temporalmente durante la transición de una fase a otra.

Considere la estabilidad relativa de dos fases de un sistema binario, si tenemos dos curvas como lo muestra la figura 1.7, donde se está representado la energía libre contra la composición de una sustancia a una temperatura constante. Llamemos al porcentaje atómico C que está en la componente X . El sistema ilustrado corresponde a un caso en el cual las dos curvas se cruzan y poseen una tangente en común. Esta situación no ocurre siempre, pero ocurre en los casos más interesantes.

Desde la composición $x = 0$ a la composición $x = x_0$, donde las dos curvas se cruzan, la fase α es más estable que la fase β por que la curva de energía libre de la primera es menor o está más próximo al punto de equilibrio. Similarmente la fase β es más estable en el rango de x_2 a 1. Sin embargo ninguna de las fases α o β son relativamente estables en la aleación inhomogénea ya que está consiste de una mezcla que va entre el rango $x = x_0$ a $x = x_2$ donde la tangente es común a las dos curvas en el punto $x = x_1$ y además esta por arriba de la tangente que define la estabilidad en las dos fases.

Esto sigue de la figura donde los puntos x_1 y x_2 puedan coincidir solo en el caso en que las curvas tengan la misma pendiente en el punto de cruce x_0 . Como

un resultado, las fases estables de la aleación son usualmente separadas por una región en la cual la aleación es in homogénea.

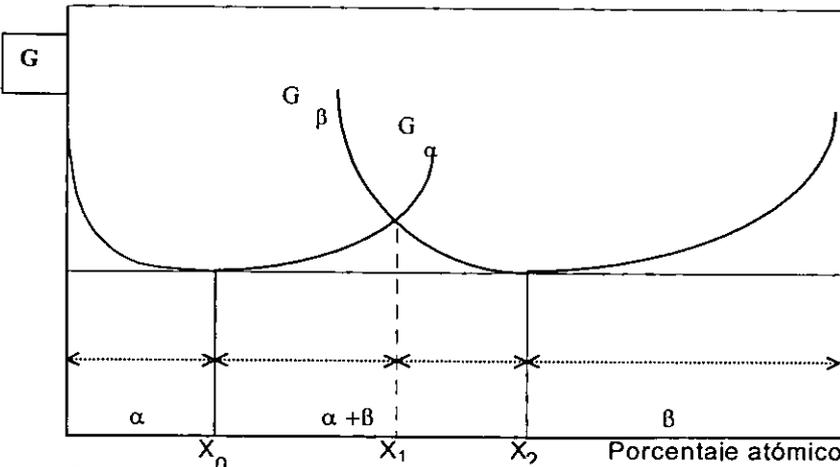


Figura 1.7. La energía libre contra la composición muestra la curva de las fases para las dos aleaciones. Los alrededores de las fases están determinadas por x_0 y x_2 en la cual las curvas tienen una tangente común. El sistema es más estable en estos puntos por el grado de composición en el punto tangente.

Los límites de solubilidad para una posible tercera fase pueden ser determinados por la curva de energía libre en la misma temperatura en el mismo diagrama y determinar los puntos en común de la tangente para todos los pares de las tres curvas figura 1.8.

Como la temperatura varía, las curvas de energía libre de varias fases posibles pueden variar, tal que los límites de solubilidad de las fases varíen. Así las curvas que representan la energía libre contra la composición varían usualmente con la temperatura. En los puntos de tangencia común de las fases finales tienden a cambiar cerca del centro del diagrama cuando la temperatura es incrementada, entonces se sigue que los límites de solubilidad de las fases finales se incrementan

con la temperatura. Cualquier fase simple, líquida o sólida, tiene asociada una curva de energía libre similar a la anterior.

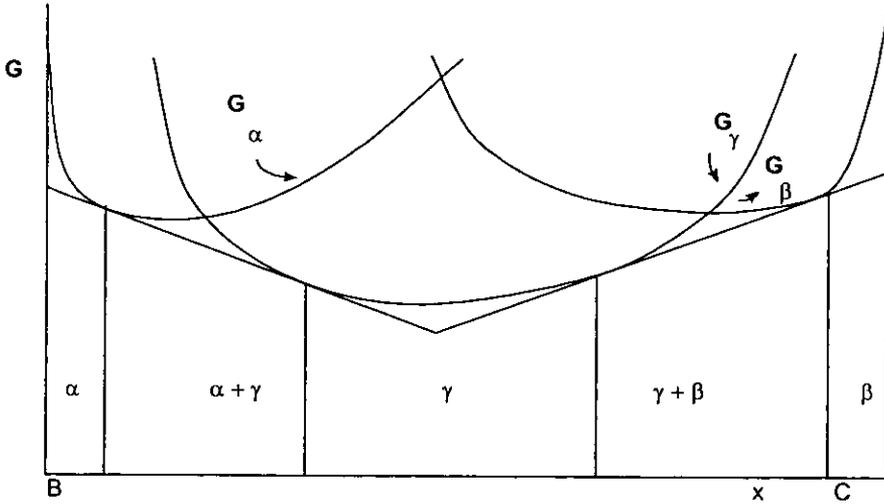


Figura 1.8. Tanto B como C representan las componentes de la aleación, así como los casos correspondientes a las tres transformaciones de fase.

1.6. TRANSFORMACIONES POR PRECIPITACION.

El requerimiento básico para que ocurra una precipitación, es una baja solubilidad a bajas temperaturas. Las líneas del diagrama de fase que dan la máxima solubilidad en una fase solución sólido como se ilustra en la figura 1.9, es la llamada línea solvus. En una aleación con composición x_0^s al ser calentada a una temperatura T_1 llega a una solución sólida homogénea desde el punto de recocido.

Si se enfría la aleación a una temperatura T_3 la fase β precipita desde la solución sólida de acuerdo con la siguiente reacción: $\alpha(x_2^0) \rightarrow \alpha(x_2^\alpha) + \beta(x_2^\beta)$. Esta reacción que alcanza el equilibrio e indica que la fase β se ha formado quedando la matriz α reducida en su composición de su composición de x_2^0 a x_2^α . Esta reacción de equilibrio sólo ocurre sino se enfría por debajo de la temperatura T_2 . Si se temple a una temperatura lo suficiente baja, la precipitación de cualquier tipo podrá obtenerse, por ejemplo una precipitación de segundo orden formando una solución meta estable.

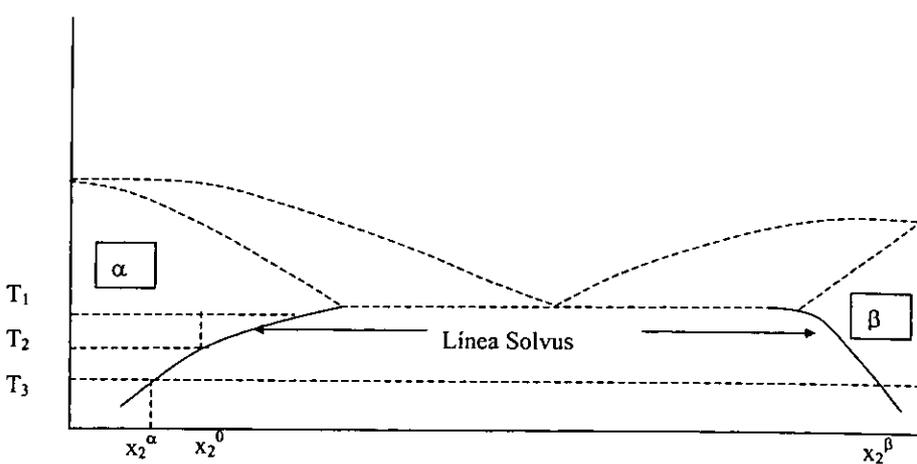


Figura 1.9. Localización de la línea solvus en el diagrama de fase

Hay dos tipos de precipitación que ocurren en una reacción en equilibrio:

1.- **Precipitación continua:** Este modo es similar a la recristalización. La fase β crece en forma discreta como núcleos, donde el crecimiento es dentro de la matriz α .

2.-**Precipitación discontinua:** También conocido como precipitación celular. La matriz α con composición x_2^0 tiene una transformación interior en forma doble con estructuras en forma de planos que se alternan. Cada plano tiene una composición que representan a una de las fases. Esto se muestra en la figura 10.

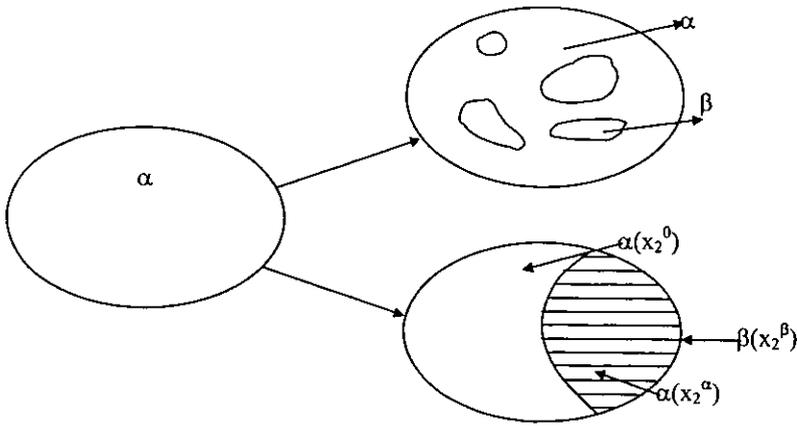


Figura 1.10. Esquema de dos tipos de reacción de precipitación.

CAPÍTULO II
LA ALEACIÓN Zn-Al-Cu .

CAPITULO II

2.1 EL CINC.

El cinc un material dúctil que está colocado en el grupo II-B de la tabla de periódica junto con el Cd y el Hg. Tiene una estructura hexagonal compacta (hc) con una relación de parámetros reticulares $c/a = 1.856$, mayor al valor teórico de 1.633 para este sistema. En esta estructura hc cada átomo de cinc tiene 12 átomos vecinos, pero seis están a una distancia de 0.2665 nm y seis a 0.2907 nm. Morgan⁽⁷⁾ notó esto, diciendo que los enlaces atómicos en el plano basal del plano del hexágono son apreciablemente más fuertes que los enlaces entre otros planos. Esto explica el comportamiento de este metal bajo deformación y anisotropía del cristal de cinc. Con una relación c/a mayor a 1.633 donde el deslizamiento se lleva a cabo en el plano basal, a relaciones menores el deslizamiento ocurrirá entre otros planos⁽¹¹⁾.

Como elemento puro el cinc supera en propiedades al plomo y al estaño, pero no al aluminio ni al cobre; tiene una baja resistencia a la termo fluencia y es muy maleable a temperatura ambiente, pero con pequeñas cantidades de alcantes se hace frágil a temperatura ambiente, no así a 100 °C, en la cual puede ser trabajado y puede ser usado, por ejemplo, en tejados de las casas. Las adiciones pequeñas de titanio y cobre incrementan apreciablemente su resistencia a la termo fluencia, además de tener una excelente resistencia a la corrosión atmosférica, no variando esta propiedad en diferentes composiciones de cinc; obteniéndose un material de importancia industrial en cuestión de tejados.

El aluminio incrementa su resistencia mecánica y ayuda a refinar el grano en fundiciones, así como para mejorar la colabilidad en estas aleaciones, ya sea en procesos de aleaciones, procesos de inyección a presión o por gravedad.

Pocos materiales tienen una solubilidad apreciable en el cinc o viceversa. Por ejemplo, en el aluminio la solubilidad del cinc llega a ser de 80% (todos los porcentajes están dados en peso atómico), en el cobre de 39% y en el hierro de 20%. El cinc es soluble en menor grado en el litio, magnesio, níquel, cobalto, paladio, platino y oro. El oro y la plata se disuelven en el cinc hasta 10%, lo cual es utilizado para extraer estos metales del plomo.

Los principales sistemas binarios del cinc son;

Cinc - Aluminio, el cual con adiciones de alrededor de 4% de aluminio forman las tradicionales aleaciones para colada. Además, adiciones de alrededor del 22% de aluminio puede producir superplasticidad.

Cinc-Plomo, con el plomo juega un papel importante en los procesos de extracción pirometalúrgicos. La aleación ternaria Zn-Pb-Al es importante para el galvanizado de las láminas.

Cinc-Hierro, este sistema es la base para el proceso de galvanizado del acero.

Cinc-Cobre, con adiciones de 45% de cinc se forman los latones. La aleación ternaria Zn-Cu (0.5-1 %)-Ti (arriba de 0.2%) es importante en la fabricación de láminas debido a su buena resistencia a la termofluencia⁽⁷⁾.

2.2 SISTEMAS Zn-Al Y Zn-Cu.

El cinc tiene una gran solubilidad en el aluminio y en el cobre, no así estos en el cinc (~ 1.14% para el aluminio y ~ 4.6% para el cobre), aunque a temperatura ambiente la solubilidad del Al y el Cu en el cinc es prácticamente cero.

En el sistema Zn-Cu se tiene que a pequeñas cantidades de cobre 1-5% las fases presentes son η y ϵ , ambos con estructura hexagonal compacta (hcp). La fase ϵ puede aparecer como resultado de dos tipos de precipitación; precipitación discontinua y precipitación Widmannstätten formadas en los granos de cinc, dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico en el envejecimiento⁽⁷⁾. El diagrama de fase Zn-Al figura 2.1 muestra tres fase sólidas en equilibrio, las cuales son: la fase α rica en aluminio con una estructura cúbica centrada en las caras (ccc), la fase β rica en cinc con estructura ccc, y la fase η también rica en cinc con la estructura hexagonal compacta (hc). Se observan también tres reacciones invariantes una eutéctica ($L \rightarrow \beta + \eta$) esta una composición 95% Zn y 5% Al a 380° C, otra reacción eutectoide ($\beta \rightarrow \alpha + \eta$), es la aleación con mejores propiedades superplásticas que se conoce, con 22% Al 78% Zn a 275°C, y por último una reacción peritética ($L + \alpha \rightarrow \beta$), descubierta recientemente, que es usada actualmente en fundiciones de presión, con una composición de 27%Al y 73% Zn a 443° C. Las composiciones eutéctica y peritética son ampliamente usadas en fundiciones ya sea por presión o por gravedad. Mientras que la composición eutectoide es usada en el conformado debido a que puede desarrollar super plasticidad. El término super plasticidad es aplicado a la condición que presentan algunos metales de poder ser deformados en un intervalo de esfuerzos grandes sin presentar endurecimiento por deformación y pueden ser comparados con los polímeros termoplásticos, por ejemplo, pueden ser de plasticidad alargada y uniformemente (no exhiben comportamiento elástico), utilizando para ello una tecnología similar a la usada para trabajar vidrios y plásticos. En este sistema se conoce su comportamiento superplástico desde 1945.

Este comportamiento superplástico se presenta en muchas aleaciones, pero usualmente existe en pequeños rangos de composición y de parámetros de procesos. Las aleaciones de utilidad son aquellas que exhiben esta propiedad a temperaturas moderadamente elevadas y presentan buenas propiedades físicas y mecánicas a temperatura ambiente.

La aleación super plástica comercialmente disponible en el sistema Zn-Al tiene una composición aproximada a la eutectoide con 22% Al y 78% Zn, con adiciones menores de cobre (0.4-0.6) y en ocasiones 0.005 a 0.03 % de magnesio. Esta aleación es la más comerciable y que más se trabaja, presentando porcentajes de elongación del orden de 100%. Después de las operaciones de formado, un simple calentamiento remueve las características superplásticas y se obtiene con ello un producto similar en propiedades físicas y mecánicas a las obtenidas por la fundición (7).

Las aleaciones eutectoides permiten obtener dos formas, la super plástica y no super plástica, a partir de enfriamientos, ya sea lento o rápido desde temperaturas altas a las de transición (275°C). Si es enfriado rápidamente se obtiene un grano fino con características superplásticas; este tamaño de grano también puede ser obtenido por deformación en frío, y su subsecuente calentamiento a temperaturas entre 200°C y 270°C para conseguir el comportamiento superplástico. La baja resistencia y la alta plasticidad en el estado superplástico no pueden ser explicados en términos de la deformación plástica normal de los metales, pero por razones aun inciertas hasta el momento, el esfuerzo a través de los límites de grano es reducido en gran manera en el rango plástico. Si se enfría lentamente, se obtiene una microestructura gruesa no super plástica

El carácter súper plástico puede recuperarse por tratamiento térmico arriba de 275°C y después enfriado rápidamente hasta temperatura ambiente. No todas las aleaciones son susceptibles a este tratamiento, por lo que en ocasiones ya no puede ser recuperado el carácter súper plástico (7).

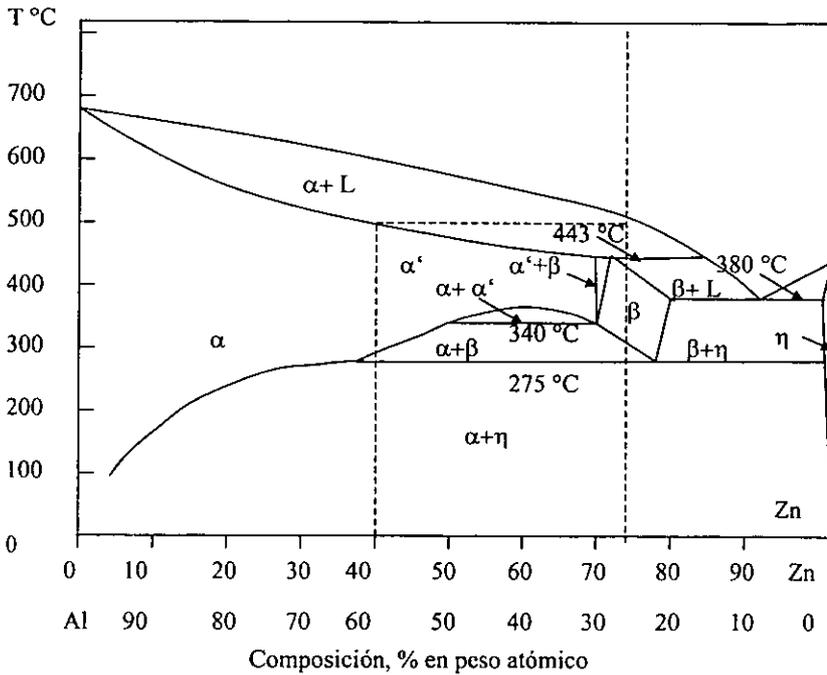
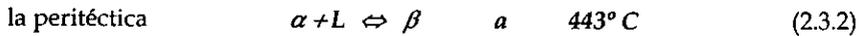


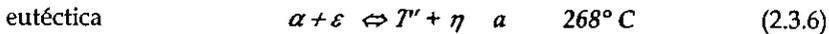
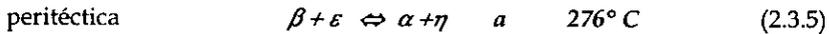
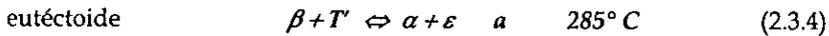
Figura 2.1. Diagrama binario Zn-Al

2.3 TRANSFORMACIÓN DE FASE EN LA ALEACION Zn-AL.

Las transformaciones de fase que se encuentran en equilibrio en las aleaciones Zn-Al se expresan mediante las siguientes reacciones ^(15,16):



Con la adición de cobre en el sistema Zn-Al-Cu aparecen fases adicionales y por lo tanto las reacciones toman la siguiente forma:



Conociendo estas reacciones se pueden entender mejor los procesos de transformación fuera del equilibrio, como son el tratamiento de solubilizado y de envejecimiento. Al considerar la presencia de otros aleantes en pequeñas cantidades, esencialmente el Cu, se observa que se retarda la reacción eutectoide. La microestructura de estas aleaciones (no binarias) coincide con el tipo de microestructura que se obtiene en la composición binaria eutectoide, bajo los mismos tratamientos térmicos.

La diferencia en la historia termomecánica de un material es definitiva para su respuesta bajo condiciones de trabajo. La presencia de una fase inestable en la

micro estructura induce diferencias en el comportamiento del material para diferentes tiempos de envejecimiento ⁽³⁾. Las isoterma a 270 y 250 °C del diagrama de fases ternario Zn-Al-Cu son mostradas en las figuras 2.2 y 2.3, respectivamente, en ellas se observa que la zona trifásica $\alpha - \Gamma' - \eta$ es la predominante en los intervalos grandes de composición por lo que estas fases son importantes en el sistema Zn-Al-Cu.⁽¹⁵⁾:

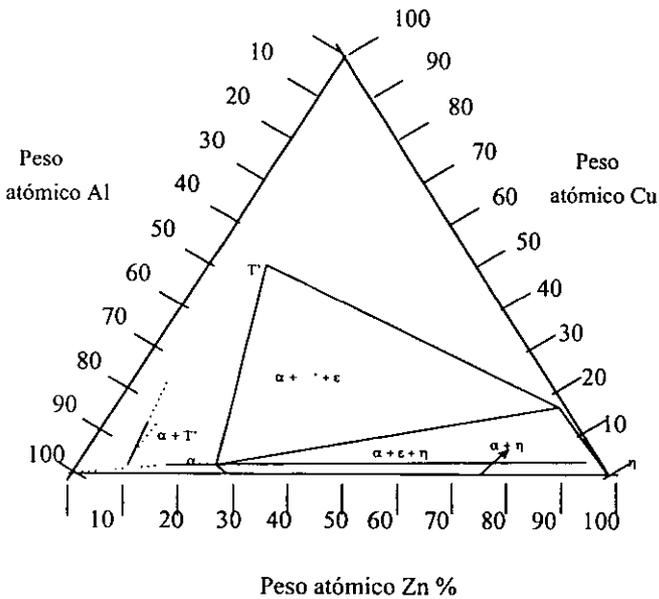


Figura 2.2. Sección de la isoterma de la aleación Zn- Al- Cu a 270°

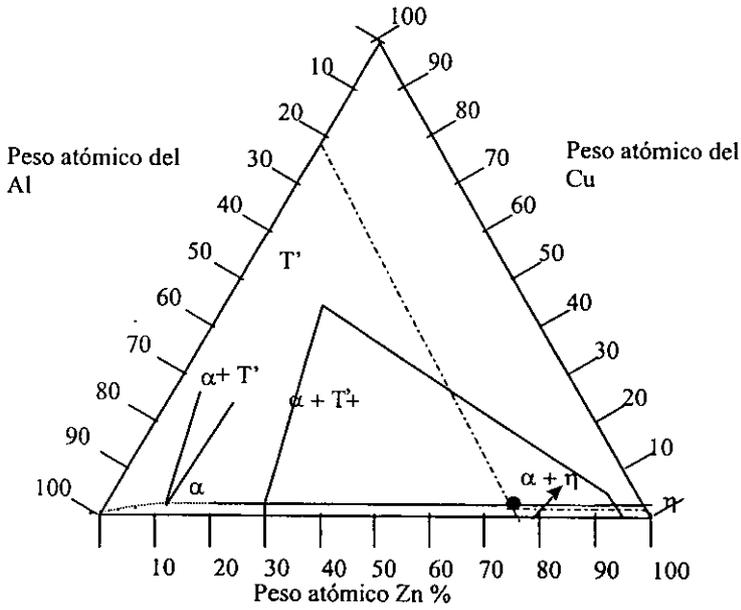


Figura 2.3. Sección de la isoterma de la aleación Zn- Al- Cu a 250°

En la tabla 2.1 se muestran las características estructurales de las fases presentes en estos diagramas. Aquí se presentan el tipo de estructura cristalina y parámetros reticulares de las principales fases en el sistema.

Tabla 2.1 Nombre, composición y estructura de las fases de equilibrio de la aleación Zn-Al eutectoide con cobre.

Fase	Composición	Estructura	Parámetros de red (nm)	Comentarios
η	~100% de Zn	hc	$a=0.2663, c=0.4946$ ⁽⁵⁾ $a=0.2686, c=0.4836$ ⁽⁸⁾	Estable abajo de la temperatura eutectoide.
α	100%-30% Al	ccc	$a=0.4048 - 0.4031$ ⁽⁹⁾	
ϵ	$CuZn_4$	hc	$a=0.2767, c=0.4289$ ⁽⁵⁾	Estable arriba de 268 °C
τ'	Cu_3ZnAl_3	romboédrica	$a=0.8676, \alpha=27.41^\circ$	Estable a temperatura ambiente

2.4 MICROESTRUCTURA

En aleaciones con composiciones entre la peritética y eutectoide (22% y 27% de Al respectivamente), fundidas y enfriadas rápidamente (por ejemplo, con rocío de agua) la microestructura está constituida por dendritas de fase β_s' y/o α_s' con pequeñas cantidades de la fase metaestable η . Las dendritas están constituidas por la fase β_s' hacia el exterior, pudiendo aparecer las fases η metaestables en las zonas interdendríticas así como la fase ϵ ^(9,14,15).

En los tratamientos térmicos de solubilizado la fase β_s' aparece como una matriz con pequeñas partículas de la fase ϵ como segunda fase. Después de los tratamientos de envejecimiento se presenta una microestructura eutectoide con laminillas alternadas de la fase α y η , las partículas de la fase η son forma irregular y que las de la fase ϵ tienen formas rectangulares.

Existen dos tipos de estructuras laminares en este tipo de aleaciones, una estructura laminar burda y otra fina. La estructura burda es debido a la precipitación discontinua de la fase α_s' y es más gruesa que la otra estructura, ya que esta última es debida a la reacción eutectoide de la fase β_s' y aunque ocurre a la misma temperatura la mayor difusividad del cinc en el aluminio facilita su engrosamiento.

2.5 TRANSFORMACIONES DE FASE BAJO ENVEJECIMIENTO TERMICO.

Si una aleación, con rango de composición entre un eutectoide y el peritético, es calentada a temperaturas de alrededor de 350°C y se enfría rápidamente, o bien si es enfriada rápidamente desde líquido, se obtiene un producto con una fase β_s' o α_s' sobre saturada^(10, 12-16). Los procesos de envejecido en estas aleaciones tienen como primera etapa de la descomposición de la fase β_s' por una reacción celular:



Que se correlaciona con la reacción de equilibrio (reacción 2.8.5) a 176°C. La tabla 2.3 muestra las características principales de β_s' y α_s' (14,16-20)

Tabla 2.3. Características de las fases β_s' y α_s' sobre saturadas.

Fase	Aluminio (% Peso)	Cinc (% Peso)	Cobre (% Peso)	Estructura
α_s'	54	43.5	1.6	ccc
β_s'	21	75.3	3.5	ccc

Los productos de la reacción cambian a su vez hasta llegar a las fases de equilibrio a temperatura ambiente, que son las fases α , T' y η , según el diagrama de fases ternario, figuras 2.2 y 2.3, donde se observa la coexistencia de estas tres fases en un rango muy amplio de descomposición y de temperatura, ya que aumenta el área de esta zona conforme disminuye la temperatura (17).

Se ha establecido que el patrón de precipitación bajo envejecimiento a temperaturas al rededor de 120°C, de las aleaciones Zn-Al con contenidos de cinc mayores a 30%, es el siguiente (12);

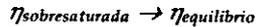
$\alpha_T \rightarrow$ zonas GP esféricas \rightarrow zonas GP elipsoidales \rightarrow rombos de $\alpha_T' \rightarrow \alpha_m'$
ccc $\rightarrow \eta$

Esta secuencia puede ser acelerada dependiendo de la composición y del tratamiento térmico (12). Asimismo, se ha comprobado en estudios recientes la presencia de las fases η_x y η_m (con estructura hcp), precediendo la precipitación de la fase de equilibrio η en las aleaciones binarias Zn-Al y Zn- Al- Cu (12,21).

Los aleantes como el Si y el Ce (tierra rara) retardan las reacciones y su efecto de estas tierras raras es de provocar el incremento de aluminio en la fase β_s' sobre saturada (9,16).

La fase η puede aparecer saturada como consecuencia de los tratamientos térmicos, mediante enfriamientos desde 350°C a temperatura ambiente dentro del horno o puede obtenerse la fase η' metaestable en la soldadura de las aleaciones con contenidos de aluminio alrededor de 27% (5,14). Bajo tratamiento térmico la fase η metaestable se descompone para dar como resultado la fase η de equilibrio.

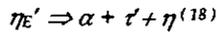
Una característica de esta aleación en los procesos de envejecimiento térmico, es que la fase η de equilibrio toma parte, estas reacciones no se llevan a cabo mientras no esté presente esta fase, por lo que antes de llevarse a cabo se realiza la reacción de descomposición de las fases sobre saturadas de la fase η (9,12,14).



2.6 TRANSFORMACIONES DE FASE INDUCIDAS POR DEFORMACIÓN.

La deformación puede provocar ciertos fenómenos de diferente índole en los materiales, por ejemplo, la aparición de martencita en los aceros. En las aleaciones Zn-Al el conformado provoca cambios de fase que involucran transformaciones de equilibrio y de no equilibrio, además de cambios microestructurales característicos de estas aleaciones.

Al deformar (extruir) un lingote de la aleación Zn-Al fundida al 27 % de Al con estructura dendrítica, las fases presentes cambian a una estructura globular, provocando la descomposición de las fases sobre saturadas metaestables α_s' y β_s' a fases de equilibrio y de no equilibrio. Esto es, si la aleación contiene las fases sobre saturadas α_s' y/o β_s' en forma dendrítica. Al ser deformada la aleación por extrusión a 250°C las fases se descomponen en las fases de equilibrio T' , α y η_s' (5,22). La temperatura de extrusión es muy importante para la interacción entre las fases (22), presentándose las siguientes deformaciones por deformación:



Bajo un proceso de deformación no es necesario que se encuentre presente la fase de equilibrio η para que se lleve a cabo la reacción (2.8.6), lo que no sucede bajo condiciones de envejecimiento donde ocurre que solo se lleva a cabo después de la descomposición de las fases η metaestables a las de equilibrio (9,14, 22). La tabla 2.4 muestra un recuento de algunas de las fases η metaestables que se pueden presentar.

2.7 REGLA GENERAL DE REACCION DE DESCOMPOSICION EN ALEACIONES SUPERSATURADAS.

Los mecanismo que ocurren en la transformación de fase están relacionados con las fases en equilibrio. La regla general de reacción de descomposición en soluciones sólidas super saturadas (sss) de una aleación puede comenzar por la descomposición de la fase super saturada, que es asociada con alguna fase en equilibrio a una temperatura más alta de la temperatura de envejecimiento. Entonces se sigue de una (o más) transformación(es) de fase(s) que concuerdan con

Tabla 4. Características estructurales de la fase η

Fase (hcp)	a (nm)	c (nm)	c/a	Comentarios	Referencia
η	0.2660	0.4950	1.861	En una aleación con un 9.2 %de Zn en Al.	(21)
η	0.2665	0.4997	1.856	De Zn puro	(21)
η	0.2671	0.4946	1.852	Como resultado de la descomposición en la fase η'_E durante el tratamiento isotérmico a 150°C.	(9)
η'_T	0.2664	0.4880 a 0.4867	1.827 a 1.832	Puede derivarse de la descomposición de la fase η'_S durante el conformado	(14)
η'_E	0.2658	0.4867	1.831	Colada continua y después de extruida (como la descomposición de la fase η'_S debido a la deformación	(9)
η	0.2658	0.4867	1.831	Después del tratamiento isotérmico de η'_E .	(18)
η'_E	0.2663	0.4872	1.830	Después de extruidos los cilindros a 250°C previamente vaciados, con la fase η'_S en el inicio	(18)

todas las fases en equilibrio e la aleación después de la primera fase en equilibrio asociada a una temperatura alta.

Para los pasos de transformación intermedia con barrera energía de activación baja, tales que la formación de las zonas G.P u otras fase transicionales pueden ocurrir. Los productos finales del envejecimiento son las fases estables del sistema.

En resumen podemos decir que:

1) Las transformaciones de fase que ocurren en equilibrio a temperaturas entre la temperatura de solubilidad total y la temperatura de envejecimiento en s.s.s, generalmente son posibles en templado- envejecido, o sea en procesos de no equilibrio.

2) Entre las posibles transformaciones de fase en equilibrio, son aquellas donde a temperaturas altas ocurre la etapa inicial del envejecimiento, mientras que en temperaturas bajas siempre suceden en envejecimientos prolongados.

3) Las transformaciones de fase que ocurren durante el templado envejecido, depende de al rapidez del templado, de la temperatura de tratamiento y de la localización de la aleación en el diagrama de fases de equilibrio, es decir de su composición.

4) Las etapas de la transformación con barreras con baja energía de activación, tales como las zonas G.P y algunas fases de transición, siempre aparecen en todos los procesos de transformaciones de fases. Es posible que sucedan por separado o paralelamente durante el proceso de envejecimiento⁽¹⁶⁾.

2.8 CRISTALOGRAFIA

En cada fase como se vio en la tabla 2.1 tienen una estructura cristalina. A continuación se dará una explicación breve en que consiste una estructura cristalina, así como sus parámetros característicos. Un cristal es la repetición regular en tres dimensiones de una celda unitaria, la cual esta definida por tres vectores a_1, a_2, a_3 , que forman un paralelepípedo tal como se muestra en la figura 2.4.1. Los ejes del cristal, coinciden con los vectores a_1, a_2, a_3 , las cuales forman entre sí ángulos α, β, γ . El conjunto de planos del cristal está designado por tres números enteros

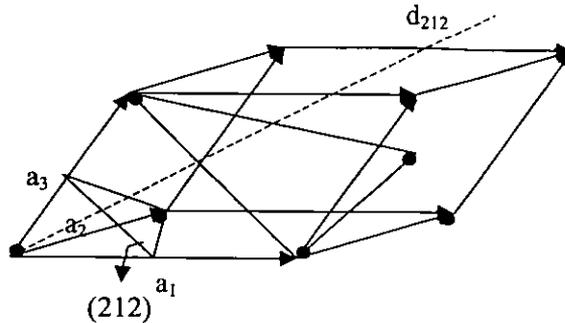


Figura 2.4.1. Muestra la celda unitaria formada por sus vectores cuyos planos y distancias están marcados con los índices de Miller (212).

(hkl) donde estos planos deben ser paralelos, equidistantes, uno de ellos pasa a través del origen y el plano más cercano a éste tiene puntos de intersección en $a_1/h, a_2/k, a_3/l$, con los ejes del cristal. Los enteros (hkl) son los índices de Miller.

Todos los cristales pueden ser clasificados por una de los catorce celdas unitarias conocidas como celdas de Bravais. La distancia entre los planos en una celda cúbica estada por la formula siguiente:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad 2.4.1$$

Esta formula da las distancias para tres celdas cúbicas, La centrada en al cara, la simple, y la cúbica centrada en el cuerpo. Sin embargo para la centrada en la cara, la difracción ocurre cuando el conjunto de los índices (hkl) son todos pares o impares. Para la centrada en el cuerpo la difracción ocurre cuando la suma de (hkl) es un número par. Para el caso de la Hexagonal, dos de los ejes son iguales en longitud ($a_1 = a_2 = a$) y a 120° uno del otro. El tercer eje $a_3 = c$, es perpendicular a los otras dos. en este caso la distancia entre los planos esta dada por la formula :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 2.4.2$$

CAPÍTULO III
SISTEMAS DE INVESTIGACIÓN.

CAPITULO III.

En este capítulo describiremos brevemente el marco teórico de cada una de las técnicas utilizadas para la detección de los cambios en el proceso de envejecimiento de la aleación Zn-AL-Cu: la técnica de los rayos X y de Microscopía de Barrido Electrónico.

3.1.DIFRACCION DE RAYOS X

La difracción de los rayos X es una técnica utilizada para caracterizar y determinar la estructura del sólido cristalino.

Los rayos X son producidos por electrones energéticos que inciden sobre un blanco denso, estos electrones al ser frenados transfieren su energía a los electrones de las capas superiores del blanco provocando transiciones de estado, estas transiciones se ven manifestadas por la emisión de rayos X con una energía característica. Esta energía característica dependerá de la capa electrónica perturbada.

Consideremos un haz de rayos X que incide sobre un cristal. Al penetrar en el cristal una parte lo atraviesa completamente y otra se dispersa entre los átomos del cristal. Por el momento nos interesa cuando los rayos X se dispersan sin cambiar su longitud de onda ni su fase, a causa de los electrones firmemente enlazados cercanos al núcleo del átomo. Cada átomo dispersa rayos X mediante este mecanismo en todos los ángulos, aunque la mayor intensidad de la dispersión es en la dirección del haz incidente.

En la región exterior a cualquier átomo, el patrón de intensidad de los rayos X que dispersa es tal que parece como si toda la dispersión sucediera en el centro.

Por esta razón, se puede analizar la dispersión hecha por el cristal en función de un cristal modelo, que consta de un grupo de centros de dispersión con las mismas ubicaciones relativas que los centros de los átomos del cristal real. En consecuencia, estos centros de dispersión están ubicados sobre los planos de la red uniformemente espaciados.

Si un haz de rayos X monocromático incide sobre el cristal con un ángulo t medido desde la superficie. Parte del haz es dispersado por los centros de dispersión de cada plano de la red. El haz incidente de rayos X se puede describir como una sucesión de frentes de onda que se mueven sobre los centros de dispersión del plano de la red. Cada vez que un frente de onda atraviesa un centro de dispersión, éste remite una onda esférica sin ningún cambio de fase, que se

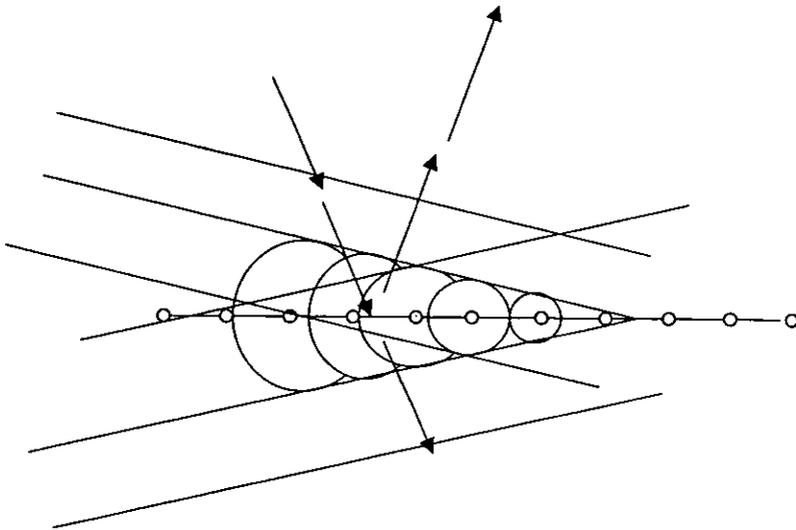


Figura 3.4.1. Construcción de Huygens para la reflexión parcial de un haz de rayos X, desde un plano de la red de un cristal.

mueve en todas las direcciones. En la figura 3.4.1 se muestran varios frentes de onda incidentes y un grupo de ondas reemitidas. De acuerdo con la construcción de Huygens, es evidente que las ondas reemitidas se combinan para producir un grupo de fuentes de ondas reflejados. Estos frentes de onda constituyen un haz reflejado por el plano de red.

Si suponemos superficies parcialmente reflejantes, como se muestra en la figura 3.4.2, el haz incidente que atraviesa el cristal y es reflejado parcialmente por cada plano de la red. El haz incidente y reflejado como rayos, y desde la cara del cristal se ve que emerge un grupo de haces reflejados. Estos haces pueden interferir destructivamente, a menos que cada haz esté en fase con todos los demás. Para una separación de los planos de la red, d , esta condición sólo se satisface para ciertos valores del ángulo de incidencia y reflexión θ . Para determinar estos ángulos, consideremos un par típico de haces reflejados, r y $r+1$. Puesto que no hay cambio de fase en la reflexión, estos haces estarán en fase si la diferencia de longitud de la trayectoria de la radiación que sigue el haz $r+1$ y la que sigue el haz r , es igual a un número entero de longitudes onda. Esto es, que estará en fase sí:

$$\delta + \varepsilon = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \tag{3.1.1}$$

puesto que:

$$\frac{d}{\delta} = \text{sen } \theta \quad \text{y} \quad \frac{\varepsilon}{\delta} = \cos(180^\circ - 2\theta) \tag{3.1.2}$$

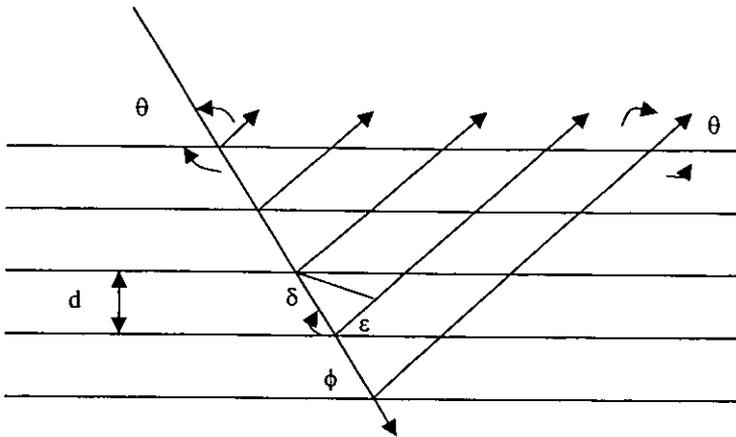


Figura 3.1.2. Reflexión parcial de un haz de rayos X, de cada plano de la red de un cristal.

Entonces de la expresión 3.1.1

$$\frac{d}{\text{sen } \theta} + \frac{d}{\text{sen } \theta} \cos(180^\circ - 2\theta) = n\lambda \quad 3.1.3$$

$$\frac{d}{\text{sen } \theta} (1 - \cos 2\theta) = \frac{d}{\text{sen } \theta} (1 - 1 + 2 \text{sen}^2 \theta) = n\lambda \quad 3.1.4$$

$$2d \text{sen } \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad 3.1.5$$

Esta condición se conoce como la ley de Bragg.

3.2 FUNCIONAMIENTO DEL MICROSCOPIO DE BARRIDO ELECTRONICO (MBE).

Los principios de operación del MBE están basados fundamentalmente en el diseño óptico sobre los electrones. La columna por donde pasan los electrones está compuesta por el disparador (un filamento de tungsteno) donde los electrones son acelerados a energías de 1 a 40 keV y además dos o más lentes, que operan en condiciones de vacío. El diámetro del haz sobre la muestra depende de la lente objetivo, ya que su divergencia será mayor si la distancia es menor y viceversa. Las lentes son usadas para disminuir el diámetro del haz, de tal forma que el haz esté enfocado en el espécimen como se muestra en la figura 3.6. Algunos de los MBE pueden generar un haz de electrones sobre la superficie del espécimen con una mancha de un tamaño menor a los 10 nm, lo cual es suficiente para generar una imagen de la superficie de la muestra. Los pares de bobinas electromagnéticas deflectoras son usadas para controlar el contraste del haz. Las primeras bobinas curvan al haz sacándolo del eje óptico del microscopio y el segundo par es para regresar el haz curvado hacia el eje en un punto pivote del barrido. La magnificación M de la imagen del espécimen es la razón lineal del tamaño de la ventana de la pantalla, conocida como tubo de rayos catódicos (TRC), y el tamaño de la zona rastreada del espécimen.

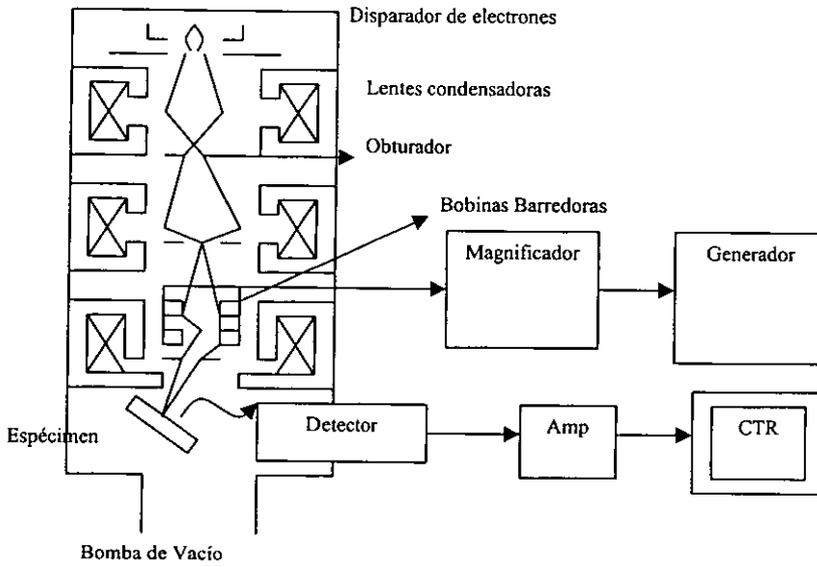


Figura 3.6. Muestra esquemáticamente la columna, el sistema de deflexión, y el detector de electrones.

La interacción del haz de electrones provoca la generación de muchas señales, las cuales pueden ser utilizadas para la modulación de la intensidad en el TRC y producir una imagen. Las dos señales más utilizadas para producir imágenes son los electrones secundarios (SEs) y los electrones retrodispersados (BSEs). Los electrones retrodispersados forman un haz de electrones que escapa del espécimen como resultado de múltiples dispersiones mayoritariamente elásticas los cuales tiene una distribución de energía $0 \leq E_{BSE} \leq E_0$, siendo de dos a diez veces mayor que la de los electrones secundarios. Los electrones retrodispersados transportan mucha información de la superficie del espécimen (topografía, forma cristalina, etc.). Ambas señales son colectadas por un detector de electrones. La imagen también depende de dos partes importantes: el brillo y el contraste.

El brillo esta definido como la densidad de corriente que pasa por un ángulo sólido y esta dada por la ecuación:

$$\beta = \frac{\text{corriente}}{(\text{área})(\text{ángulosólido})} = \frac{4i_b}{\pi^2 d^2 \alpha^2} \quad 3.6$$

donde i_b es la corriente del haz en algún punto de la columna fuera del disparador, d es el diámetro del haz en ese punto, α es la divergencia del haz en el punto. El contraste es un parámetro importante en la imagen, ya que hace la diferencia de intensidades entre dos zonas de la muestra. Una forma de definir al contraste es la siguiente:

$$C = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \quad S_2 \geq S_1 \quad 3.7$$

donde S_2 y S_1 son las señales detectadas de dos puntos arbitrarios. Esto se puede modificar dependiendo del tipo de detector. También el contraste depende del número atómico del espécimen; las regiones con un número atómico grande, aparecerán relativamente brillosas con respecto a las regiones de número atómico menor. Si la muestra es pulida, los niveles de grises pueden ser interpretados como regiones de diferente composición con un aumento promedio con un número atómico correspondiente al incremento del brillo. Uno de los contrastes más importantes es el topográfico, ya que éste proviene del número y de las trayectorias de los electrones retrodispersados y secundarios, lo que a su vez depende del ángulo de incidencia entre el haz y la superficie del espécimen. La posición del detector es también importante, debido a que influye en todos estos efectos para que la imagen pueda ser formada.

CAPÍTULO IV
DESARROLLO EXPERIMENTAL.

CAPITULO IV

En este capítulo nos referiremos a los procesos que se llevaron a cabo en la aleación eutectoide Zn-Al base Zn 76% - Al 22% - Cu2% (% peso). Previamente la barra de la aleación eutectoide Zn-Al base Zn 76% - Al 22% - Cu2% (% peso) es obtenida del fundido continuo dentro de un rodillo de 178 mm de diámetro. Luego es extruída

4.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Después de alcanzar la temperatura ambiente es aplicado el proceso de extrucción, el cual consiste en sujetar la barra de la aleación de un extremo con unas mordazas fijas, por el otro extremo se sujeta a unas mordazas que están unidas a una cuerda de acero, todo esto es conectado a la tracción de la máquina. Una vez sujeta la pieza de la aleación se hace pasar por dentro de un dado de 20 mm de diámetro tras calentarlo a la temperatura de 250°C donde la aleación tiene un comportamiento superplástico, es decir que la aleación no modifica sus propiedades mecánicas al enfriarse a la temperatura ambiente. Los especímenes extruído de la aleación han estado previamente envejecidos por un periodo de 2 años a temperatura ambiente.

La aleación extruída es cortada con segueta manual, manteniendo la temperatura de corte a temperatura ambiente, así obtenemos dos muestras dimensionalmente manejables para el microscopio electrónico de barrido (MBE), aproximadamente de 0.5cm³ y para el análisis de difracción de rayos X (DRX). Las dos técnicas que se utilizarón para el análisis de las dos muestras en el proceso de envejecimiento es el sistema de difracción de rayos X (DRX), así como el microscopio electrónico de barrido (MBE).

Para analizar la microestructura, así como los picos de difracción de las muestras de la aleación Zn- Al- Cu, estas son pulidas por una de las caras, utilizando para ello lijas para metal del número 100, 250, 400 y 600. En cada lija se hace pasar un flujo de agua a temperatura ambiente, debe tenerse cuidado en la forma de pulir, ya que se tiene que devastar en una dirección con una lija, y con la siguiente debe ser en forma perpendicular a la dirección de inicio. Una vez una que se termina de lijar, son pulidas las muestras a espejo mediante una máquina pulidora. Esta máquina está compuesta de un disco giratorio la cual en su superficie contiene un paño al que se le agrega una solución de alúmina (con un tamaño de grano de 0.05) con acetona o aceite de diamante. Una vez mojado el paño se coloca la muestra en el disco giratorio concluyendo el proceso hasta que la muestra quede como espejo. Además del pulido, es muy importante que no se contamine con otros materiales.

Antes de comenzar el tratamiento térmico de las muestras, se registran las condiciones iniciales por medio del difractograma obtenido por el Difractómetro de rayos X, así como la micrografía obtenida por el Microscopio de Barrido Electrónico.

El tratamiento térmico que se le realizará a cada una de las muestras, se le conoce también como envejecimiento y consiste en lo siguiente: Cada una de las muestras es calentada por el proceso isotérmico, una de las muestras es llevada a una temperatura de 170° C en una mufla de temperatura controlada, y la otra a una temperatura de 140° C, ambas muestras por separado. Cada una de ellas es calentada en la mufla, tomando el tiempo de muestra que está en el horno. Consideraremos que los tiempos son acumulativos en cada periodo que se encuentren las muestras en el horno, de esta forma comenzaremos el periodo de envejecimiento. En cada uno de éstos periodos se retira del horno la muestra para

ser inmediatamente enfriada, reduciendo su temperatura en la que se encontraba hasta la temperatura ambiente, al depositarla en un contenedor de agua dimensionalmente más grande que las muestras, esto es con el fin de dejar fijas las fases en las que se encuentra la muestra y que sean analizadas por el DRX y el MBE. Con este proceso se forma una pequeña capa de óxido en la superficie de la muestra notándose la superficie opaca por lo que se vuelve a pulir.

La muestra pulida se analiza con DRX y se registran los cambios por medio del difractograma en el cual se muestran los picos de difracción y las distancias interplanares de las fases en ese periodo de envejecimiento. Una vez analizada en el DRX, la muestra es analizada en el MBE, donde se registrará el cambio microestructural en cada uno de los periodos de envejecimiento en las diferentes temperaturas por medio de una micrografía.

Los difratogramas obtenidos por el DRX, así como las micrografías en el MBE se muestran en la parte de los resultados.

4.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES EN EL DRX.

Para el análisis estructural se utilizó la técnica de DRX llevada a cabo en un equipo Kristalloflex D-5000, empleándose la radiación $\text{Cu K}_{\alpha\beta}$ (con longitud de onda de 1.5406 nm) con un filtro de Ni y una rapidez de barrido de 1 grado/minuto. En las muestras se utilizó un intervalo característico de la aleación Zn-Al-Cu de 35 a 45° para la obtención de los picos de difracción.

4.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES EN EL MEB.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Leica 400, el cual entre sus opciones tiene la de fotografiar con un rollo en formato 120 y se utilizó ASA 400. En el MEB se analizaron las muestras con el detector de electrones retrodispersados QBSD con una corriente de exploración de 500 a 600 pA y con un voltaje de 20.00 KV. La energía utilizada debe ser grande ya que la operación del MEB es más eficiente, la distancia focal depende de las condiciones de la corriente de exploración y de la amplificación.

El microscopio de barrido electrónico marca Leica 400 tiene en su sistema un detector QBSD, su función la de un discriminador, donde solo permite electrones de una energía específica para activar los centros generadores de pulsos (semiconductores), teniendo una imagen de alta calidad, gran parte de esta imagen dependerá de las intensidades relativas de cada elemento y del contraste. Las imágenes obtenidas por el microscopio MBE son fotografiadas y presentadas en la parte de resultados. Como anterior se mencionó el contraste es función del número atómico y este es un factor importante para señalar en las micrografías las fases existentes en la aleación. Esto es debido a que un núcleo con un mayor número de electrones en sus capas, tiene una mayor probabilidad de interactuar con el haz de electrones. Para el Cu y el Zn sus números atómicos son 29 y 30 respectivamente, esto hace que las zonas claras o grises pertenezcan a estos elementos en las fases presentes en la aleación. Las zonas oscuras pertenecen al aluminio ya que su número atómico es 13, esto lo hace tener una probabilidad menor de interactuar con el haz de electrones. Otra parte importante es el peso atómico ya que con el se puede determinar el espacio d entre los planos del cristal, esta d está en función del peso atómico, la densidad de los elementos y el número

de Avogadro. Como se verá en el siguiente capítulo, a cada una de las intensidades se correlacionará con una fase existente en la aleación.

Ambos equipos: el difractómetro de rayos X Kristalloflex D-5000 y el microscopio electrónico de barrido Leica 400 se encuentran instalados en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

CAPÍTULO V
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

CAPITULO V

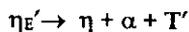
5.RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo se hace el análisis de los resultados obtenidos en el DRX y MBE.

5.1 RESULTADOS DEL DRX.

Analizando los resultados del DRX, se muestra en la figura 5.1 los difractograma de la aleación eutectoide Zn-Al base extruída antes de envejecer y después de las diferentes etapas de envejecimiento a 170 °C. En este difractograma, aparecen los picos característicos de la aleación donde se nota antes del envejecimiento la distancia d del plano cristalino (0002) de la fase η_E' de la aleación extruída era de 0.2437 nm de acuerdo con un ángulo $2\theta = 36.8^\circ$.

Tras 0.166 horas de envejecimiento a 170°, los planos cristalinos (0002) de la fase η_E' se desplazaron como lo muestra el pico del segundo difracto cambiado así a ángulos 2θ más pequeños con respecto al pico inicial antes de envejecer, por lo que el espaciamiento d de los planos cristalinos se ha incrementado a 0.2445 nm. Siguiendo con el envejecimiento los planos (0002) de la fase η_E' continúan cambiando, como lo muestra el pico de difracción del tercer difractograma al transcurrir 0.666 horas, la distancia interplanar d se ha incrementado a 0.2446 nm. Este cambio del pico (0002) de la fase η_E' rica en cinc es reportado en la misma aleación durante la deformación por tensión, arrastre y molido mecánico (8-11). Esta es una característica de la descomposición de la fase η_E' en tres fases(2):



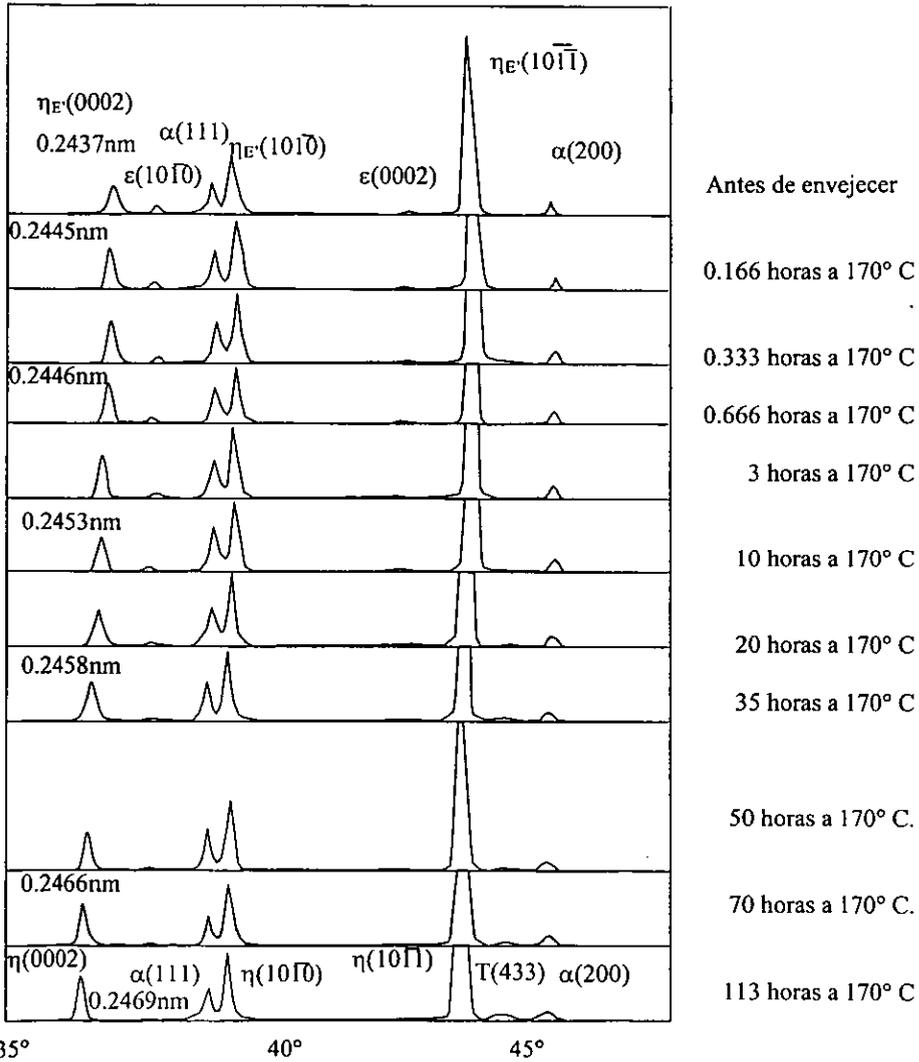


Figura 5.1. Difractograma de la aleación eutectoide Zn-Al-Cu antes y después de varias etapas de envejecimiento.

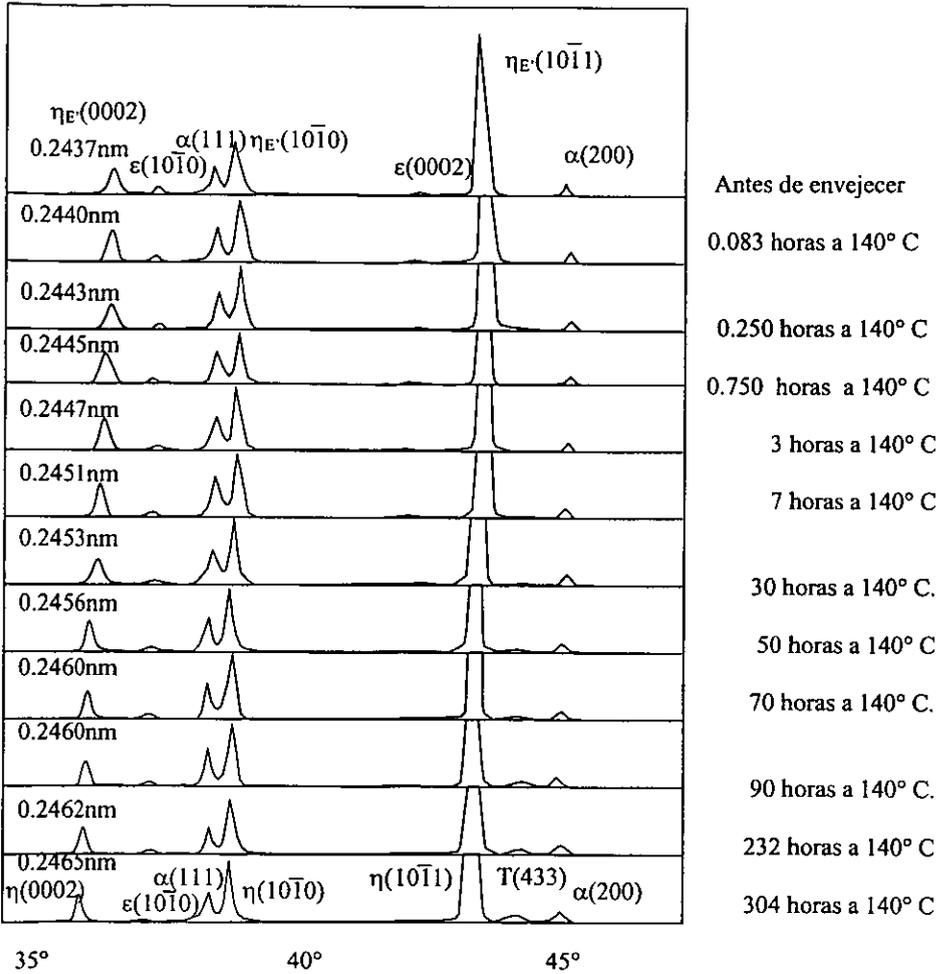


Figura 5.2. Difractograma de la aleación eutectoide Zn-Al-Cu antes y después de varias etapas de envejecimiento a 140°C.

La figura 5.2 muestra el difractograma de la aleación eutectoide Zn-Al base extruída en varias etapas de envejecimiento a 140° C. Una secuencia similar de la transformación de la fase a 170 °C fue observada. El pico de la difracción en el plano (0002) de la fase η_E' fue cambiando conforme el proceso de envejecimiento avanzó. Así el espaciamiento d de los planos del cristal (0002) se ha incrementado.

La descomposición de la fase η_E' al inicio del envejecimiento es seguida por la descomposición de la fase ϵ durante el envejecimiento prolongado. Esto es mostrado en la figura 5.3. Se muestra como la intensidad de los picos de difracción de la fase ϵ en los planos $(10\bar{1}0)$ y (0002) van decreciendo, esto comienza a ser perceptible después de 3 horas de envejecimiento a una temperatura de 170°C. Al incrementar el tiempo de envejecimiento se fomenta el decrecimiento de la intensidad del plano $(10\bar{1}0)$ de la fase ϵ , no así para la intensidad del plano (433) de la fase T' el cual se va incrementando. Después de 113 horas de envejecimiento a 170°C los picos de difracción de la fase ϵ desaparecen del difractograma de rayos X, apareciendo en cambio los picos de la fase T'.

Por otro lado el cambio relativo de la intensidad de las fases ϵ y T' durante el envejecimiento prolongado a 140°C y 170°C es mostrado en la figura 5.3. Se observa en ambas figuras 5.3a y 5.3b que la intensidad relativa a la fase ϵ disminuye conforme el tiempo de envejecimiento aumenta, mientras que para la fase T' aumenta la intensidad a ambas temperaturas. Sin embargo la razón de transformación de fase α a 140°C fue aparentemente más baja que a 170° C, los picos de difracción de rayos X de la fase ϵ desaparecen tras 113 horas de envejecimiento a 170° C, en cambio el pico de difracción del plano $(10\bar{1}1)$ de la fase ϵ permanece inclusive a 304 horas de envejecimiento a 140° C.

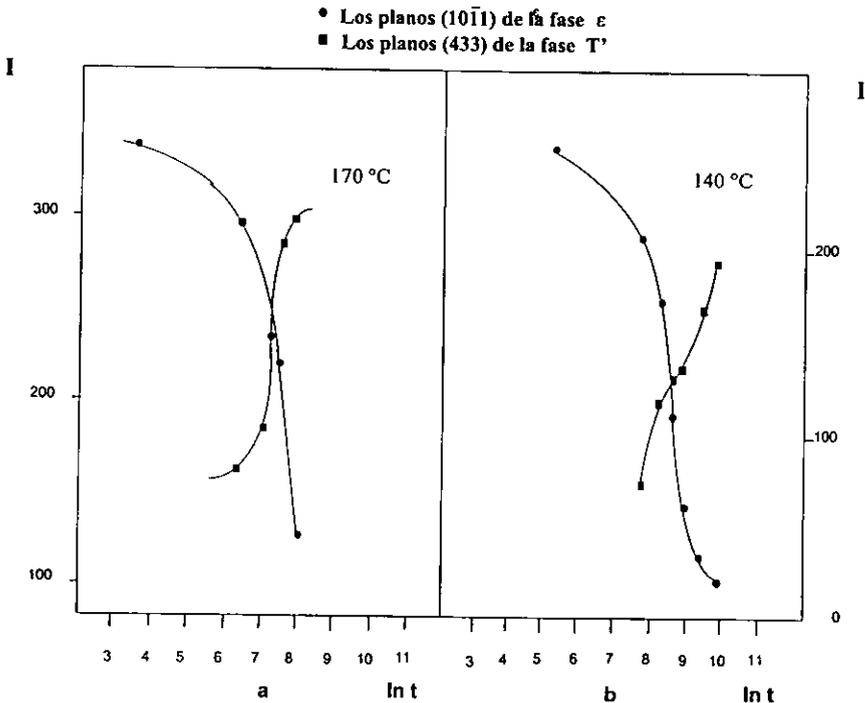


Figura 5.3. Cambios en la intensidad de difracción de rayos X (DRX) relativa de las fases ϵ y T' durante el envejecimiento a 170 °C (a) y a 140 °C (b).

5.2 RESULTADOS DEL MBE.

En la primera micrografía 5.4a se muestra como estaba inicialmente la aleación antes de ser envejecida, y se señala cada una de las fases existentes en la micrografía. La aleación extruída estaba constituida por la fase α_s' y β_s' (rica en aluminio) y las fases β_s' y $\eta\epsilon'$ y ϵ (ricas en cinc) antes del calentamiento isotérmico. Ambas fases saturadas α_s' (rica en aluminio) y β_s' (rica en cinc) se descomponen y

aparecen como estructura laminar fina y burda durante la extrucción. Las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ forman partículas en la región interdendrítica del fundido original de la aleación eutectoide Zn-Al base.

5.3 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES.

Lo antes mencionado, las dos etapas de la descomposición fueron claramente observadas en el MBE. Las figuras 5.4 a,b,c y d muestra varias imágenes obtenidas por el microscopio de barrido electrónico de la aleación eutectoide Zn-Al base extruída en varias etapas de envejecimiento a 170° C. Se observó que la evolución microestructural de la aleación fue acompañado de la descomposición de las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ ricas en cinc.

La microestructura de la aleación extruída antes del envejecimiento es mostrada en la figura 5.4a. La aleación eutectoide Zn-Al base extruída contiene partículas $\eta\epsilon'$ y ϵ ricas en cinc tienen estructura laminar fina y burda respectivamente. Tanto la fase $\eta\epsilon'$ y la fase intermetálica ϵ (CuZn_4) fueron identificadas en el MBE, siendo estas marcadas en la figura 5.4a. Ambas estructuras laminares burda y fina fueron derivadas de las fases super saturadas α_s' y β_s' de la aleación eutectoide en el proceso del fundido, las cuales están marcadas en la figura 5.4a.

Tras una hora de envejecimiento a 170° C, los precipitados forman imágenes oscuras en el contraste claro de la fase $\eta\epsilon'$ son señalados con flechas en la figura 5.4b. Como en previos trabajos reportados, la descomposición de la fase $\eta\epsilon'$ rica en cinc toma lugar en una precipitación discontinua $\eta\epsilon' \rightarrow \eta + \alpha + T'$ (2) donde la fase α

rica en aluminio aparece como partículas precipitadas las cuales se muestran de color oscuro. Tras 10 horas de envejecimiento a 170° C la descomposición de la fase $\eta\epsilon'$ se desarrolló como la muestra en la figura 5.4c, donde los precipitados en contraste gris fueron observados en el contraste claro de la fase ϵ marcado con flecha y asterisco en la figura 5.4c.

Por lo que es reconocido que la descomposición de la fase ϵ ocurriera en forma de transformación de fase cuatro $\alpha_s' + \epsilon \rightarrow T' + \eta$ ⁽⁷⁻¹⁵⁾. La fase ϵ reacciona con la fase α rica en aluminio para formar las fases T' y η . Como uno de los productos de la descomposición de la fase ϵ aparecerá como precipitados, estos son notados en las micrografías como una imagen gris, es decir la transformación de fase cuatro, teniendo como producto la descomposición de la fase T' . La fase α muestra precipitados como una imagen oscura, esto es porque tienen un alto contenido de aluminio más que la fase T' , se nota un claro contraste atómico entre estos dos precipitados el cual se muestra en la figura 5.4c. La imagen gris de los precipitados de la fase T' , se fueron desarrollando como lo muestra la figura 5.4d tras 50 horas de envejecimiento a 170° C. Esto es debido que conforme se va aumentando el envejecimiento en la aleación, la reacción entre las fases α_s' y ϵ van tomado como producto las fases estables T' y η , así también el difracto a 170 °C en el tiempo de 50 horas muestra como el pico de la fase ϵ ya casi ha desaparecido y como nuevo producto de la reacción aparece el pico de la fase T' .

Como en trabajos previos se han reportado, que las fases η_s' y ϵ ricas en cinc, solidifican en la región inter dendrítica de la aleación eutectoide Zn-Al base⁽⁹⁻²⁰⁾. Cuando la aleación es llevada por el proceso de extrucción la fase súper saturada meta estable η_s' cambiará a las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ . Ambas aparecieron en la micrografía 5.5.a, sin embargo fueron cambiado tras el calentamiento isotérmico.

Como se muestra en las micrografías al envejecer la aleación eutectoide Zn - Al base extruída por un tiempo de 50 horas a 170 °C figura 5.5a y 50 horas a 140° C figura 5.5b respectivamente, se presentaron dos precipitados discontinuos de las fases η' y ϵ dentro de la matriz; los precipitados de las fases son señaladas con una flecha y la otra flecha con asterístico respectivamente. Esto es una característica microestructural de la descomposición de las fases η' y ϵ .

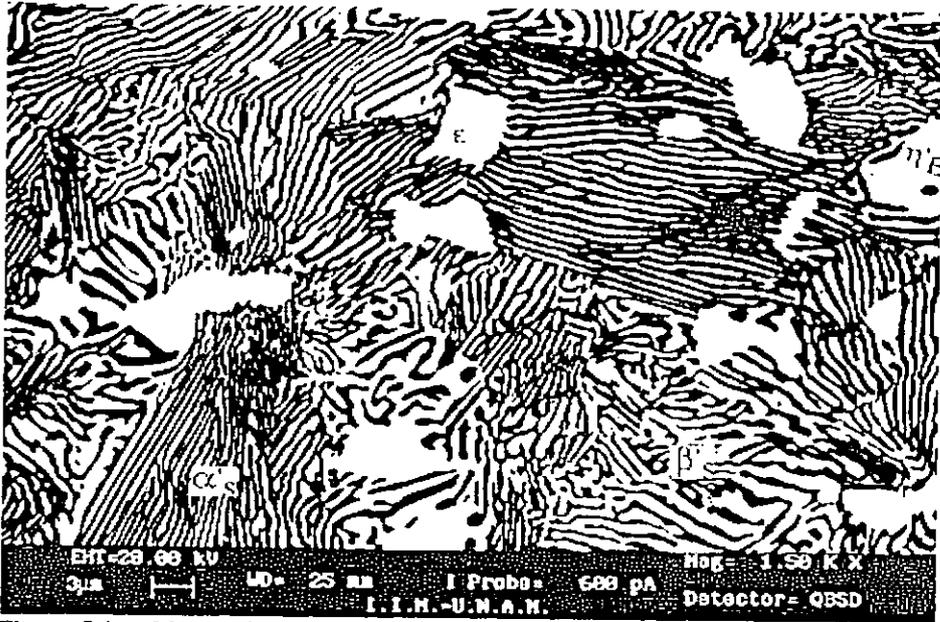


Figura 5.4a. Muestra la microestructura de la aleación eutectoide Zn-Al-Cu extruída antes de envejecer. También están marcadas las fases que existen antes del envejecimiento.

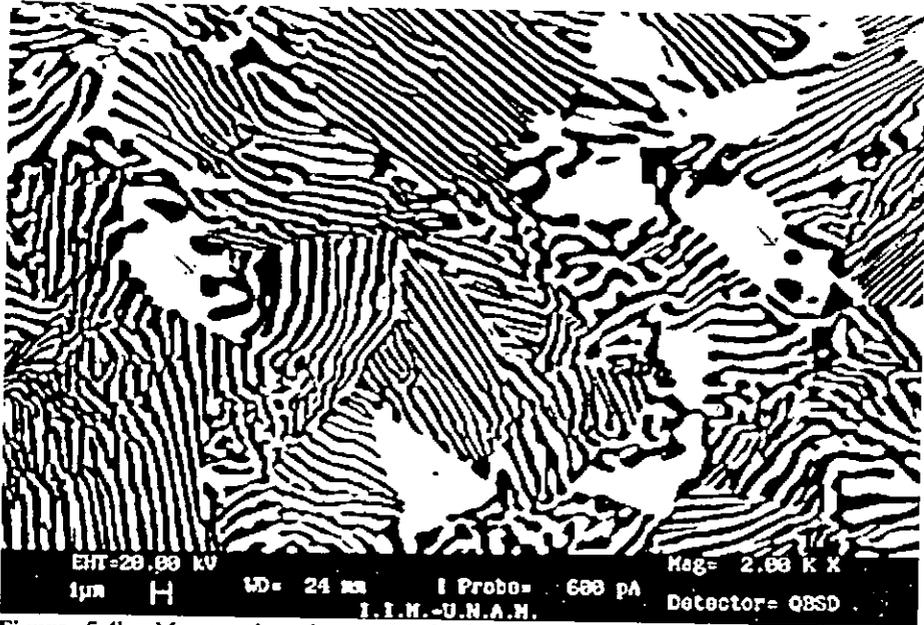


Figura 5.4b. Muestra la micrografía de la aleación Zn -Al-Cu en al etapa de envejecimiento a la temperatura de 170°C por 1 hora. Se muestra como empieza la etapa de precipitación del aluminio dentro del cinc.

- Precipitación de la fase η'
- *—→ Precipitación de la fase ϵ

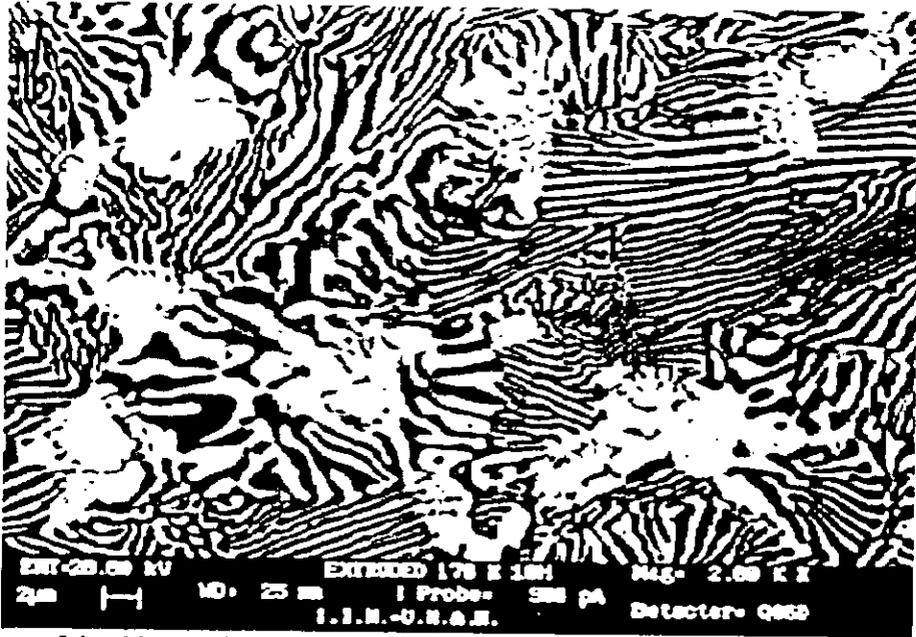


Figura 5.4c. Muestra la micrografía de la aleación Zn -Al-Cu en al etapa de envejecimiento a la temperatura de 170°C por 10 horas. Se muestra la etapa de precipitación del aluminio dentro del cinc.

- > Precipitación de la fase η'
- *—————> Precipitación de la fase ϵ

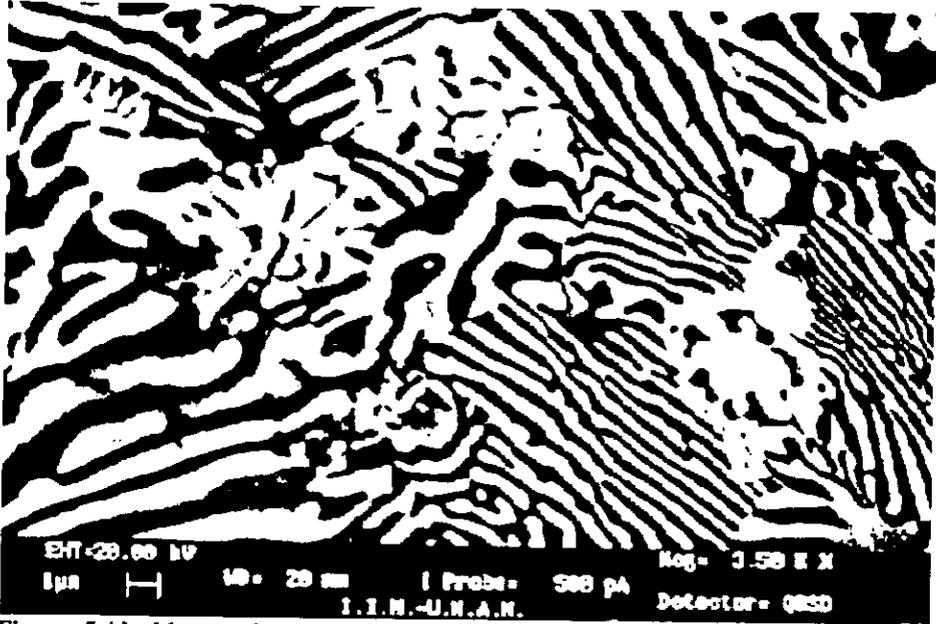


Figura 5.4d. Muestra la micrografía de la aleación Zn -Al-Cu en al etapa de envejecimiento a la temperatura de 170°C por 10 horas. Se muestra la etapa de precipitación del aluminio dentro del cinc.

- ▶ Precipitación de la fase η'
- *—▶ Precipitación de la fase ϵ

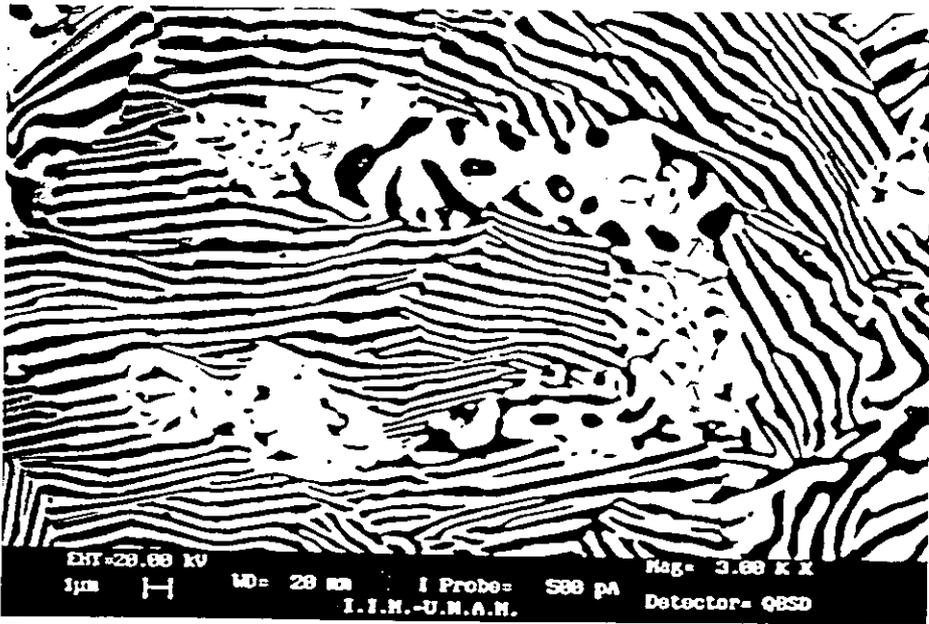


Figura 5.5a. Muestra la micrografía de la aleación Zn -Al-Cu en al etapa de envejecimiento a la temperatura de 170°C por 50 horas. Se muestra la etapa de precipitación del aluminio dentro del cinc.

- Precipitación de la fase η'
- *—→ Precipitación de la fase ϵ

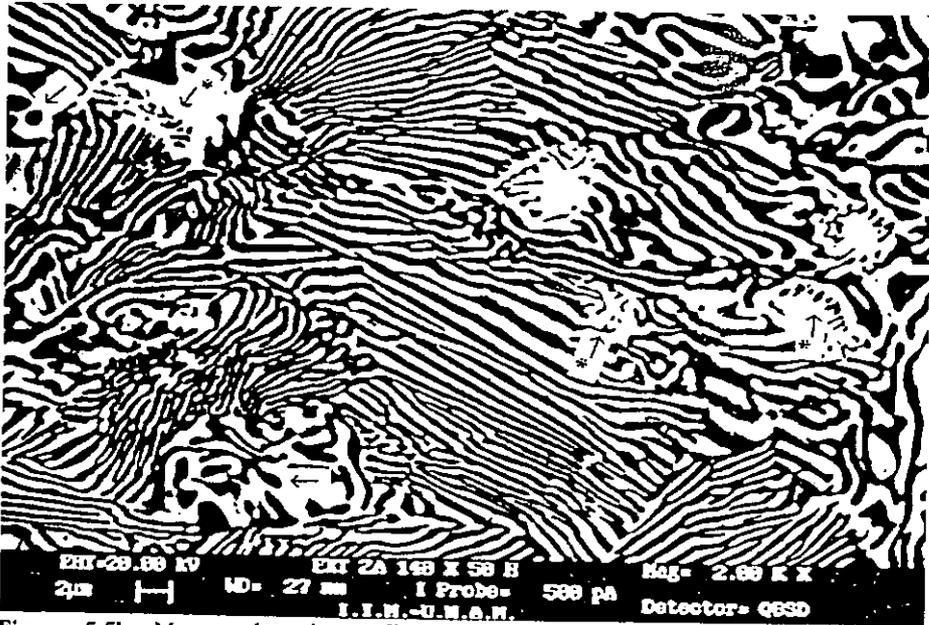


Figura 5.5b. Muestra la micrografía de la aleación Zn -Al-Cu en al etapa de envejecimiento a la temperatura de 140°C por 50 horas. Se muestra la etapa de precipitación del aluminio dentro del cinc.

- ▶ Precipitación de la fase η'
- *————▶ Precipitación de la fase ε

ESTA TESIS NO FORMA PARTE DE LA BIBLIOTECA

5.4 DISCUSIÓN.

Los resultados que se presentaron en las secciones anteriores de éste capítulo, muestran en algunos de los picos de difracción el cambio de intensidades relativas de las muestras sometidas al envejecimiento a diferentes temperaturas de 170 y 140° C, donde unos picos fueron desapareciendo en particular los de la fase ϵ y la fase η_E , así también aparece un nuevo pico, el de la fase T', el cual es producto de la reacción de la fase η_E , esto se notó conforme el envejecimiento a ambas temperaturas fue avanzando en la aleación. Este cambio en la fase ϵ es debido a la reacción que hizo con la fase α (rica en aluminio) ya que el aluminio se difunde con mayor facilidad sobre el cinc, esto provoca que la concentración de cinc y cobre en la fase ϵ sea menor conforme la etapa de envejecimiento avanza en ambas temperaturas. Esto fue más notorio, como lo muestra el difractograma 5.1 antes después de envejecer a 50 horas a la temperatura de 170° C. Los picos que comprenden entre el intervalo de 35 y 43°, donde el pico de la fase η_E antes de envejecer tiene un parámetro de red inicial de 0.2437 nm, además su ancho se traslapa con el ancho del pico de la fase ϵ , lo mismo ocurre con el pico de la fase α y el segundo pico de la fase η_E , otro segundo pico de la fase ϵ , conforme el envejecimiento fue avanzando la intensidad del primer pico de la fase η_E y los dos picos de la fase ϵ comienzan a disminuir, y el traslape de los anchos de las curvas comienza a desaparecer a desaparecer. Por otra parte en este mismo intervalo de temperatura y ángulo el parámetro de red de la fase η_E se fue incrementando, desde un valor inicial de 0.2437 al valor de 0.2466 nm, esto muestra un incremento de 0.0032 nm en el parámetro de red. También otra parte que sufrió cambios es la intensidad relativa, después del envejecimiento se redujo 38.9 %. La fase ϵ que contaba con dos picos, desaparecieron por completo, terminando aplanadas en el eje del ángulo de difracción al paso de 113 horas, esto implica que su reducción es

casi del 100%. Para la fase α , al parecer no sufre cambios tanto en la intensidad como en su pico de difracción.

En la segunda parte del difractograma 5.1, que comprende entre el intervalo de 43 a 45° el pico de la fase $\eta\epsilon'$ y el pico de la fase α antes y después del envejecimiento de 20 horas a la temperatura de 170°C , estos se mantienen sin cambio en sus intensidades relativas, pasando a un envejecimiento de 50 horas con la misma temperatura, se comienza a notar un abultamiento entre el pico de la fase $\eta\epsilon'$ y el pico de la fase α . Al continuar el envejecimiento el abultamiento es más notorio entre ambas fases, al terminar el envejecimiento de 113 horas a 170°C el nuevo pico de difracción es el resultado de ambas reacciones que ocurren en la aleación, la transformación de fase cuatro que involucra a las fases α y ϵ dando como resultado las fases η y T' siendo estas fases estables de la aleación, así como la transformación que sufre la fase $\eta\epsilon'$ al pasar a las fases estables $\eta\epsilon'$, α y T' .

En el caso del difractograma 5.2, las reacciones son más lentas ya que como se puede ver, los picos cambian lentamente con respecto al difractograma 5.1. Es claro que la temperatura en estos procesos es importante ya que las reacciones son más lentas, por lo que los tiempos de envejecimiento son distintos a la primera muestra. Aunque los tiempos no concuerdan en cada difractograma, las intensidades relativas de los picos que presentaron cambios, muestran el mismo patrón de comportamiento, los anchos de los picos de las fases $\eta\epsilon'$, α y ϵ fueron disminuyendo durante el envejecimiento, desapareciendo los picos de la fase ϵ . El parámetro de red para la fase $\eta\epsilon'$ cambió hasta alcanzar la fase estable η pasando por un parámetro inicial de 0.2437 nm a uno final de 0.2465 .

La descomposición de la fase ϵ que ocurre durante el envejecimiento prolongado, es mostrada en la figura 5.3. En esta se encuentra que la intensidad relativa de la difracción de la fase ϵ , muestra que los planos de reflexión $(10\bar{1}0)$ y el (0002) de la fase $\eta\epsilon'$ en ambos decrecen tras 3 horas de envejecimiento a 170°C . Al incrementar el tiempo de envejecimiento la intensidad de la fase ϵ sigue decreciendo, mientras que la intensidad de la difracción de la fase T' en su plano cristalino (110) se ha incrementado. Tras 113 horas de envejecimiento a 170°C son mostrados en la figura 5.3 (t es el tiempo de envejecimiento). De la misma forma ocurre a 140°C , la intensidad de la difracción de la fase ϵ , en el plano $(10\bar{1}0)$ y la fase $\eta\epsilon'$ en el plano (0002) en ambos decrecen al envejecimiento a 140°C . Al incrementar el tiempo de envejecimiento la intensidad de la fase ϵ continua decreciendo, mientras que la intensidad de la difracción de la fase T' en su plano cristalino (110) se ha incrementado, a esta temperatura las transformaciones son más lentas. Se reconoce que la descomposición de la fase ϵ toma lugar vía una transformación fase cuatro $\alpha + \epsilon \rightarrow T' + \eta$ en un tiempo prolongado, también esto ocurre bajo esfuerzos externos (7-15).

Es notado también que el cambio del pico de difracción en el plano (0002) de la fase $\eta\epsilon'$ ocurre durante todo el proceso de envejecimiento a 170°C alcanzando un ángulo de difracción de $2\theta = 36.36^\circ$, así como la distancia interplanar d con un incremento final de 0.2469 nm . El parámetro de red c de la fase $\eta\epsilon'$ en ambos estados antes de envejecer y la etapa final estable a una temperatura de 170°C fue calculado como 0.4874 nm y 0.4938 nm respectivamente. Esto implica que la descomposición de la fase $\eta\epsilon'$ tomará lugar durante todo el proceso de envejecimiento hasta que la fase final η estable sea formada, esto es relacionado con el incremento de el parámetro de red c .

En otra técnica utilizada para la caracterización del desarrollo evolutivo de la aleación por el proceso de envejecimiento, son las micrografías obtenidas por el MBE. La primera, la micrografía 5.4a muestra el estado inicial en que se encuentran las fases existentes en la aleación después del de la extrucción. En ella se observa las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ que están marcadas en la micrografía, así como las fases super saturadas β_s y α_s . El proceso de envejecimiento muestra como las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ se van descomponiendo conforme el tiempo avanza. Las fases super saturadas β_s y α_s no muestran cambios significativos en el proceso durante todo el tiempo de envejecimiento.

En la micrografía 5.4b, se muestra que las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ comienzan a descomponerse, ya que la precipitación del Al sobre la matriz de a fase $\eta\epsilon'$ comienza en las primeras horas del envejecimiento, esto se ve reforzado por el difractograma a ambas temperaturas, ya que el pico de la fase ϵ comienza a perder intensidad relativa y el pico de la fase $\eta\epsilon'$ se va desplazando. En la micrografía 5.4c, ya comienza a mostrar que no sólo la fase $\eta\epsilon'$ se está descomponiendo también la fase ϵ donde se muestran precipitaciones de la fase T' dentro de la matriz de la fase ϵ , este proceso ocurre a una temperatura de 170° C y en un tiempo de 10 horas. Si se observa el difractograma 5.1 en este punto de temperatura y tiempo la fase ϵ comienza a desaparecer y empieza el abultamiento de la fase T'. Continuando la micrografía 5.4c, la precipitación en ambas matrices es mayor que en 10 horas, y esto es como era de esperar ya que el tiempo de envejecimiento es mayor.

La parte que lleva al término de esta discusión son las micrografías 5.5a y 5.5b, donde se muestran dos ordenes de precipitados discontinuos en las matrices de las fases $\eta\epsilon'$ y ϵ del aluminio y de la fase T' respectivamente. Ambas micrografías

son tomadas en el tiempo de 50 horas de envejecimiento a distintas temperaturas de 140 y 170° C. Es de notar que para ambos casos las precipitaciones están ocurriendo, pero la velocidad de descomposición entre las fases se ve fuertemente modificada por la temperatura, y esto hace que mientras a la temperatura de 170° C los procesos casi han concluido, en la de 140° C, los procesos aun continúan. Esto se ve nuevamente confirmado por los difractogramas 5.1 y 5.2, donde la fase $\eta\epsilon'$ alcanza casi el estado de estabilidad en ambos difractogramas, mientras que en la descomposición de la fase ϵ en el primero concluyó, en el segundo está por concluir, así como la fase T', en el primero ya casi está formada, mientras en el segundo continúa formándose.

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

Es claro que las muestras de la aleación Zn-Al-Cu, al exponerlas al envejecimiento térmico muestran cambios. Estos cambios son observados por la difracción de rayos X, donde cada uno de los picos obtenidos de cada de las fases, fueron evolucionando conforme el envejecimiento avanzaba. Estos cambios en las fases son debido a que los estados en que se encontraban las fases después del proceso de extrucción son estados meta estable, esto hace que la aleación almacene una parte de energía de este proceso. Esta energía se va liberando conforme el proceso de envejecimiento va aumentando. Esta liberación de energía va depender fuertemente de la isoterma que se tome. Esto está correlacionado a las dos isotermas a las que fueron sometidas las dos muestras de la aleación, ya que en la de 170° C la liberación de la energía es más rápida que en la de 140° C y por lo tanto los estados más estables se alcanzan a la temperatura de 170° C . Así también la distancia interplanar de la fase $\eta_{E'}$ fue cambiando, notando un incremento conforme el envejecimiento avanzaba, mientras los picos de la fase ϵ fueron desapareciendo.

Las dos fases $\eta_{E'}$ y ϵ ricas en cinc en la aleación eutectoide Zn-Al base extruída se descomponen secuencialmente durante el envejecimiento a 170°C y 140°C. La descomposición de la fase $\eta_{E'}$ ocurrió como una precipitación discontinua en la etapa temprana del envejecimiento y la descomposición de la fase ϵ tomará lugar en una transformación de fase cuatro: $\alpha + \epsilon \rightarrow T' + \eta$ en envejecimiento prolongado. Dos morfologías típicas por la descomposición de las fases $\eta_{E'}$ y ϵ ricas en cinc fueron claramente observadas por retrodispersor de imagen del MBE. La imagen oscura son los precipitados de la fase α y las imágenes grises son de los precipitados de la fase T' fueron distintos por la descomposiciones de las fases $\eta_{E'}$ y ϵ respectivamente.

REFERENCIAS.

1. Fundamentals of physical metallurgy. John D. Verhoeven. John Willey & Sons.
2. Phase Transformations in metals and alloys. D.a Porter, K.e Easterling. Van Nostrand Reinhold (U.K) Co. Ltd. 1984. págs 60-91, 186-300.
3. J.R.D. Cañetas Ortega. Tesis (Tesis de maestría: Física de Materiales) 1989. FC-UNAM.
4. J.F. García Robledo. Tesis (Licenciatura) 1991. FC-UNAM.
5. Y. H. Zhu y E. Orosco, Effects of Tensile Stress on change of Eutectoid Zn-Al Alloy, Metallurgical and Materials Transtions A., 26^a (1995), 2611-2615.
6. Y. H. Zhu, Tensile stress Induced Microstructural change and phase transformation in extruded Zn-Al Alloy , Journal of materials Science Letters, (1996) , 1888- 1889.
7. F. Porter. Zinc handbook. De. Dekker, (1991), 36- 58, 2221- 5570.
8. R.C Sharma y J. W. Martin, Metallography of ϵ - Phase Precipitation in diute Zn-Cu Alloys, Metallography, 14, (1981), 99- 106.
9. Y.H.. Zhu. Phase Transformations of Eutectoid Zn-Al Alloys, Recent Advences in science, Tecnhology and aplicaciones of Zl-Al Alloys. Editado por G. Torres Villaseñor, Y. H Zhu, Y C. Piña, México, 1994. 77-87.
10. J. Hallen J. L. González, A Mosqueda, J García y E. Orozco, Microestructure and temperature influence on the mechanical Propierties of Zn-Al- Cu Alloy, Resent Advences in science, Tecnhology and aplicaciones of Zn-Al Alloys, editado por G. Torres Villaseñor, Y. H. Zhu. y C. Piña, México, 1994.

11. P. Rachev, L. Terziev, J. Lecante-Beckers y J. Wegria, Electron Microscopical investigations of Hexagonal Phase Precipitation in Zn-12% Al-1% Cu and Zn-27% Al-2% Cu Alloys, *Acta Metall, Mater*, 39, 1991, 2177-2182.
12. *Metals Handbooks*, Asm, Vol. 8 pp 488-496, 104-122, 56-72.
13. Y. H. Zhu, Microstructural Changes in Welded Zn-Al Alloy, *Journal Materials research*, 11, 1996, 593-598.
14. Y. H. Zhu, B. Yan y W. Huang, Ageing Characteristics of chilled as cast Zn-Al Alloy, 25^é conference Annuelles des Metallurgistes, Toronto, Ontario, Canada, 1986, 1-11.
15. Y. H. Zhu y F. E. Goodwin. Influence of Rare Earth Element Additions on Phase Transformations in the Zn-27% Al Alloy, *Journal Materials Research*, 8, 1993, 3043-3049.
16. Y. H. Zhu y S. Murphy, A General Rule of Decomposition Reaction in supersaturated Zn-Al Based Alloy, *China Journal Metallurgical science Technological science Technology*, 2, 1996, 105-116.
17. J. Negrete, L. Valdés y G. Torres Villaseñor, Microstructure and Mechanical Properties of Zn-Al Alloys at Room temperature, *Metallurgical Transitions* 14^a, 1983, 1931-1934.
18. R. Ramlau y H. Löffler, Electron Microscopical Investigation on the Precipitation of various h.c.p Phase in an Al-6.8% Zn Alloy, *Acta Metallurgical*, 35, 1987, 2005-2014.
19. Y. H. Zhu y F. E. Goodwin, Microstructures of thermomechanically Treated Eutectoid Zn-Al Alloy (II), *Journal Materials Research*, 10, 1995, 1927-1932.

20. J. Negrete, A. Torres y G. Torres Villaseñor, Influencia e la temperatura de Extrusión y el tratamiento térmico en las propiedades del zinalco, Memoria del XIX congreso de la Academia Nacional de Ingeniería A.C, México, 1993, 132-136.
21. S. Hernández, Y. H Zhu, M.L. Saucedo, V. M López H. Aleado Mecánico en el sistema Zn-Al-Cu, IV Congreso Internacional de Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo, México, 1997, 164-174.
22. Zinc Handbook, Properties, Processing and Use in Disign Frank Porter, 1991, págs.51-52
23. Y.H. Zhu and F. E. Goodwin, J. Mater. Sci. Technol.10 (1994) 121-126.
24. Y.H. Zhu and H.C.Man, J. Mater. Manufacturing Processes. 12 (1997) 1149-1162.