



Ciencia e Ingeniería  
de Materiales

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES  
Zn-27%Al-3%Cu y Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu PRODUCIDAS  
A TRAVÉS DE ALEACIÓN MECÁNICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A

ING. QUÍM. ALFREDO PÉREZ HERNÁNDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

### Agradecimientos

Quiero agradecer de manera muy especial al Dr. Víctor Manuel López Hirata que me brindó todo su apoyo y confianza durante la elaboración de este trabajo de tesis. Su dedicación incondicional en la dirección del mismo fue de gran valor para su culminación.

### Agradecimientos

Quiero agradecer de manera muy particularmente a los Doctores. Julio Juárez Islas; Armando Ortiz Prado; Arturo Barba Pingarron; Rafael Shouwenaars F; José A Barrera G y Bernardo Hernández Morales, por participar como sinodales y por sus observaciones y sugerencias para el mejoramiento de este trabajo.

### Agradezco a mis amigos

Agradezco a todos aquellos que hicieron posible la culminación de este trabajo: Profesora Maribel Saucedo M; Dr. Héctor Javier Dorantes; Dr. Manuel García H; Dr. José Guzmán; M. en C. Roberto Hernández.

### Agradecimientos.

Al instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por permitirme el uso de sus recursos e instalaciones para la realización de esta contribución.

### Agradecimientos

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del INP por permitirme el uso de sus recursos e instalaciones para la realización de este trabajo de tesis.

### Agradecimientos

A la Facultad de Química de la UNAM por darme la oportunidad de realizar en ella mis estudios profesionales.

# Dedicatoria

A MI CREADOR CELESTIAL:

GRAN CREADOR, estoy en deuda contigo, desde que me diste la vida, por permitirme ver y contemplar la belleza del planeta llamado "tierra" una pequeñísima parte de tu creación infinita, amén.

A mi Padre:

Sr. José Pérez González, como tributo, a su valor, confianza y fuerza de voluntad.

A mi Madre:

Sra. Martina Hernández Hernández, por el cariño y confianza que depositó en mí vida día con día.

A mis Hermanos:

Margarito, Magdalena, Alfredo, Lucrecia y Santiago, por todos los momentos agradables que han dado a mi vida.

A mí querida esposa:

Olga Sánchez Ortiz, por su comprensión y apoyo incondicional, para llevar a feliz término esta investigación.

## ÍNDICE GENERAL

	PÁGINA
Resumen	ii
Prólogo	iii
Agradecimientos	iv
Abreviaturas	v
Lista de figuras	vi
Lista de tablas	vii
Índice general	viii
INTRODUCCIÓN	1
Planteamiento del problema	3
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS	3
1.1. Introducción del aleado mecánico	4
1.2. Fundamento del aleado mecánico	5
1.3. Diagrama de equilibrio del sistema binario, Zn-Al.	13
1.4. Diagrama de equilibrio del sistema ternario, Zn-Al-Cu.	16
1.5. Transformación de fase por envejecimiento térmico y/o enfriamiento	20
1.6. Transformación de fase por esfuerzo inducido	23
1.7. Medición del tamaño y el esfuerzo interno de las partículas	23
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1. Diseño de la metodología experimental	25
2.2. Equipo utilizado en la molienda mecánica	26
2.3. Preparación de Muestras	27
2.4. Técnicas de caracterización de fase y evolución de la microestructura	29

CAPÍTULO 3. RESULTADOS	36
3.1. Resultados, obtenidos por difracción de rayos X, (DRX)	36
3.2. Resultados, obtenidos por microscopía electrónica de barrido, (MEB)	43
3.3. Resultados, obtenidos por microscopía electrónica de transmisión, (MET)	51
3.4. Medición del tamaño y el esfuerzo interno de las partículas de los patrones de difracción de rayos X	60
CAPÍTULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	64
4.1. Metaestabilidad termodinámica de las fases formadas	64
4.2. Extensión de solubilidad	67
4.3. Transformación de fase	70
4.4. Microestructura de las aleaciones aleadas mecánicamente	72
4.5. En base, a investigaciones desarrolladas por Jan y Koch <sup>[29]</sup> .	73
4.6. Medición del tamaño y el esfuerzo interno de las partículas de los patrones de difracción de rayos X.	74
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	75
5.1. Recomendaciones	76
BIBLIOGRAFÍA	77

## NOMENCLATURA

a,b y c	Parámetros reticulares
AM	Aleado mecánico
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
FCC	Cúbica centrada en las caras
DRX	Difracción de rayos X
G	Energía libre de Gibbs
HC	Hexagonal compacta
MEB	Microscopio electrónico de barrido
MET	Microscopio electrónico de transmisión
ODS	Óxido disperso fortalecido
rpm	Revoluciones por minuto
SADP	Patrón de difracción de área selecta
TRC	Tubo de Rayos Catódicos
$\alpha$	Fase alfa rica en aluminio
$\varepsilon$	Fase épsilon rica en cobre y cinc
$\eta$	Fase eta rica en cinc
$\tau'$	Fase tau rica en aluminio, cobre y cinc
$\alpha'_s$ o $\beta'_s$	Fase alfa o beta sobresaturadas rica en aluminio o rica en cinc
$\alpha'_t$	Fase terminal eutectoide rica en aluminio derivada de la primera transición, $\alpha'_s$ o $\beta'_s$ a la descomposición espinodal
$\alpha''_m$	Fase de primera transición
$\alpha''$	Fase matriz rica en aluminio en equilibrio con $\alpha''_m$
$\alpha'_m$	Fase de la segunda transición
$\alpha'$	Fase matriz rica en aluminio en equilibrio con $\alpha'_m$
$^{\circ}\text{F}$	Grados de libertad
JCPDS	Joint committe powder diffraction standard. Archivo en el que se encuentran registrados las características estructurales de las fases cristalinas.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA	NOMBRE	PÁGINA
1.1.	Conceptos básicos en síntesis de materiales fuera de equilibrio por calentamiento y enfriamiento.	4
1.2.	Máxima fuerza de impacto y la formación de un microcompacto	6
1.3.	Formación de láminas durante la molienda de un metal.	11
1.4.	Diagrama de fases del sistema binario Zn-Al.	14
1.5.	Diagrama de equilibrio del sistema ternario, Zn-Al-Cu a 350 °C <sup>[17]</sup> .	18
1.6.	Diagrama de equilibrio del sistema ternario, Zn-Al-Cu a 200 °C <sup>[17]</sup> .	19
2.1.	Molino horizontal de bolas de baja energía.	27
2.2.	Dado cilíndrico de matriz combinada, longitud 2 cm y diámetro 1 cm un extremo cerrado y el otro perforado	29
2.3.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	30
2.4.	Señales que se desprenden en la interacción del haz electrónico con la muestra <sup>[26]</sup> .	32
2.5.	Formación de una imagen de difracción en el MET.	34
3.1.	Patrones de difracción de rayos X de la aleación Zn-27%Al-3%Cu molida durante: 0, 1, 4, 46, 70, 118 y 300 horas.	37
3.2.	Patrones de difracción de rayos X de la aleación Zn-22%Al-18%Cu molida durante: 0, 1, 4, 46, 70, 118 y 300 horas.	39
3.3.	Patrones de difracción de rayos X de aleación Zn-5%Al-11%Cu molida durante: 0, 1, 4, 46, 70, 118 y 300 horas.	41
3.4.	Micrografías del MEB de la aleación Zn-27%Al-3%Cu molida durante: 0, 4 y 22 horas.	44
3.5.	Micrografías del MEB de la aleación Zn-27%Al-3%Cu molida durante: 118, 250 y 300 horas.	45
3.6.	Micrografías del MEB de la aleación Zn-22%Al-18%Cu molida durante: 0, 4 y 22 horas.	46
3.7.	Micrografías del MEB de la aleación Zn-22%Al-18%Cu molida durante: 118, 250 y 300 horas.	47



3.8.	Micrografías del MEB de la aleación Zn-5%Al-11%Cu molida durante: 0, 4 y 22 horas.	48
3.9.	Micrografías del MEB de la aleación Zn-5%Al-11%Cu molida durante: 118, 255 y 300 horas.	49
3.10.	Patrón de difracción en campo claro del MET de la aleación Zn-27%Al-3%Cu molida durante 300 horas.	52
3.11.	Patrón de difracción en campo claro del MET de la aleación Zn-2%Al-18%Cu molida durante 300 horas.	54
3.12.	Patrón de difracción en campo claro del MET de la aleación Zn-5%Al-11%Cu molida durante 300 horas.	56
3.13. a)	Patrón de difracción en campo claro de aleación Zn-5%Al-11%Cu molida durante: 300 horas, y b) indexación de acuerdo a la reflexión de la celda romboédrica.	59
3.14.a)	Presenta la variación del tamaño de las partículas como función del tiempo de molienda.	61
3.14.b)	Presenta la variación del esfuerzo interno de las partículas como una función del tiempo de molienda.	61
3.15.a)	Presenta la variación del tamaño de las partículas como función del tiempo de molienda.	62
3.15.b)	Presenta la variación del esfuerzo interno de las partículas como una función del tiempo de molienda.	62
3.16.a)	Presenta la variación del tamaño de las partículas como una función del tiempo de molienda.	63
3.16.b)	Presenta la variación del esfuerzo interno de las partículas como una función del tiempo de molienda.	63
4.1.	Diagrama de equilibrio del sistema, Zn-Al-Cu a 200 °C <sup>[17]</sup> .	65
4.2.	Patrón de difracción en campo claro del MET, de las aleaciones Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu, molidas durante 300 horas.	66
4.3.	Presenta la variación de la distancia interplanar de la fase $\eta$ como una función del tiempo de molienda de Zn-27%Al-3%Cu.	68
4.4.	Presenta la variación de la distancia interplanar de la fase $\eta$ como una función del tiempo de molienda de Zn-22%Al-18%Cu.	69

- 4.5. Presenta la variación de la distancia interplanar de la fase  $\eta$  como una función del tiempo de molienda de Zn-5%Al-11%Cu 69
- 4.6. Presenta la distancia interplanar de la fase  $\eta$  durante el envejecido a 100, 150 y 200 °C. 70
- 4.7. Difractogramas de rayos X para la aleación Zn-22%Al-2%Cu enfriada en horno y envejecido a 400 K por diferentes tiempos. 71
- 4.8. Micrografía del MEB para la aleación Zn-22%Al-2%Cu después de recocida y envejecida a 473 K por 600 kS. 73

## LISTA DE TABLAS

TABLA	NOMBRE	PÁGINA
1.1.	Condición de no-equilibrio de las diferentes técnicas.	12
1.2.	Reacciones que se forman en el sistema Zn-Al-Cu, a medida que desciende la temperatura <sup>[17]</sup> .	17
1.3.	Composición y estructura de las fases de equilibrio de la aleación Zn-Al eutectoide con cobre.	19
1.4.	Características importantes de las fases sobresaturadas alfa y beta, $\alpha'_s$ y $\beta'_s$ .	21
1.5.	Característica estructural de la fase $\eta$ .	24
2.1.	Composiciones de las mezclas A, B y C de polvos de Zn-Al-Cu, y los tiempos de molienda.	27
3.1.	Cálculo de radio y distancia interplanar de cada anillo.	57
3.2.	Cálculo del radio, la distancia interplanar y el parámetro reticular de la figura 3.13a.	58
4.1.	Comparación de las fases obtenidas por aleado mecánico, y las fases que presenta el diagrama de equilibrio <sup>[17]</sup> .	64
4.2.	Tiempo de inicio de la reacción $\alpha+\varepsilon\rightarrow\eta+\tau'$ .	72

## RESUMEN

Tres mezclas de elementos de polvos puros de Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu, y Zn-5%Al-11%Cu por ciento (en peso) fueron aleadas mecánicamente mediante el proceso de molienda con bolas de acero, el tiempo de molienda se efectuó hasta 300 horas.

Se estudiaron las características de las aleaciones como una función del tiempo de molienda, usando las técnicas difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

La exploración fue a partir de cero horas de experimentación, mostrando la formación de la fase  $\alpha$  (rica en aluminio),  $\eta$  (rica en cinc) y  $\varepsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ). La presencia de la fase  $\varepsilon$  fue más evidente con el incremento del contenido de cobre en las mezclas.

En el caso de las dos últimas composiciones, se desarrollaron la siguiente transformación de fase  $\alpha + \varepsilon \rightarrow \eta + \tau'$  las cuales fueron observadas a las 22 y 4 horas de molienda, respectivamente.

Estas fases coinciden con las fases que presenta el diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al-Cu.

Asimismo, se desarrollo un decremento del tamaño de las partículas, mientras los esfuerzos revelaron un incremento, como una función del tiempo de molienda.

Finalmente, las fases obtenidas en esté trabajo experimental fueron  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , respectivamente.

## Abstract

Three mixtures of pure elemental powders: Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu, and Zn-5%Al-11%Cu (in wt,%) were mechanically alloyed by steel ball milling processing. Processing times up to 300 hours were studied.

The characteristics of the alloying were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy techniques. The exploration was beginning from 0 h milling. Results showed the formation of  $\alpha$  (aluminum-rich),  $\eta$  (zinc-rich), and  $\varepsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) phases.

The presence of  $\varepsilon$  phase was more evident with the increase of copper content in mixture. In the case of the second and third alloying compositions, it is developed the following phase transformation  $\alpha + \varepsilon \rightarrow \eta + \tau'$  which were observed at 22 and 4 h milling, respectively.

These phases coincidence with that presented by Zn-Al-Cu in equilibrium.

In addition, it was observed a decrease of the particle size, while it was revealed an increase in internal elastic strain, as a function of milling time.

Finally, the products (phases) from the mechanical milling were  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  and  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , respectively.

## PRÓLOGO

En este trabajo se analizó las técnicas de fabricar aleaciones fusión y vaciado y aleado mecánico, destacando “tipos de fases y tamaño de las partículas” en las cuales de una u otra manera han incidido en el desarrollo de la ciencia y la tecnología.

Es importante señalar que el análisis de los artículos internacionales han sido básico para comprender la dinámica de los resultados, ya que, de manera objetiva, presenta la situación que guarda las estructuras metálicas en función del tamaño de las partículas. Lo anterior y aunado la falta de un estudio sistemático del mismo y por las condiciones de fabricar aleaciones en general, así como el reducido tiempo de vida al estar en servicio ha dado como resultado la poca importancia sobre el tamaño de las partículas. Sin embargo, el efecto que puede causar el tamaño de las partículas en los materiales pueden ser irreparables para continuar operando, situación que si bien en algunas clases de piezas metálicas como cancelería no representa mayor consecuencia que el económico que pueda causar su reemplazo, en otras situaciones puede ser lamentables como el uso en la navegación aérea, o bien cuando se presentan altos costos de reemplazo de estas piezas metálicas.

Si bien el tamaño de partículas obtenidas de las aleaciones en general ha sido consideradas desde la década de 1960, época en la que se desarrollaron los primeros estudios relacionados sobre el aleado mecánico<sup>[10]</sup>, desde entonces las diferentes investigaciones se han orientado a la búsqueda de materiales con mejores propiedades mecánicas y permitir determinar las condiciones bajo las cuales se generan los problemas que puedan afectar la operación correcta de estos materiales metálicos.

Durante el desarrollo de esta investigación, se realizaron tres mezclas de polvos Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu molidas por 0, 1, 4, 22, 46, 70, 118, 166, 210, 250 y 300 horas en un molino de bolas bajo una atmósfera de gas argón. Las aleaciones obtenidas se caracterizaron estructural y microestructuralmente por difracción de rayos X, microscopias electrónicas de barrido y de transmisión.

Las fases, que se obtuvieron  $\alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  presentan características, metaestables, equiaxial y de tamaño nanométrico. Tal como se esperaba y de acuerdo al planteamiento del problema de investigación. Por lo cual, la metodología propuesta queda validada a través de los resultados.

Considerando las metas planteadas, el presente trabajo se ha estructurado de tal forma que en el primer capítulo se analizó lo relacionado al tamaño de partícula que presentan las aleaciones. En el segundo capítulo se diseña la metodología experimental a diferentes porcentajes de elementos químicos para así realizar la

propuesta del experimento y del equipo seleccionado. El tercer capítulo corresponde al análisis de los resultados obtenidos de la caracterización de las aleaciones. En el cuarto capítulo se analizaron y se discutieron los resultados. En el quinto capítulo se concluyen los puntos más destacables.

Se pretende que este trabajo permita:

- Contribuir en función de los tipos de fases y el tamaño de las partículas, la cual ha sido un tema interesante en el área de los materiales.
- Diseñar una metodología alternativa para producir aleaciones con mejores propiedades mecánicas.

## INTRODUCCIÓN.

La aleación Zn-22%Al eutectoide es ampliamente utilizada desde el punto de vista superplástico, lo cual la ha vuelto un tema importante de investigación.

Por ejemplo, la aleación eutectoide Zn-22%Al-2%Cu ha sido ampliamente estudiada para caracterizar las transformaciones de fase y propiedades mecánicas después de su conformado y tratamiento térmico<sup>[1,2]</sup>.

Estudios recientemente probados por ensayo de tensión de una aleación solubilizada y enfriada lentamente en el horno, se han reportado con estructura laminar compuesta por las fases  $\alpha$  y  $\eta$ , estas cambiaron a granos finos. Adicionalmente, se encontró que la transformación de las fases  $\alpha+\varepsilon\rightarrow\eta+\tau'$  se forman durante la molienda. Este tipo de transformación de fase ocurre a 268 °C en condiciones de equilibrio. Es decir, la deformación plástica induce este tipo de transformación de fase. Asimismo este tipo de comportamiento microestructural se ha observado en muestras de esta aleación sujetas a un proceso de extruído previo a 250 °C<sup>[1,2]</sup>.

En consecuencia, se han revisado y se han encontrado en la literatura otras técnicas de fabricar aleaciones, por ejemplo, aleado mecánico que consiste en repetidas veces soldar, fracturar y resoldar los polvos, con alta energía de molienda mezclándose íntimamente en extremo a escala fina con la posible formación de una variedad de fases de equilibrio y de no equilibrio incluyendo soluciones sólidas supersaturadas y fases metaestables<sup>[3]</sup>.

Considerando la técnica “aleado mecánico” como una alternativa para fabricar aleaciones, cabe mencionar el motivo de su creación; cuando en Estados Unidos, la International Nickel Company, querían hacer aleaciones de níquel con partículas finas de óxidos de Itrio y Torio para dar mayor resistencia mecánica a altas temperaturas, se enfrentaron con el problema de que estas partículas flotaban o se aglomeraban en el metal fundido. Así, decidieron mezclar los polvos Finos en el molino de bolas, después compactarlos con aplicación de presión y temperatura. De esta prueba obtuvieron un material con mayor resistencia mecánica, y a partir de entonces comercializaron este producto.



En base a esto, señalaremos los atributos de la técnica “aleado mecánico”, se obtienen granos del orden de nanómetro mejora las propiedades mecánicas, permite alcanzar alta homogeneidad química durante la molienda, la difusión atómica se ve beneficiada por la generación de defectos cristalinos, principalmente dislocaciones, que constituyen vías más rápidas para la difusión atómica, formación de la aleación por reacción mecanoquímica, favorece la extensión del límite de solubilidad sólida, posibilidad fabricar aleaciones de elementos difíciles de producirse por técnicas comunes, como fusión y la solidificación rápida; además, no requiere de altas temperaturas ni alto vacío como la solidificación rápida y la deposición desde la fase de vapor.

El interés creciente que ha venido recibiendo la comprensión de la síntesis de las aleaciones, en particular las aleaciones no ferrosas al producirse por otras técnicas ha motivado que este trabajo, se ha dirigido hacia el tamaño de granos.

## 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La literatura revisada sobre; “fases y tamaño de partículas” se ha encontrado poca información, por esta razón hemos retomado este tema, ya que los productos de Zn-Al-Cu obtenidos por las técnicas tradicionales<sup>[4-5]</sup> llevan consigo problemas de fabricación (tamaño de partículas) y esto repercute aún más cuando estos productos se encuentran bajo diferentes medios de operación con lo cual se ve reducido el tiempo de vida útil y en consecuencia se generan daños durante la operación. El tamaño de partículas que se presentan estos productos pueden atribuirse por las técnicas de fabricación, tal es el caso que no ha sido considerado sobre todo por falta de interés y por las condiciones de fabricación de aleaciones en general.

Por estas causas, fue necesario considerar otras técnicas y metodología de fabricar aleaciones, tal que permitan verificar el desarrollo de las aleaciones hasta alcanzar tamaño de partículas del orden de nanómetro y de forma equiaxial. A partir de éstas consideraciones se pueden interpretar los mecanismos y variables que se encuentran involucradas en el proceso. De esta manera será más factible proponer técnicas de fabricación de aleaciones que produzcan productos con mejores propiedades mecánicas y con mejores costos

Las técnicas (fusión, solidificación rápida y aleado mecánico) fue considerado el factor económico, tal es el caso de la técnica convencional la cual requiere de instalaciones y equipos un tanto complejo y para el caso de la solidificación rápida requiere de instalaciones y equipos más sofisticados.

En base a la exposición; el objetivo se guió en la búsqueda de fases y del tamaño de partículas del orden de nanómetro y de forma equiaxial, que será fundamental que presenten las aleaciones en general, en consecuencia permitirá definir el procedimiento para la evaluación de los tamaño de las partículas y en función de las necesidades ya mencionadas.

La hipótesis bajo la cual se desarrolló esta investigación fue identificar las fases y el tamaño de las partículas obtenidas de los sistemas Zn-Al-Cu, mediante la caracterización por Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión.

1.1 INTRODUCCIÓN DEL ALEADO MECÁNICO

La investigación de los materiales ha tenido interés en mejorar sus propiedades. Esto se ha logrado a través de la modificación química, tratamiento térmico y termomecánico. El avance de estos materiales se ha enfocado en la síntesis y el control de la estructura de los materiales<sup>[6]</sup>. Por medio de las siguientes técnicas solidificación rápida<sup>[6]</sup>, aleado mecánico (AM)<sup>[7]</sup> entre otras. Por lo que, la figura 1.1 presenta un esquema ilustrativo donde se observaron cambios que sufre la materia durante la sintetización, también, va acompañado por un cambio de energía libre de Gibbs, desarrollándose a través del calentamiento y el enfriamiento. Éste calentamiento lleva al material a un estado fuera de equilibrio (metaestable), esto se logra por fuerzas externas, por ejemplo, mediante la fundición, evaporación, aplicación de presión o energía mecánica por deformación plástica<sup>[8]</sup>, que es el caso del aleado mecánico.

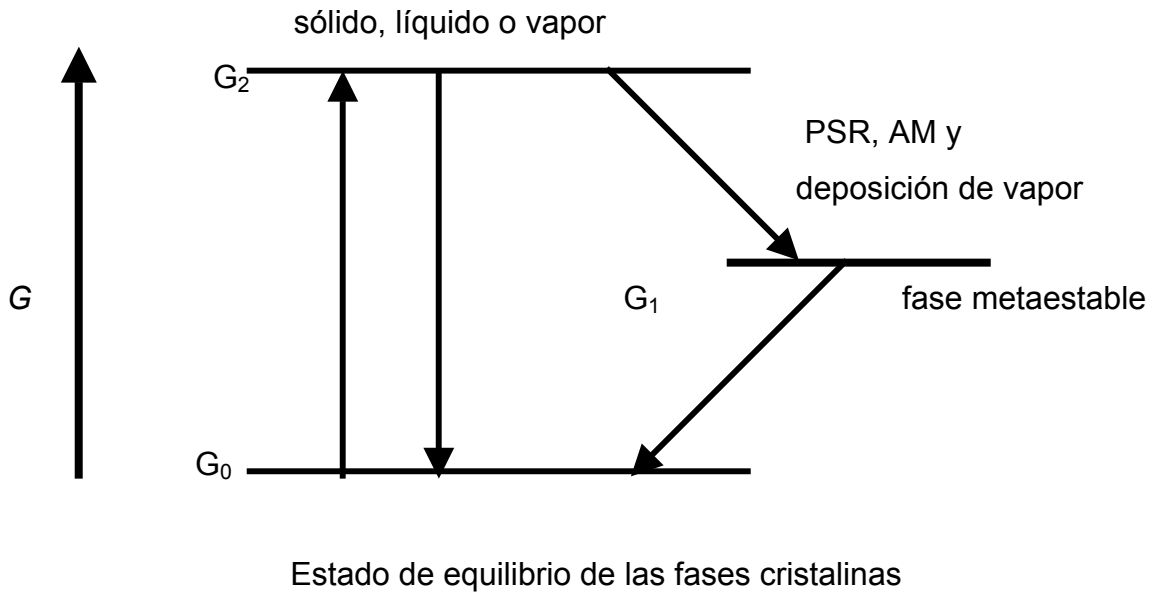


Figura 1.1 Conceptos básicos en la síntesis de materiales fuera de equilibrio por calentamiento y enfriamiento.

## 1.2 FUNDAMENTOS DE ALEACIÓN MECÁNICA

a) La molienda y otros esfuerzos mecánicos inducidos son procesos en donde se usa el impacto de las bolas para provocar una conminución de los polvos. La molienda de polvos metálicos o cerámicos es de gran importancia industrial, ya que es el método comúnmente utilizado es reducir el tamaño de las partículas<sup>[9]</sup>

La molienda puede tener varios objetivos, como<sup>[9]</sup>.

- Reducción de tamaño de partícula
- Crecimiento de partículas
- Cambio de forma (hojuelas)
- Aglomeración
- Aleación en estado sólido (aleación mecánica)

El aleado mecánico origina; fractura y deformación, en consecuencia transformación de fase y está dependerá de los siguientes factores: propiedades físicas y químicas de los materiales, condiciones de proceso, tamaño del medio de molienda, dimensiones del molino, entre otros. Durante el aleado mecánico, las partículas de polvos están sujetas por cuatro fuerzas que actúan sobre ellas: impacto, atrición, corte y compresión. El impacto es el choque de un objeto con otro. Ambos objetos pueden estar en movimiento o uno puede ser estático. La atrición es el producto de desecho por desgaste o partículas creadas por la acción del rozamiento entre dos cuerpos. Este tipo de efecto de molienda es preferido cuando el material es frágil y exhibe mínima abrasión. El corte consiste en cizallar las partículas y usualmente están combinado con otros tipos de fuerzas. El corte tiende a fracturar en piezas con un tamaño mínimo. La compresión es la aplicación lenta de fuerzas compresivas a un cuerpo. Consecuentemente se origina el rompimiento de las aglomeraciones del material duro.

La fractura ocurre en los materiales duros (frágiles) con una mínima deformación y aglomeración por soldado. La deformación de partículas resulta del intento de romper o alear las partículas del material. La deformación, soldado en frío, y fractura ocurre en los materiales duros o dúctiles. Aunque los polvos de un tamaño

menor de  $150 \mu\text{m}$  son los más frecuentemente que se usan en molienda, partículas con tamaños de  $6 \text{ mm}$  o más también pueden ser procesados<sup>[9]</sup>.

b) PRINCIPIOS DE MOLIENDA

El proceso de impacto es mostrado en la figura 1.2. este modelo representa el momento de la colisión de las bolas de molienda, en el cual las partículas son atrapadas entre dos bolas que se impactan en un espacio ocupado por una nube densa de polvos. Este fenómeno es típico en la molienda seca y húmeda<sup>[9]</sup>.

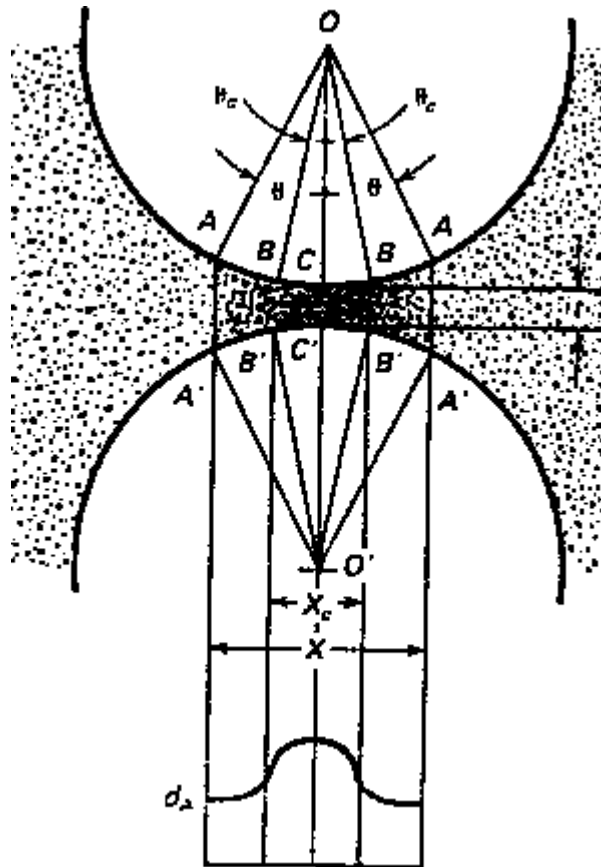


Figura 1.2 Máxima fuerza de impacto y la formación de un microcompacto.

El número de partículas sujetas al impacto puede estar en el rango de uno a varios millones, dependiendo del tamaño promedio de las partículas y el radio de las bolas. El número de partículas atrapadas entre dos bolas, se incrementa con el diámetro de las bolas y el diámetro de las partículas, también la probabilidad de

que una partícula sea atrapada e impactada entre dos bolas se incrementa con respecto al incremento de la cantidad de polvo (un mayor porcentaje de espacio entre las bolas se llena con polvos)<sup>[9]</sup>.

Las finas partículas obtenidas por aleado mecánico son resultados de la relación D/d valores comprendidos entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ <sup>[9]</sup> y estos se encuentran dentro del volumen (figura 1.2). La densidad aparente del polvo decrece con el incremento de polvo en el molino<sup>[9]</sup>.

La compactación consiste de tres etapas:

La primera etapa de compactado trata de un arreglo y un re-empaquetamiento de partículas. Las partículas resbalan unas con otras con un mínimo de deformación y fracturas, produciendo finos polvos especialmente de partículas frágiles de forma irregular. Durante esta etapa, la fluidez es reducida, y los espacios vacíos son parcialmente llenados con partículas finas<sup>[9]</sup>.

La segunda etapa de compactación origina la deformación elástica y plástica de las partículas, asimismo ocurre el soldado en frío entre partículas. La deformación elástica juega un papel menor, comparada con la deformación plástica y el soldado en frío, dependiendo de la ductilidad del material y el desarrollo de la molienda. Para materiales cerámicos y algunos metálicos, la deformación plástica y el soldado en frío tiene poco efecto en la conminución. Sin embargo, la deformación plástica y el soldado en frío alteran drásticamente el mecanismo de la molienda para metales dúctiles. Muchos metales endurecen por trabajo durante esta segunda etapa de compactación, lo cual incrementa su resistencia a la deformación<sup>[9]</sup>.

Finalmente, la tercera etapa de compactación constituye la fractura de las partículas, resultando una nueva deformación y/o fragmentación de las partículas. La densificación de los materiales cerámicos y algunos metales ocurre cuando los pequeños poros se llenan con partículas fragmentadas<sup>[9]</sup>.

### c) PARÁMETROS DE MOLIENDA

Los parámetros de molienda; diámetro de las bolas y el diámetro de los polvos en donde las bolas que viajan a diferentes velocidades, en donde se hace presente la fuerza de colisión, la fricción y la energía cinética entre dos o más elementos de molienda que varían grandemente por la carga de las bolas, provocando fricción o fuerza de rozamiento que actúan sobre las partículas, como también la energía de las colisiones. Estas fuerzas se derivan por el movimiento de las partículas dentro del molino y por el contacto de bolas que colisionan.

La rugosidad de las bolas es un factor significativo, origina alta rugosidad provoca una alta abrasión.

Las fuerzas de impacto son deseables tanto para procesos de deformación, como para producir hojuelas. La molienda por atrición es más deseable en molienda de polvos finos de materiales dúctiles y materiales duros. En muchos molinos de bolas las partículas están sujetas a fuerzas de impacto y atrición<sup>[9]</sup>.

Las fuerzas de impacto son directamente proporcionales a la masa del medio de molienda(bolas), por lo tanto, la relación  $D/d$  del proceso y la acción de fuerzas en las partículas son función directa del diámetro efectivo y de la masa de los cuerpos de molienda. Las fuerzas de colisión varían mucho de los valores teóricos, debido a la complejidad del movimiento del medio y variación de la velocidad, distancia de la trayectoria y la trayectoria individual de los cuerpos de molienda<sup>[9]</sup>.

Las partículas metálicas pueden aglomerarse al impacto por soldado en frío, esto reducen la superficie y provoca un cambio de forma debido a la ductilidad y la habilidad para soldar en frío<sup>[9]</sup>.

Dependiendo del proceso dominante durante la molienda (fractura, soldado o microforja), una superficie puede llegar a 1) disminuir el tamaño de la fractura, 2) crecer en tamaño a través de la aglomeración por soldado y 3) cambia de forma a hojuela por microforja.

#### d) ENERGÍA

Cuando un metal es deformado plásticamente por trabajo en frío, mucha de la energía mecánica de la deformación se convierte en calor. Sin embargo, una pequeña cantidad (cerca del 5%) permanece en el metal, de tal forma que existe un aumento en la energía interna. La energía asociada con el esfuerzo o trabajo en frío es mínima para partículas duras y frágiles, pero puede ser grande para materiales dúctiles. La energía liberada que vence la fricción entre partículas se transforma en calor y se desarrolla trabajo no utilizable en molienda<sup>[9]</sup>.

Si la temperatura supera cierto punto crítico, el trabajo en frío sobre las partículas puede causar recuperación y recristalización. El calor se genera por deformación de las partículas, y por la deformación elástica de las bolas de molienda y las paredes del molino. Generalmente, la temperatura sube durante el trabajo en frío severo, cayendo abruptamente un poco antes de saturarse por trabajo en frío, y después decrece a tiempos largos de molienda. Camisas de agua son usualmente requeridas para moliendas prolongadas, de alta energía y atricionadores que alcanzan temperaturas arriba de 200 °C<sup>[9]</sup>.

#### e) PROCESO DE MOLIENDA

Durante el proceso de molienda, se desarrollan cambios en la morfología de las partículas (hojuela a equiaxial) producidos por los siguientes procesos<sup>[9]</sup>.

La *Microforja* es el proceso que predomina durante la molienda y trata de la compresión; deformación de las partículas de metal dúctil por el impacto del medio de molienda<sup>[9]</sup>.

La *Fractura*, después de un período de molienda, las partículas se deforman en exceso y comienzan a formarse grietas, fisuras e inclusiones éstas facilitan la fractura de los compactos<sup>[9]</sup>.

*Aglomeración*. La aglomeración de las partículas puede llevarse a cabo por soldado, por enlace mecánico de superficies esponjosas, o auto-adhesión. La



deaglomeración es el proceso que rompe lo aglomerado formado por auto-adhesión<sup>[9]</sup>.

#### f) TIPOS DE MOLIENDA

Los tipos de molienda dependen de las condiciones de molienda y las propiedades del material ya que pueden intensificar algunas de las fuerzas que actúan sobre las partículas y tienen efectos muy diversos sobre el material, como pueden ser: transformación polimórfica de polvos cerámicos, formación de aleaciones, amorfización de aleaciones, reacción mecanoquímica. Por estos tipos de efectos, la molienda se clasifica en: molienda mecánica (amorfización, transformación de fase), aleado mecánico y molienda reactiva.

*Aleado mecánico (AM).* El aleado mecánico, es un proceso desarrollado en los años sesenta e inicio de los setenta por Benjamín y colaboradores<sup>[10]</sup>. El proceso de aleado mecánico consiste de una repetición de soldado, fractura y resoldado de una mezcla de partículas de diferentes composiciones o de diferentes elementos, y también con una carga de bolas, con el fin de formar una aleación siendo afectada por las colisiones entre bolas y polvos<sup>[11]</sup>.

El aleado mecánico incluye la transferencia de material entre polvos diferentes los cuales pueden ser elementos puros o aleaciones. La energía cinética del medio de molienda es parcialmente convertida en calor por los impactos de las bolas con los polvos<sup>[11]</sup>.

En el proceso de molienda, existe un intenso período de soldado en capas intercaladas como se observa en la figura 1.3.

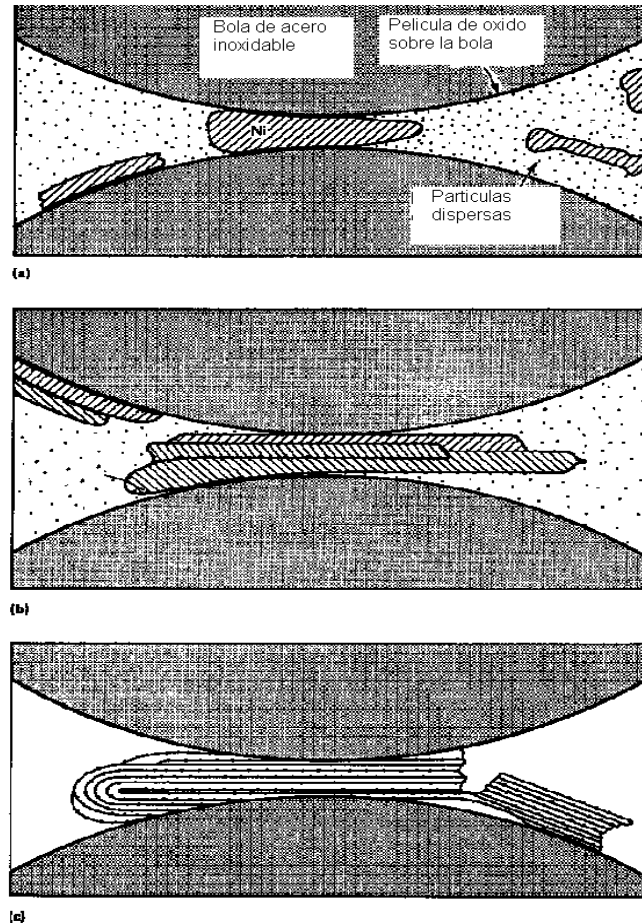


Figura 1.3. Formación de láminas durante la molienda de un metal.

Es entonces, que durante el período de compactación existe la fractura y el soldado formándose láminas finas. Después de este período de soldado en frío las láminas se hacen más finas y se mezclan aun más, con espacios entre láminas menores de una micra, como se observa en la figura 1.3. Consecuentemente, las partículas tienen un comportamiento metaestable<sup>[12]</sup>.

*Amorfización en estado sólido.* Existen dos procesos de amorfización en estado sólido aleado mecánico (AM) y molienda mecánica (MM). Los términos AM y MM son usualmente utilizados para expresar cambios de estructuras cristalina a amorfas, sin modificación de composición. De hecho, los dos procesos (AM y MM) parecen ser los mismos, en apariencia, pero difieren en sus mecanismos. Por ejemplo el proceso de MM trata de un desordenamiento mecánico por perder su

identidad cristalina más rápidamente mientras que AM en que la amorfización de una aleación cristalina requiere de un incremento en su energía libre<sup>[11]</sup>.

g) TIPO DE MATERIALES QUE OBTIENEN POR ALEACIÓN MECÁNICA

Los materiales que se obtienen por medio de molienda tienen características diferentes a los obtenidos por medios tradicionales, principalmente en el tamaño del cristal, que provoca mejores propiedades mecánicas y químicas, con el aumento de la difusión, logrando difusión del orden de  $10^3$  veces en Ni y en el Al. Consecuentemente, se obtienen finas estructuras del orden de nanómetros, compuestos intermetálicos y materiales amorfos, aumentando la ductilidad y solubilidad de muchos materiales.

La tabla 1.1 muestra la tendencia a la metaestabilidad de las diferentes técnicas para fabricar aleaciones, la velocidad de enfriamiento efectiva y el grado de metaestabilidad expresada en  $J\ mol^{-1}$ .

Tabla 1.1. Condición de no-equilibrio de las diferentes técnicas.

Técnicas	Velocidad de enfriamiento y tendencia a la metaestabilidad		
	(K/s)	(kJ/mol)	
	Ref. [13]	Ref. [14]	Refs. [15]
Templado	$10^3$		16
Solidificación rápida	$10^5$ - $10^8$	2.3	24
Aleación mecánica	-	30	30
Trabajo en frío	-		1
Irradiación / implantada	$10^{12}$		30
Condensación de vapor	$10^{12}$		160

### 1.3. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA BINARIO Zn-Al

Desde hace más de 80 años el diagrama de equilibrio Zn-Al ha sido uno de los más investigados, hace pocos años fue dado a conocer un diagrama de equilibrio en el cual se tomaron en cuenta todos los trabajos experimentales para construir dicho diagrama. La figura 1.4, presenta el diagrama de equilibrio binario del sistema, Zn-Al en el se muestra que la solubilidad del Zn en Al es de 31.6 % a 275 °C y disminuye hasta 5.6% a 125 °C. En este mismo diagrama muestra una disminución de la curva de solubilidad entre 351 °C y 300 °C que se extiende desde 49 % hasta 69.5 %. La solubilidad de aluminio en cinc es alrededor de 0.6 % a 250 °C hasta 1 % a 275 °C, (figura 1.4).

La solubilidad del aluminio es pequeña, del orden de 1.1 % a temperatura eutéctica, y decrece a 0.65 % a temperatura eutectoide.

La fase ( $\eta$ ), al enfriarse muy lentamente se descompone en una microestructura en forma de perlita. Al enfriarse más rápido, la reacción laminar no se forma, en su lugar la microestructura que resulta es una estructura compuesta de una mezcla fina de dos fase ( $\alpha$ ) y la fase ( $\eta$ ).

Por otra parte, el cinc tiene gran solubilidad en el aluminio y en el cobre; el aluminio a temperatura ambiente presenta solubilidad en el cobre y cuando se adiciona 1 a 5% (en peso) de cobre a la mezcla binaria Zn-Al, las fases que se obtienen son ( $\eta$  y  $\varepsilon$ ), estas fases tienen celdas hexagonales compactas ( $hc$ ). La fase ( $\varepsilon$ ), puede aparecer como resultado de dos tipos de precipitación: la discontinua y la Widmannstätten<sup>[16]</sup>.

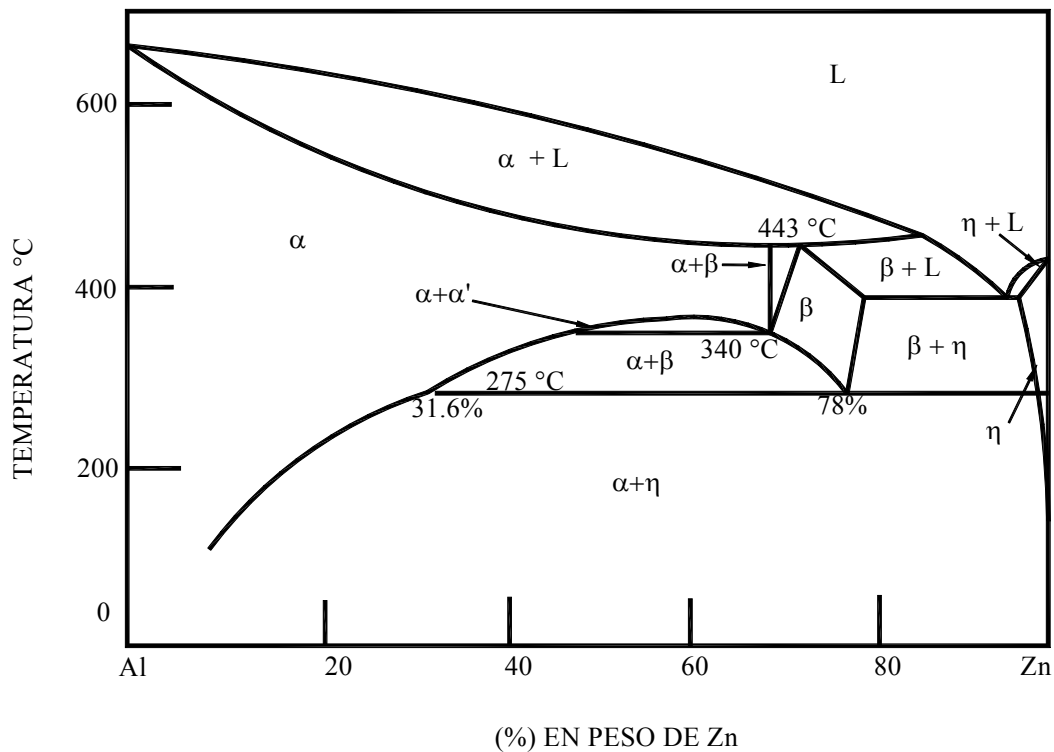


Figura 1.4. Diagrama de fases del sistema binario Zn-Al<sup>[17]</sup>.

En este diagrama se definen dos tipos de fases sólidas en el equilibrio, a distintas temperaturas las cuales son: la fase  $\alpha$  rica en aluminio con una estructura cúbica centrada en las caras; la fase  $\eta$  solución sólida rica en cinc con estructura hexagonal compacta. Además, en este diagrama se desarrollan tres reacciones a diferentes temperaturas:

a) reacción peritética:  $L + \alpha \leftrightarrow \beta$ . El producto  $\beta$  resultante de esta reacción es utilizado en proceso de fundición. La fase ( $\beta$ ), tiene una composición de 73 % (en peso) de cinc, localizada a 443 °C<sup>[18]</sup>.

b) reacción eutética:  $L \leftrightarrow \beta + \eta$ . La fase ( $\eta$ ) tiene una composición de 95 % (en peso) de cinc y fue identificada a 382 °C<sup>[18]</sup>.

c) reacción eutéctica:  $\beta \leftrightarrow \alpha + \eta$ . El producto de ésta tiene mejores propiedades superplásticas y una composición química de 78 % (en peso) de cinc, observada a 275 °C<sup>[18]</sup>.

Las composiciones eutécticas y peritéticas son ampliamente utilizadas en fundiciones, ya sea a presión o por gravedad, mientras que la composición eutectoide se utiliza en conformado debido a que puede desarrollar superplasticidad<sup>[18]</sup>.

El término superplasticidad es aplicado a la condición que presentan algunos metales que permite ser deformado en grandes proporciones sin presentar endurecimiento por deformación. Además, se pueden comparar como los polímeros termoplásticos, por ejemplo, puede ser alargada de manera plástica y uniforme (exhibiendo comportamiento elástico).

La característica que presentan algunos metales, es el endurecimiento por deformación esto permite relacionarlos con los polímeros, también el comportamiento superplástico. Este comportamiento superplástico, también se presentan en muchas aleaciones, tal es el caso de la aleación Zn-Al-Cu que exhibe este comportamiento a temperatura ambiente<sup>[18]</sup>.

La aleación superplástica comercialmente disponible es la del sistema binario, Zn-Al ya que tiene una composición aproximada a la de un eutectoide con 78%Zn-22%Al, con adiciones de cobre de 0.4 % a 0.6 % (en peso) y en ocasiones se adiciona magnesio de 0.005 % a 0.03 % (en peso). Esta aleación es la más comercial y presenta elongación más del 100 %. Después de las operaciones de deformado, un simple calentamiento origina la plasticidad, por lo que se obtiene un producto similar, en propiedades físicas como mecánicas, a la obtenida por fundición<sup>[18]</sup>.

La aleación eutectoide tiene dos diferentes comportamientos: la superplástica y la no superplástica. Si es enfriado rápidamente se obtiene un producto de grano fino con características superplásticas y si enfría lentamente se obtiene microestructura de grano grueso nada que se parezca a un material superplástico este tamaño de grano también puede ser obtenido por deformación en frío y su subsiguiente calentamiento a temperatura entre 200 y 270 °C para conseguir el comportamiento superplástico. La baja resistencia y la alta plasticidad en el estado superplástico no han sido explicados en términos de deformación plástica normal, aunque por razones aún inciertas, el esfuerzo por medio de los límites de grano es

reducido en un rango plástico. También, se sabe que el carácter superplástico puede recuperarse mediante un tratamiento térmico a temperaturas arriba de los 275 °C. No todas las aleaciones son susceptibles de este tratamiento, por lo que en ocasiones ya no puede ser recuperado el carácter superplástico<sup>[18]</sup>.

#### 1.4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA TERNARIO Zn-Al-Cu

Cuando se adiciona cobre de 1 a 4 % (en peso) al sistema binario Zn-Al, se obtiene la fase ( $\epsilon$ ). Por otro lado, el contenido de cobre en la fase épsilon es aproximadamente del 16 % y su composición es cercana a  $\text{CuZn}_4$ . Esta fase épsilon tiene una estructura cristalina hexagonal compacta similar a la estructura de la fase ( $\eta$ ) con una sustitución al azar de átomos de cinc por cobre. La fase  $\epsilon$  y la fase ( $\alpha$ ) se combinan para producir la fase  $\tau'$  y  $\eta$  y así se obtiene la secuencia de cuatro fases:  $\alpha + \epsilon \leftrightarrow \tau' + \eta$ <sup>[19]</sup>. Por otro lado, la fase  $\tau'$  tiene una estequiometría aproximadamente de Zn-55%Cu-35%Al y es estable a temperatura ambiente.

Por lo tanto, la aleación binaria Zn-Al con adición de cobre es susceptible a envejecer, aún a temperatura ambiente, debido a que no todas las fases presentes, posterior a un vaciado o a un tratamiento térmico, son de equilibrio.

Trabajos realizados sobre la aleación Zn-Al-Cu, a través del cual se ha obtenido fases de equilibrio, como  $\alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ , por otro lado, realizando tratamientos térmicos a 268 °C<sup>[19]</sup>, por lo que, éstas fases involucran estabilidad de acuerdo con el diagrama de equilibrio, sino que es la responsable de la inestabilidad dimensional de la aleación comercial ZA27 (Zn-27%Al-2%Cu-0.02%Mg) durante el envejecimiento térmico.

La tabla 1.2 muestra un diagrama de reacción de Scheil del sistema Zn-Al-Cu en el estado sólido. Este diagrama presenta esquemáticamente las reacciones en equilibrio que se desarrollan durante el envejecimiento térmico y/o enfriamiento en el sistema ternario<sup>[19]</sup>. Mediante estas fases de equilibrio que se obtienen a 270 °C en la aleación 1 y 2, se presenta la reacción  $\alpha + \epsilon \rightarrow \eta + \tau'$  a 268 °C. Esta se descompone a 250 °C, como se presenta en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Reacciones que se presentan en el sistema Zn-Al-Cu, a medida que desciende la temperatura<sup>[17]</sup>.

No. Aleaciones	Composiciones			270 °C	268 °C	250 °C.
	Zn	Al	Cu			
1	77.7	10.1	11.8	$\alpha+\varepsilon+\eta \rightarrow$	$\alpha+\varepsilon=\eta+\tau'$	$\alpha+\eta+\tau'$
2	65.4	22.0	12.6	$\alpha+\varepsilon+\tau' \rightarrow$		$\varepsilon+\eta+\tau'$



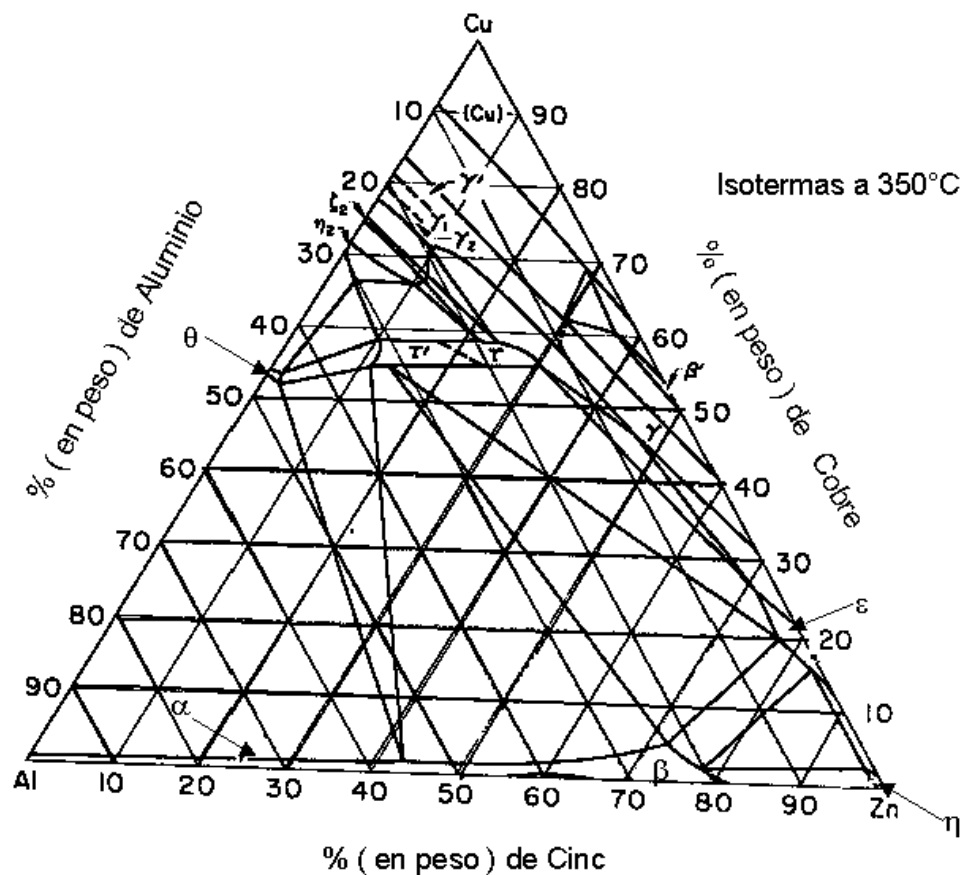


Figura 1.5. Diagrama de fases del sistema ternario Zn-Al-Cu a 350 °C<sup>[17]</sup>.

Analizando los diagramas de equilibrio a 350 °C y 200 °C, muestran grandes diferencias en cuanto a campos de composiciones, para 350 °C sus campos son menores y para 200 °C su campo es grande. Estas diferencias se atribuyen, que la fase  $\beta$ , reaccionó completamente para dar lugar a la formación de las fases  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ .

En la tabla 1.3, se muestran las características de las fases presentes en los diagramas de equilibrio. También la estructura cristalina y el parámetro reticular de cada fase.

Tabla 1.3. Composición y estructura de las fases de equilibrio de la aleación Zn-Al eutectoide con 1 a 2 % de cobre.

Fase	Composición	Parámetro de red (nm)	Comentarios
Solución sólida rica en cinc	~100% de Zn	$a=0.2663, c=0.4946^{[19]}$ $a=0.2686, c=0.4836^{[20]}$	Estable a temperatura eutectoide
$\alpha$	100%-30% Al	$a=0.4048-0.4031^{[17]}$	
$\varepsilon$	$\text{CuZn}_4$	$a=0.2767, c=0.4289^{[19]}$	Estable arriba de $268^\circ\text{C}$
$\tau'$	$\text{Cu}_3\text{ZnAl}_4$	$a=0.8676, \alpha=27.41^\circ$	Estable a temperatura ambiente

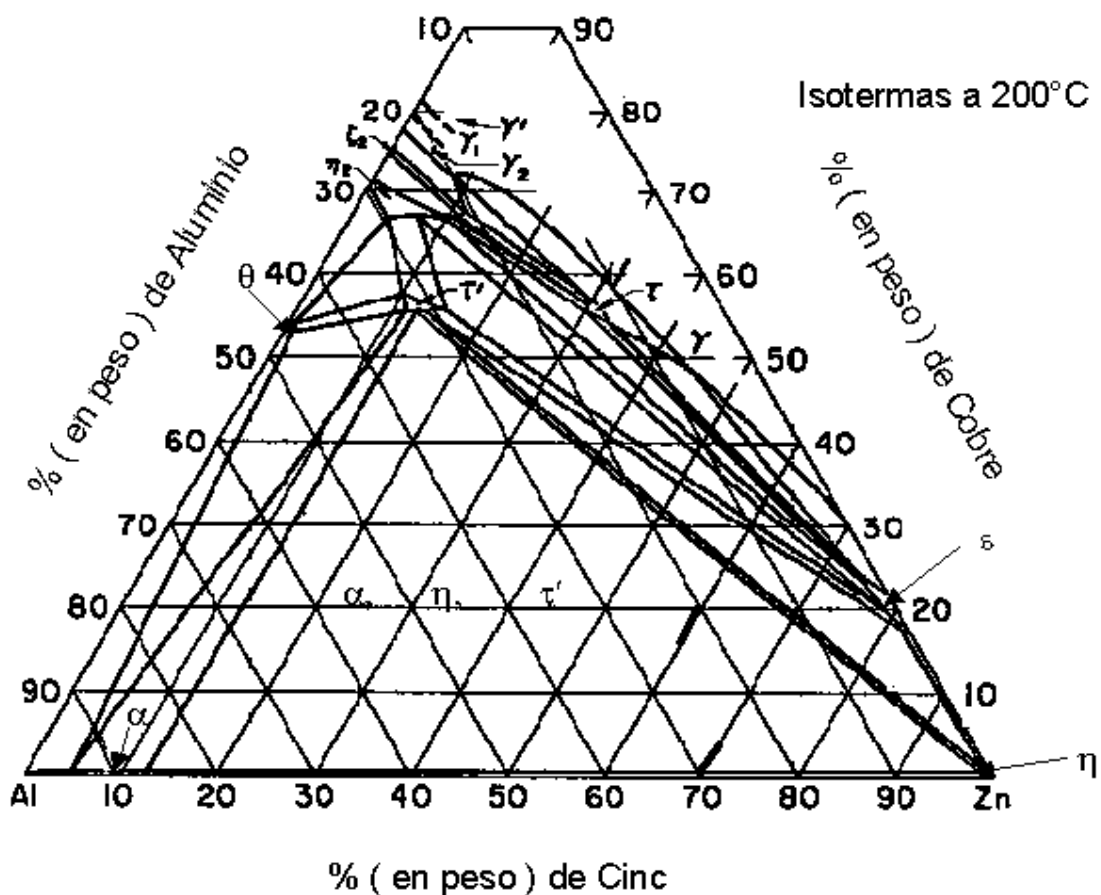


Figura 1.6. Diagrama de fases del sistema ternario Zn-Al-Cu<sup>[17]</sup>.

### 1.5. TRANSFORMACIÓN DE FASE POR ENVEJECIMIENTO TÉRMICO Y/O ENFRIAMIENTO

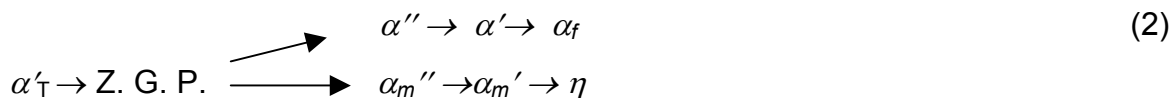
Zhu<sup>[21]</sup> trabajó sobre el envejecimiento del sistema cuaternario Zn-20%Al-3%Cu-2%Si. El resultado de este trabajo fueron dos fases:  $\alpha'_s$  y  $\beta'_s$  ricas en aluminio y cinc; están presentan estructuras cúbicas centradas en las caras y las otras dos fases  $\varepsilon$  y  $\eta$  con estructura hexagonal compacta. El envejecimiento térmico se realizó a 350 °C seguido de un enfriamiento con agua a 0 °C para obtener fases estables de equilibrio tal como se presenta en la reacción 1.

En la primera etapa, se desarrolla la descomposición de la fase  $\beta'_s$  mediante la reacción celular y se presenta, así  $\beta'_s = \alpha'_T + \varepsilon + \eta$ <sup>[19]</sup> (1)

Cabe señalar, que la reacción (1) coincide con la reacción en equilibrio

$\beta + \varepsilon \Leftrightarrow \eta + \tau'$  a 275 °C. Por lo que, esta reacción se desarrolló bajo precipitación discontinua en el límite de grano.

En la segunda etapa del tratamiento térmico, se desarrollo la reacción espinodal de descomposición tal como:



a 275 °C, originándose dos tipos de fases como:  $\alpha$  y  $\eta$ .

En la tercera etapa del tratamiento térmico, se desarrollo la reacción de transformación de fase tal como:



y están coincide con la reacción de equilibrio  $\alpha + \varepsilon \Leftrightarrow \eta + \tau'$  a 268 °C<sup>[19]</sup>.

La tabla 1.4, Características importantes de las fases sobresaturadas  $\alpha'_s$  y  $\beta'_s$ <sup>[19]</sup>.

Fases	%( en peso) Al	%( en peso) Zn	%(en peso) Cu	Celda
$\alpha'_s$ <sup>[19]</sup>	54	43.5	1.6	FCC
$\beta'_s$ <sup>[19]</sup>	21	75.3	3.5	FCC

Finalmente, se puede establecer dos características importantes de las fases en equilibrio y fuera de equilibrio del sistema ternario Zn-Al-Cu<sup>[23]</sup>:

a) Fases estables o en equilibrio<sup>[19]</sup>.

- $\alpha$  o  $\alpha_t$  Fase fcc rica en aluminio
- $\beta$  Fase fcc rica en cinc y aluminio
- $\varepsilon$  Fase CuZn<sub>4</sub>
- $\eta$  Fase hc rica en cinc
- $\tau'$  Fase rica en cobre

b) Fases metaestables o fuera de equilibrio<sup>[19]</sup>

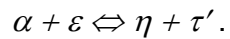
- $\alpha'_s$  Fase sobresaturada
- $\beta'_s$  Fase sobresaturada
- $\alpha'_t$  Fase terminal eutectoide rica en aluminio derivada de la primera transición  $\alpha'_s$  o  $\beta'_s$  a la descomposición espinoidal.
- $\alpha''_m$  Fase de la primera transición
- $\alpha''$  Fase matriz rica en aluminio en equilibrio con  $\alpha''_m$
- $\alpha'_m$  Fase de la segunda transición
- $\alpha'$  Fase matriz rica en aluminio en equilibrio con  $\alpha'_m$

Algunos trabajos reportados<sup>[19]</sup> utilizan elementos químicos como el silicio o selenio, estos elementos son para retardar de las reacciones 1 y 2. El efecto de estos elementos consiste en provocar incremento de aluminio en la fase  $\beta'_s$  y de cinc.

También, la fase ( $\eta$ ) puede aparecer como fase sobresaturada debido a tratamientos térmicos que involucran enfriamientos moderadamente rápidos, por ejemplo, mediante enfriamientos desde 350 °C a temperatura ambiente dentro del horno puede obtenerse la fase  $\eta'_t$  metaestable con adición del 27% (en peso) de aluminio<sup>[19]</sup>. Después de conformar esta aleación, se obtiene la fase ( $\eta$ ) metaestable y bajo tratamiento térmico esta fase  $\eta$ <sup>[19]</sup> se descompone, produciéndose la reacción de la fase ( $\eta$ ) en equilibrio.



Una característica importante de la fase  $\eta$  sobresaturada de cinc y de aluminio por lo que permite obtener fase de equilibrio a través de un envejecimiento térmico a 268 °C, en consecuencia se desarrolla la siguiente reacción de equilibrio:



### 1.6. TRANSFORMACIÓN DE FASE INDUCIDA POR ESFUERZO MECÁNICO

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

Cuando un lingote con 27% de aluminio y el resto es de cinc, y es extruido a 250 °C y además esta constituida de fase dendrítica ( $\alpha'_s$ ) o globular ( $\beta'_s$ ), estas fases se descomponen desarrollándose fases en equilibrio y fuera de equilibrio, tales como:  $\alpha$ ,  $\eta'_s$  y  $\tau'^{[20]}$ , respectivamente. La temperatura de extrusión es importante para la interacción entre las fases  $\alpha'_s$  y/o  $\beta'_s$ , transformándose la siguiente reacción por deformación: a 250 °C



### 1.7. MEDICIÓN DEL TAMAÑO Y EL ESFUERZO INTERNO DE LAS PARTÍCULAS.

En la revisión de artículos internacionales, se encontró reportado<sup>[22,23]</sup>, tamaño de grano del orden de 100 nm a 1  $\mu\text{m}$  en el sistema Zn-Al-Cu. Estos sistemas han sido sintetizados por un número de técnicas diferentes, tales como fusión y vaciado, tratamiento térmico y/o enfriamiento, aleado mecánico en su versión (atrición), entre otros.

Por otro lado, la tabla 1.5, se presenta las características estructurales de la fase ( $\eta$ ).

Comentarios	Fase eta	Parámetro a	Parámetro c	Relación c/a
En una aleación Zn-Al, con 9.2 % (en peso) de Zn <sup>[25]</sup>	$\eta$	0.2660 nm	0.4950 nm	1.861
Cinc puro <sup>[25]</sup>	$\eta$	0.2665	0.4947	1.856
Como resultado de la descomposición de la fase $\eta_E$ durante el tratamiento isotérmico a 150 <sup>o</sup> C <sup>[19]</sup>	$\eta$	0.2671	0.4947	1.852
Puede derivarse descomposición de la fase eta $\eta'_s$ durante el conformado <sup>[23]</sup>	$\eta'_i$	0.2264	0.4880 0.467	1.827 1.832
Colada continua y después extruído como resultado de la descomposición de la fase eta $\eta'_s$ debido a la deformación <sup>[19]</sup>	$\eta'_E$	0.2658	0.4867	1.831
Después del tratamiento isotérmico de la fase eta $\eta'_E$ <sup>[21]</sup>	$\eta$	0.2658	0.4867	1.831
Aparece después de extrusión de cilindros a 250 <sup>o</sup> C <sup>[21]</sup>	$\eta'_E$	0.2663	0.4872	1.830
Antes y después del ensayo de tensión de una muestra calentada a 350 <sup>o</sup> C durante 4 días y enfriar en el horno <sup>[1]</sup>	$\eta'_i$	0.2664	0.4867	1.827
Solidificada rápidamente por aspersión de agua <sup>[19]</sup> .	$\eta'_s$	0.2658	0.4842	1.822

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado se habla acerca del trabajo llevado a cabo. También de las técnicas y equipos que se utilizaron para obtener información de las características de las aleaciones Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu que fueron moliendas mecánicamente.

### 2.1. DISEÑO DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la fabricación de las aleaciones ternarias de Zn-Al-Cu, se aplicó la siguiente metodología.

Selección de artículos internacionales con más de diez años de publicación, en las cuales se analizó las siguientes informaciones:

- a) técnica para fabricar aleaciones “aleado mecánico”,
- b) sistema ternario Zn-Al-Cu, y
- c) tiempos de molienda.

Con base, a las informaciones recabadas, se consideró la técnica aleado mecánico, por la flexibilidad que lo caracteriza de aplicar relación de bolas/ mezcla de polvos variable, asimismo se considero los sistemas ternarios por su baja densidad = 5.4 gr/cc, lo cual lo hace 31 % más ligero que el acero (7.8 gr/cc). Sin embargo, su resistencia mecánica es muy semejante a un acero de bajo carbono<sup>[4]</sup>. Los tiempos de molienda seleccionados, a si fue con el propósito de verificar la evolución microestructural mediante el análisis por rayos X y por microscopía electrónica de barrido. También, se realizaron mediciones de:

- i) tamaño de las partículas, y
- ii) esfuerzo interno de las partículas.

El tamaño de las partículas se han determino mediante el ancho medio de los picos de cada patrón de difracción obtenido por rayos X, usando la ecuación propuesta por Paul Scherrer (1916), que consiste en multiplicar K con la longitud de onda, dividido entre la diferencia de ángulo y por el  $\cos \theta$ ; es decir:  $D = K \lambda / \Delta \theta \cos \theta$  si los cálculos arrojaron tamaño de partículas del orden de micras, quiere



decir que no tienen buena resistencia mecánica y si son del orden 20 a 100 nanómetro indican buena resistencia mecánica y para calcular el esfuerzo interno de las partículas, se utilizó la fórmula recomendada por Bragg (1915), que es la siguiente:  $n\lambda=2d \sin \theta$ , versión original, diferenciando ésta y multiplicando por el modulo de Young, se obtiene la siguiente expresión:  $\sigma=E \tan \theta d\theta$ .

Donde: D es el tamaño promedio de partícula,  $\lambda$ = longitud de onda, k es una función de forma la cual tiene un valor de 0.9,  $\Delta \theta$  = amplitud del pico de difracción de rayos X ;  $d\theta$  = derivada del ángulo; E = modulo de Young, y él  $\sigma$  = esfuerzo.

## 2.2. EQUIPO UTILIZADO EN LA MOLIENDA MECÁNICA

Para llevar a cabo el aleado mecánico, se requirió de un molino horizontal, se estableció la velocidad de trabajo de 110 rpm en función del tipo de material por alearse y diseño de molienda, sin llegar a velocidades críticas, qué podrían ser contra producentes (figura 2.1).

El molino trabajó con bolas de acero inoxidable con diámetro de 4 a 25 mm y tiene las siguientes dimensiones: tamaño del molino 190 mm de largo y diámetro 150 mm y para cada mezcla se utilizaron 100 gramos de polvo metálico y 3600 gramos de bolas de acero. Enseguida se estableció, la relación de bolas/mezcla de polvos de este trabajo fue de 36:1. Una vez establecida esta relación, se introdujeron en el molino la mezcla de polvo metálico y las bolas de acero.

Para llevar a cabo el proceso de aleado mecánico, se realizó vacío. Y se inyectó gas argón a presión de  $10^{-2}$  Pa. La función del gas argón en este caso, fue proteger al producto de una posible oxidación durante la molienda mecánica.

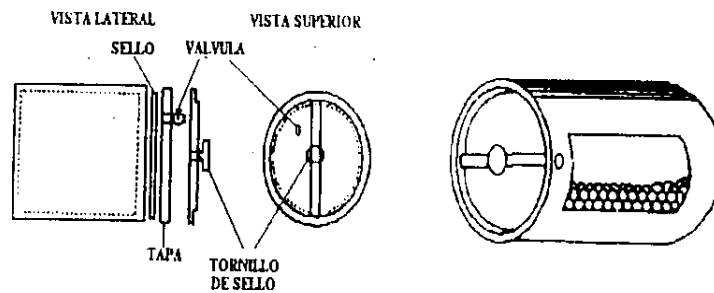


Figura 2.1. Molino horizontal de bolas de baja energía.

### 2.3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se prepararon tres mezclas de polvos ternarios de Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu, en el laboratorio de la ESIQIE del IPN. La molienda de los polvos fue de elementos puros de Zn, Al y Cu. Para obtener productos deseables, esto se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Benjamín y colaboradores<sup>[10]</sup>.

Tabla 2.1. Composiciones de las mezclas, A, B y C de polvos de Zn-Al-Cu, y los tiempos de molienda,

Aleación				Tiempo de molienda
	Cinc (% en peso)	Aluminio(%en peso)	Cobre(%en eso)	
A	70	27	3	0 a 300 h
B	60	22	18	0 a 300 h
C	84	5	11	0 a 300 h

Las características de los polvos metálicos fueron: cinc 99.99 % de pureza y tamaño de partícula promedio de 20  $\mu\text{m}$ ; aluminio 99.90 % de pureza y tamaño de

partícula promedio de 10  $\mu\text{m}$ , y cobre 99.99 % de pureza y tamaño de partícula promedio de 75  $\mu\text{m}$ .

La mezcla se depositó en un recipiente con capacidad de 500 gramos, para poder homogeneizarlo manualmente con la ayuda de una espátula. La secuencia en que fue introducida la mezcla en el molino y las bolas de acero fue de la siguiente manera: 20 % de las bolas metálicas más el 20 % de mezcla de polvos, 30 % de bolas metálica más 30 % de mezcla de polvos, otros 30 % de bolas más 30 % de mezcla de polvos, más 10 % de bolas más 20 % de mezcla de polvos y finalmente 10 % de bolas metálicas. Enseguida se colocó su tapa y se cerró mediante un tornillo como se esquematiza en la figura 2.1. El molino se colocó sobre un par de rodillos en movimiento, y se dejó sin ninguna alteración durante los diferentes períodos de molienda que fueron de: 0, 1, 4, 22, 46, 70, 118, 166, 210, 250 y 300 horas. Al término de cada etapa, el molino fue retirado de los rodillos, se extrajo aire mediante la bomba de vacío, se abrió con cuidado y se extrajo muestra, se colocó nuevamente la tapa y se atornilló y a continuación se inyectó gas argón; esta última parte del proceso se repitió con los tiempos del experimento.

La muestra extraída se dividió en dos partes, una se utilizó para la caracterización mediante un difractómetro de rayos X y la otra parte de la muestra se compactó en una prensa hidráulica con capacidad de 10 ton, para lo cual se utilizaron dados cilíndricos con su respectivo pistón, como puede verse en la figura 2.2. Esta muestra se montó en resina epóxica para ser preparada metalográficamente utilizando alúmina de 0.05  $\mu\text{m}$ .

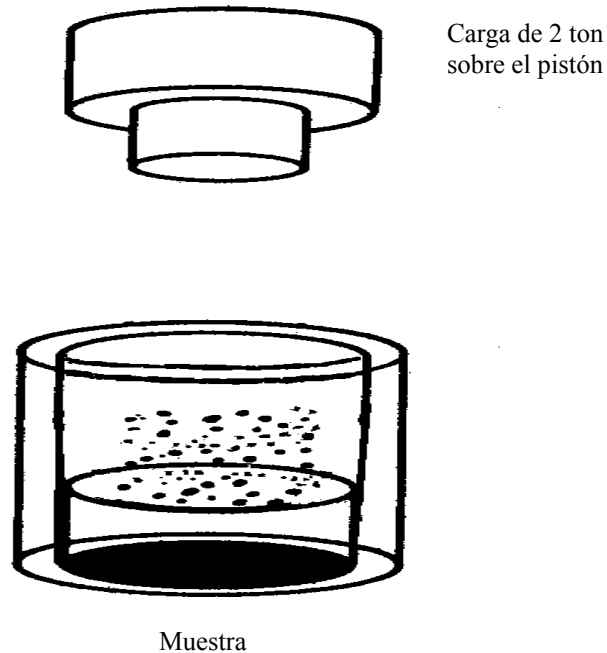


Figura 2.2. Dado cilíndrico de matriz combinada, longitud 2cm, diámetro 1cm, un extremo cerrado y por el otro perforado.

#### 2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE FASE Y EVOLUCIÓN DE LA MICROESTRUCTURA

##### A) Caracterización por Difracción de Rayos X.

Cualquiera que sea el método de obtención del difractograma, éste se resume en un conjunto de datos referentes a ángulos  $2\theta$  grados de difracción, así pues, se puede conocer  $d_{hkl}$  a partir de la medida de ángulos  $2\theta$  grados. Otros datos que pueden ser obtenidos del difractograma son:

- Parámetros de red.
- Identificación de fases cristalinas.
- Defectos de apilamiento.
- Estructuras cristalinas.

Posterior de cada etapa de molienda las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX). Dicha caracterización se realizó mediante un difractómetro SIEMENS KRISTALLOFLEX, modelo D-5000 con un monocromador

de grafito para la radiación  $K\alpha$  de cobre. Las condiciones de operación empleadas fueron velocidad de la carta  $1^\circ$  / minuto, intervalo de ángulo  $2\theta$  de  $35$  a  $55^\circ$ , colimador de  $0.2\text{mm}$ ,  $35\text{ kV}$  y  $30\text{ mA}$ .

#### B) Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.

En la caracterización mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB), se utilizó un microscopio electrónico JEOL- 400 con una distancia de trabajo de  $15\text{ mm}$ , un voltaje de  $20\text{ kV}$  y con señal de electrones retrodispersados, para obtener un contraste de la composición de las fases presentes. Dicho contraste se obtiene a partir de las muestras pulidas a espejo debido a que el Zn y el Al tienen pesos atómicos diferentes:  $PA_{\text{Zn}} = 65.38\text{ gr/gr mol}$  y  $PA_{\text{Al}} = 26.98\text{ gr / gr mol}$ . Por lo tanto, no fue necesario un ataque químico de las muestras, como comúnmente se realiza, para observar microestructura de una aleación. Asimismo, la interacción entre el haz de electrones y la superficie que éste barre da lugar a las interacciones atómicas de tipo elástico e inelástico, éstas son empleadas para la formación de la imagen de barrido figura 2.3.

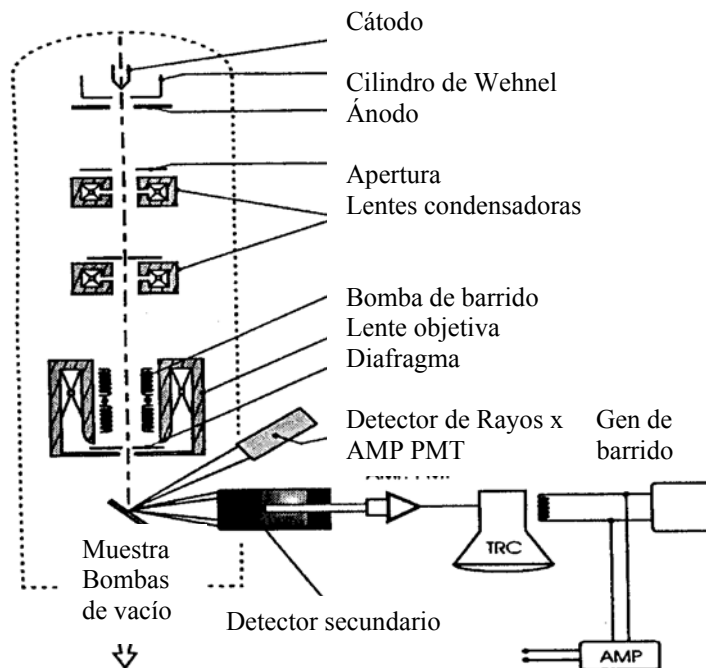


Figura 2.3. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

Las imágenes de barrido se generan a partir de la información de detectores colocados de diversas formas en las cercanías de la muestra. Esto es consecuencia del hecho de que cuando el haz primario de electrones incide sobre la muestra da lugar a la formación de varios tipos de radiaciones:

- Electrones retrodispersados; con valor de energía cercano al de los electrones del haz incidente.
- Electrones secundarios; de baja energía ( $\approx 50$  eV).

La formación de la imagen en la superficie de la muestra se logra al generar, al mismo tiempo, un patrón de rastreo de sincronía sobre el detector TRC. Los electrones de baja energía son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz incidente de electrones, siendo la intensidad una función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el TRC varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados sobre la muestra, lo cual origina la imagen de la superficie de la muestra sobre el TRC. Conforme se traza el patrón de rastreo la imagen podrá ser vista en fotografía y digitalizada. Además de la formación de imágenes la interacción de los electrones con la muestra origina excitación de los átomos, con lo que se generan fotones en un intervalo de emisión que va de los rayos X al espectro visible. La espectroscopia de rayos X es tal vez la herramienta más útil para realizar análisis cuantitativo y cualitativo de la mayoría de los elementos presentes en la muestra barrida por un haz de electrones; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumenta cuando se incrementa el número atómico de los elementos que forman al sólido. Esto nos permite observar con diferente contraste las zonas de diferente composición en la muestra.

### C) Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión

Una de las herramientas más importantes que existen en el estudio de materiales es el microscopio electrónico de transmisión MET. Desde su aparición en el año de 1931, en Alemania, ha evolucionado en forma considerable. Los microscopios electrónicos utilizan una serie de lentes electromagnéticas que tienen como función desviar la trayectoria de los electrones los cuales son acelerados por una

diferencia de potencial, desde el cañón de electrones hasta el sistema de observación o de registro. Cada una de las partes deben ser ajustadas en forma adecuada con el fin de obtener resultados confiables. El microscopio electrónico de transmisión permite obtener información acerca de la estructura, textura, composición química, cristalinidad, morfología, defectos en cristales, etc, de diversos materiales. Esta gran versatilidad proviene de la interacción de los electrones con la materia, en la que ocurren varios procesos que se indican en la figura 2.4.

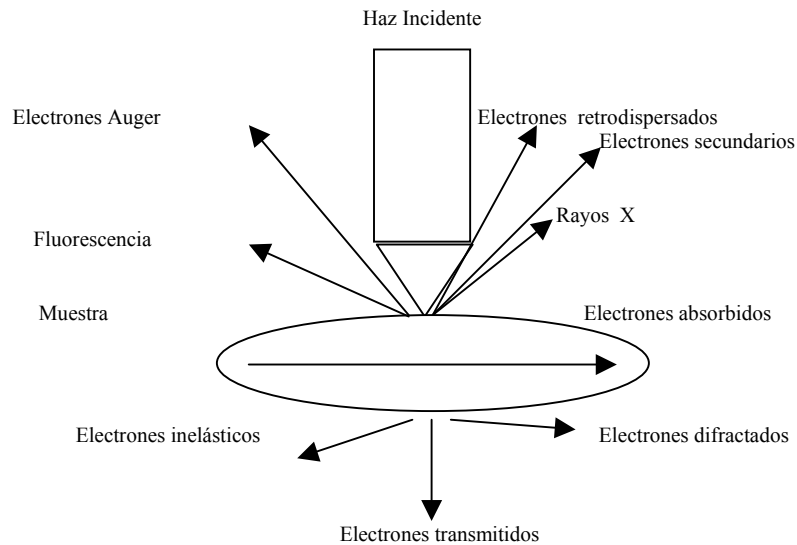


Figura 2.4. Señales que se desprenden en la interacción del haz electrónico con la muestra<sup>[26]</sup>.

## D) Patrón de Difracción

El patrón de difracción contiene básicamente dos tipos de información:

- Un arreglo, definido en función de los valores de las distancias  $d$  que existe entre el punto central y cada uno de los otros puntos de difracción y los ángulos que se forman entre las líneas que van de dicho centro a cada uno de los puntos.
- Las intensidades, dadas en valores comparativos a los correspondientes al punto central y los otros puntos máximos que ocurren en la difracción.

Para explicar la formación del patrón de difracción, se debe considerar al microscopio electrónico como una simple cámara de difracción de electrones, en la cual, éstos inciden sobre una muestra, para después ser difractados y formar un patrón de puntos sobre la placa fotográfica, el cual se encuentra a una distancia  $d$  del centro del patrón de difracción. La distancia entre la muestra y la placa conocida como "longitud de cámara", se denota por la letra  $L$ , y por geometría a partir de la figura 2.5, se observa que cumple con la siguiente relación  $\tan 2\theta = R/L$

( 1 )

De acuerdo con la ley de Bragg, se debe que:

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad ( 2 )$$

El ángulo  $\theta$ , difracta los electrones, estos ángulos son muy pequeños de 1 a 2 grados, permitiendo de esta forma aproximar el ángulo  $2\theta$  a la tangente dos veces el seno de  $\theta$ , por lo que, tenemos:

$$\tan 2\theta = 2\sin \theta = R/L$$

$$\lambda = 2d \sin \theta = d 2\sin \theta = d R/L \quad ( 3 )$$

$$d = \lambda L/R \quad ( 4 )$$

En donde  $d$  es el espaciamiento entre planos atómicos.

Si es posible determinar los valores de  $R$ ,  $L$  y  $\lambda$  para cada punto de algún patrón de difracción en particular, también se podrá determinar los espaciamientos de aquellos conjuntos de planos en la red que hayan dado a cada punto.



Los espaciamientos pueden ser usados para determinar diferentes aspectos de la información que se necesite de la muestra, tal como la identificación del material estudiado, orientación cristalina, así como sus posibles defectos.

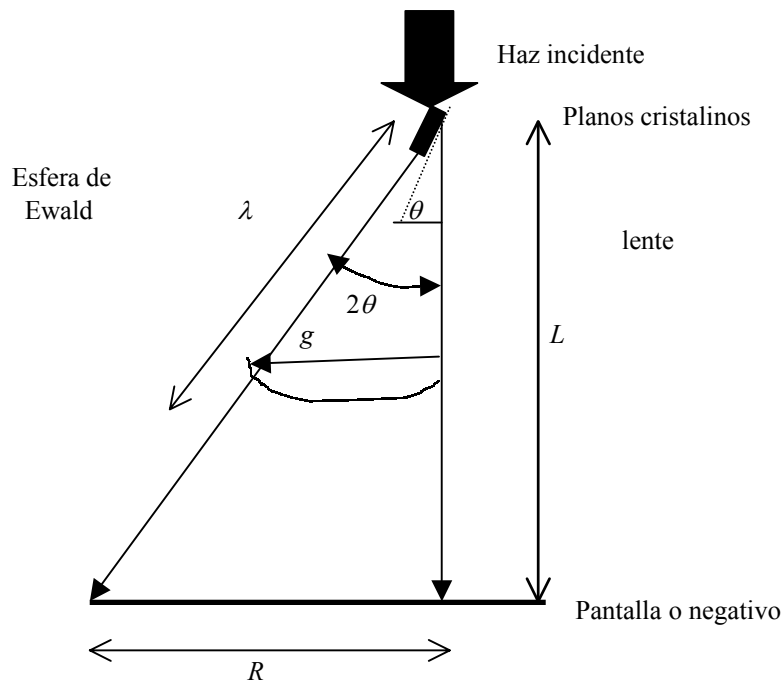


Figura 2.5. Formación de una imagen de difracción en el MET.

Para llevar a cabo este estudio se fabricaron películas de polímeros (bútvar) con agujeros microscópicos. Las películas al ser depositadas sobre las rejillas de cobre normalmente utilizadas en los experimentos de difracción de electrones, sirven como soporte a las pequeñas partículas de los que están formados las muestras en polvos. Las observaciones por MET se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo JEM-2000FX equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS) para realizar microanálisis de los elementos presentes de cada fase. La caracterización por MET se realizó con un voltaje de 200 kV. Se emplearon las técnicas convencionales de campo claro y difracción de área selecta.

Se tomó una porción muy pequeña de cada solución sólida en polvo (aproximadamente 1 mg), se depositó en un mortero de ágata y se molió hasta obtener un polvo muy fino. Este polvo se mezcló con agua bidestilada y se tomó una gota pequeña de la mezcla así obtenida, para ser depositada sobre la rejilla de difracción que se encontraba cubierta de una película con agujeros. Se esperó el tiempo necesario para que la gota se secase y, finalmente, la rejilla se observó al microscopio óptico para verificar que el polvo de la muestra estuviera uniformemente distribuido sobre toda su superficie.

Con este procedimiento se esperaba que algunas de las pequeñas partículas sean depositadas de tal forma que parte de su volumen descansa sobre la película, mientras el resto quede sin soporte sobre el agujero.

Que esto suceda resulta de gran ventaja porque, al incidir el haz electrónico que pasa a través de él, llevará información solamente del interior de la muestra y no de la película de soporte.

---

---

### 3. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las tres aleaciones ternarias del sistema Zn-Al-Cu. Las fases, la evolución de la microestructura, y el tamaño de las partículas fueron observadas por las técnicas de DRX, y MET.

#### 3.1. RESULTADOS OBTENIDOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X, de la aleación A = Zn-27%Al-3%Cu, a través de estos patrones se han observado fases diferentes, dependiendo del avance de la molienda. Por ejemplo:

- a) A cero horas de molienda, se observaron tres intensidades correspondientes de los elementos puros de cinc, aluminio y cobre, respectivamente.
- b) A 46 horas de molienda, se observaron las fases;  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  éstas fases persistieron hasta las 300 horas de molienda.
- c) A 300 horas de molienda, se observaron tres fases de no equilibrio, identificadas como: ( $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ ).

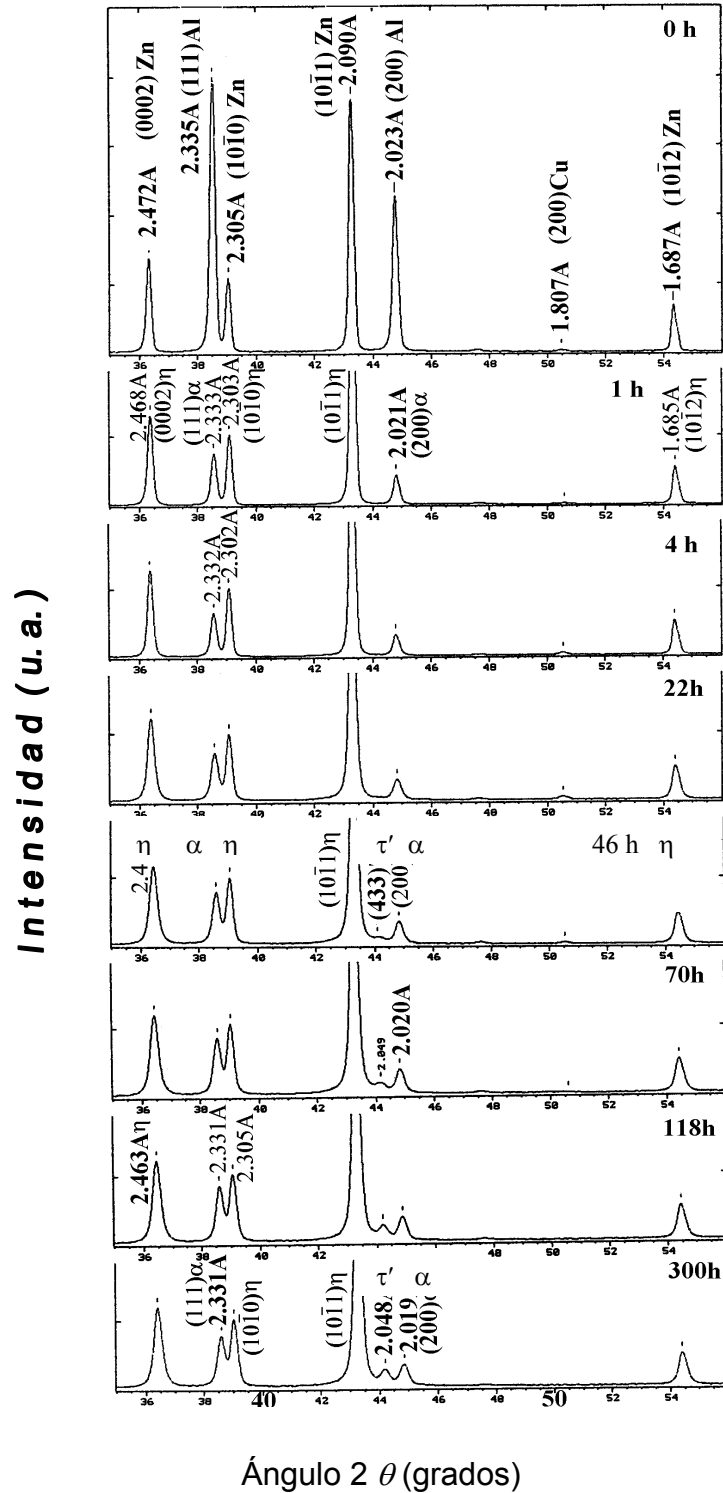


Figura 3.1. Patrones de difracción de rayos X, de la aleación Zn-27%Al-3%Cu, molida durante: 0, 1, 4, 22, 46, 70, 118 y 300 horas.

---

---

En la figura 3.2, muestra los patrones de difracción de rayos X, de la aleación B = Zn-22%Al-18%Cu, a través de estos patrones, se han observado diferentes fases dependiendo del avance de la molienda. Por ejemplo:

a) A cero horas de molienda, se observaron tres intensidades correspondientes a los elementos puros de cinc, aluminio y cobre, respectivamente.

b) En el período de 22 horas de molienda se observaron las siguientes fases  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  la  $\alpha$  es rica en aluminio y  $\eta$  es rica en cinc y las otras dos fases son intermetálicas  $\varepsilon$  y  $\tau'$ . Por otra parte, la reflexión del cobre fue observada hasta 118 horas de molienda después de esta hora no fue registrada su intensidad en el difractograma.

c) Después de 46 horas de molienda, la fase  $\varepsilon$  no se observó en los difractogramas de rayos X, la ausencia de esta fase  $\varepsilon$  se atribuye principalmente que hubo reacción entre la fase  $\alpha$  y la fase  $\varepsilon$  para favorecer la existencia de la fase  $\tau'$ <sup>[3]</sup>.

Finalmente, las fases de no equilibrio fueron: ( $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ ), respectivamente.

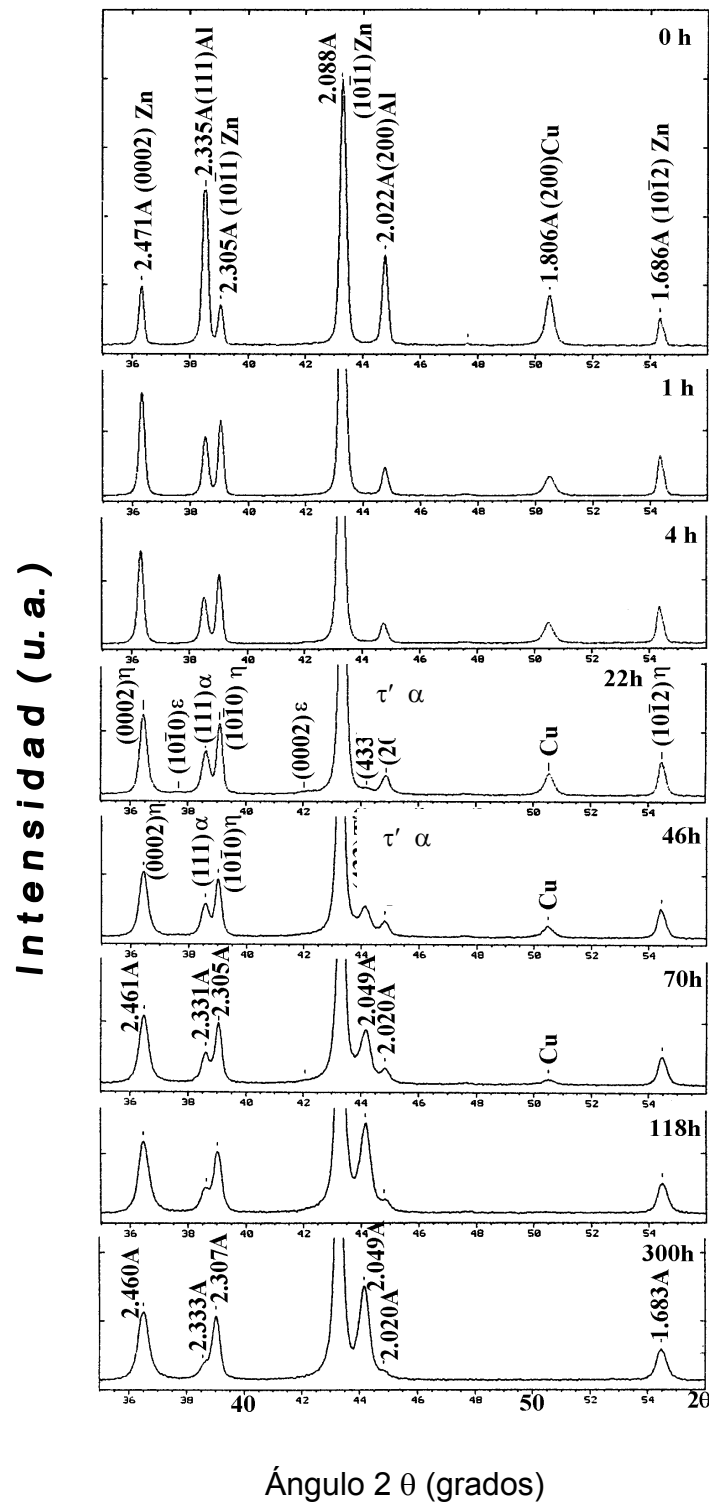


Figura 3.2. Patrones de difracción de rayos X, de la aleación Zn-22%Al-18%Cu, molida durante: 0, 1, 4, 22, 46, 70, 118 y 300 horas.

En la figura 3.3 se presenta los patrones de difracción de rayos X de la aleación

C = Zn-5%Al-11%Cu, mediante sus patrones de difracción de rayos X, se han observado los siguientes casos:

a) A cero horas de molienda se observaron tres intensidades correspondientes a los elementos puros de cinc, aluminio y cobre respectivamente.

b) En el período de cuatro horas de molienda, se observaron las fases;  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ , la fase,  $\alpha$  es rica en aluminio y  $\eta$  es rica en cinc y las otras dos fases son intermetálicas  $\varepsilon$  y  $\tau'$ .

c) A las 22 horas de molienda de la aleación C, se observaron la formación de las fases  $\varepsilon$  y  $\tau'$  y después de esta hora las fases que fueron observadas fueron  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ , respectivamente.

Por otra parte, la fase  $\alpha$  no fue observada, la ausencia de esta fase se atribuye por el bajo contenido de aluminio presente en la mezcla<sup>[3]</sup>.

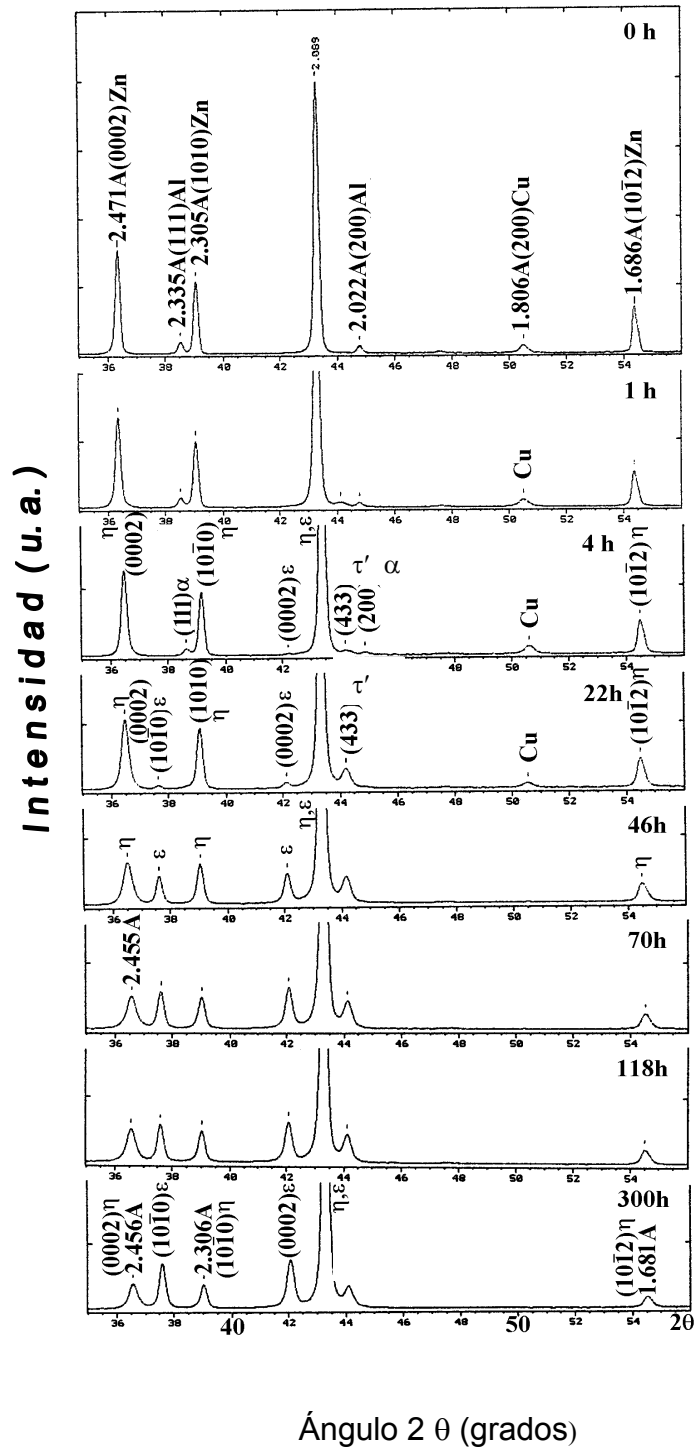


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X, de la aleación Zn-5%Al-11%Cu, molida durante: 0, 1, 4, 22, 46, 70, 118 y 300 horas.



---

---

La interpretación cuidadosa de cada difractograma de rayos X, condujo a las siguientes conclusiones:

a) A las 46 horas de molienda de la aleación A, esta se analizó por rayos X, mediante este análisis, se observó la formación de  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ , respectivamente.

Estas fases continuaron siendo observadas hasta 300 horas que se efectuó la molienda mecánica.

b) A las 22 horas de molienda la aleación B esta se analizó por rayos X el resultado de este análisis fueron:  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ , respectivamente.

Además, la fase  $\varepsilon$  no se observó después de las 22 horas de molienda. Esto indica que la fase  $\alpha$  reaccionó con la fase  $\varepsilon$  para formar la fase  $\tau'^{[3]}$ .

c) A las 4 horas de molienda de la aleación C, esta se analizó por rayos X, a través de éste análisis, se observó la formación de  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$ , respectivamente.

Por consiguiente la fase  $\alpha$  no se observó después de 22 horas de molienda, esto indica que hubo interacción de la fase  $\alpha$  y la fase  $\varepsilon$  para formar la fase  $\tau'^{[3]}$ .

Además, se atribuye a esta ausencia el bajo contenido de aluminio presente en la mezcla.

### 3.2. RESULTADOS OBTENIDOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El objetivo del análisis por microscopía electrónica de barrido, fue para conocer la evolución de la microestructura de cada una de las fases presentes en la mezcla. En la figura 3.4 se presentan las micrografías, mediante las cuales se observaron evidencias de la formación de láminas con diferentes espesores para los diferentes tiempos de molienda.

La deformación por esfuerzo inducido, que los polvos sufrieron por los choques de las bolas y los polvos, estos golpes provocaron la formación de laminillas delgadas. Estas laminillas disminuyeron sus espesores a medida que avanzaba el tiempo de molienda. Este proceso continuó hasta conseguir microestructuras homogéneas y finas, tal como se puede observar en las siguientes micrografías.

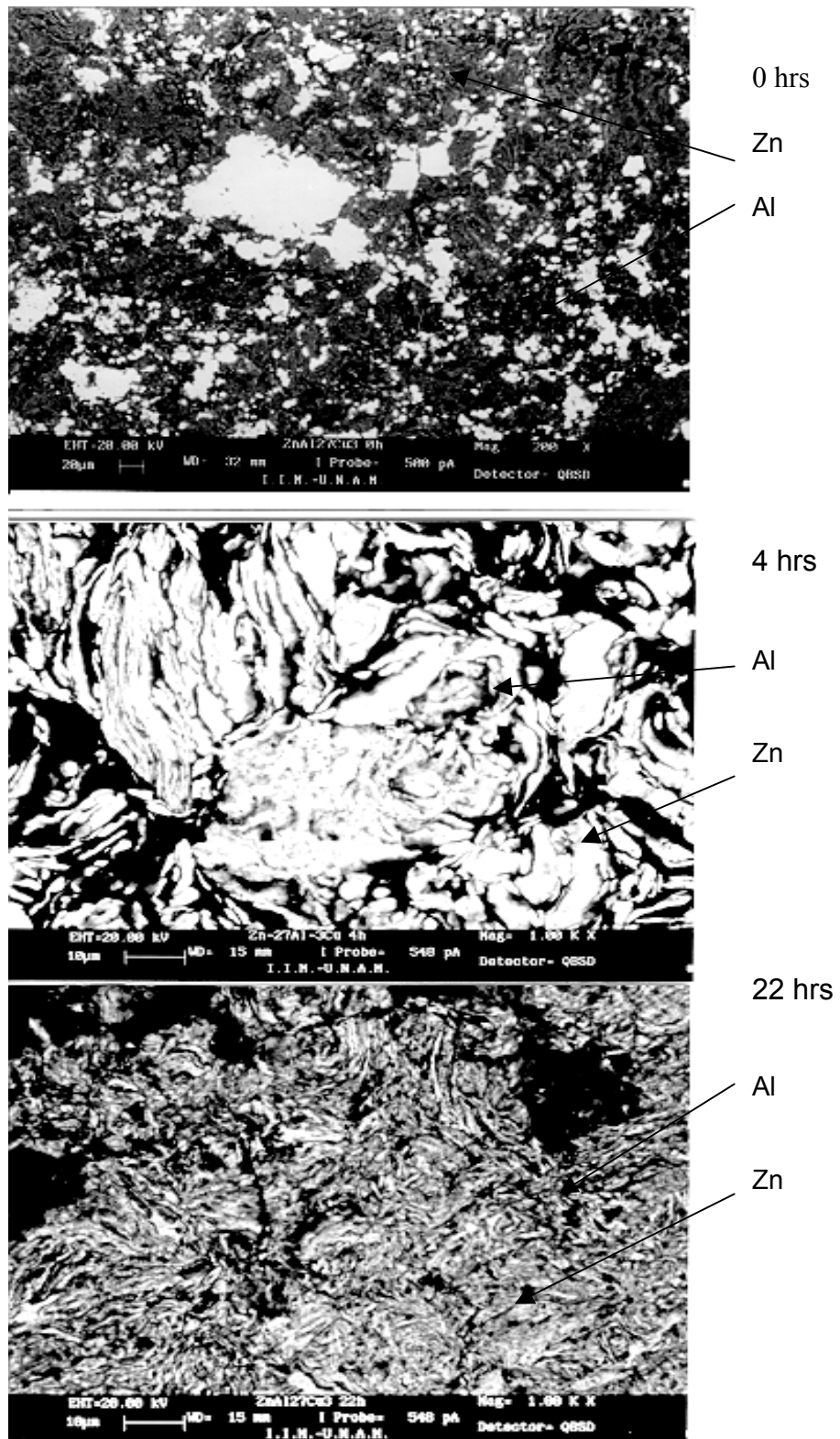


Figura 3.4. Micrografías del MEB de la aleación Zn-27%Al-3% Cu, molida durante: 0, 4 y 22 horas.

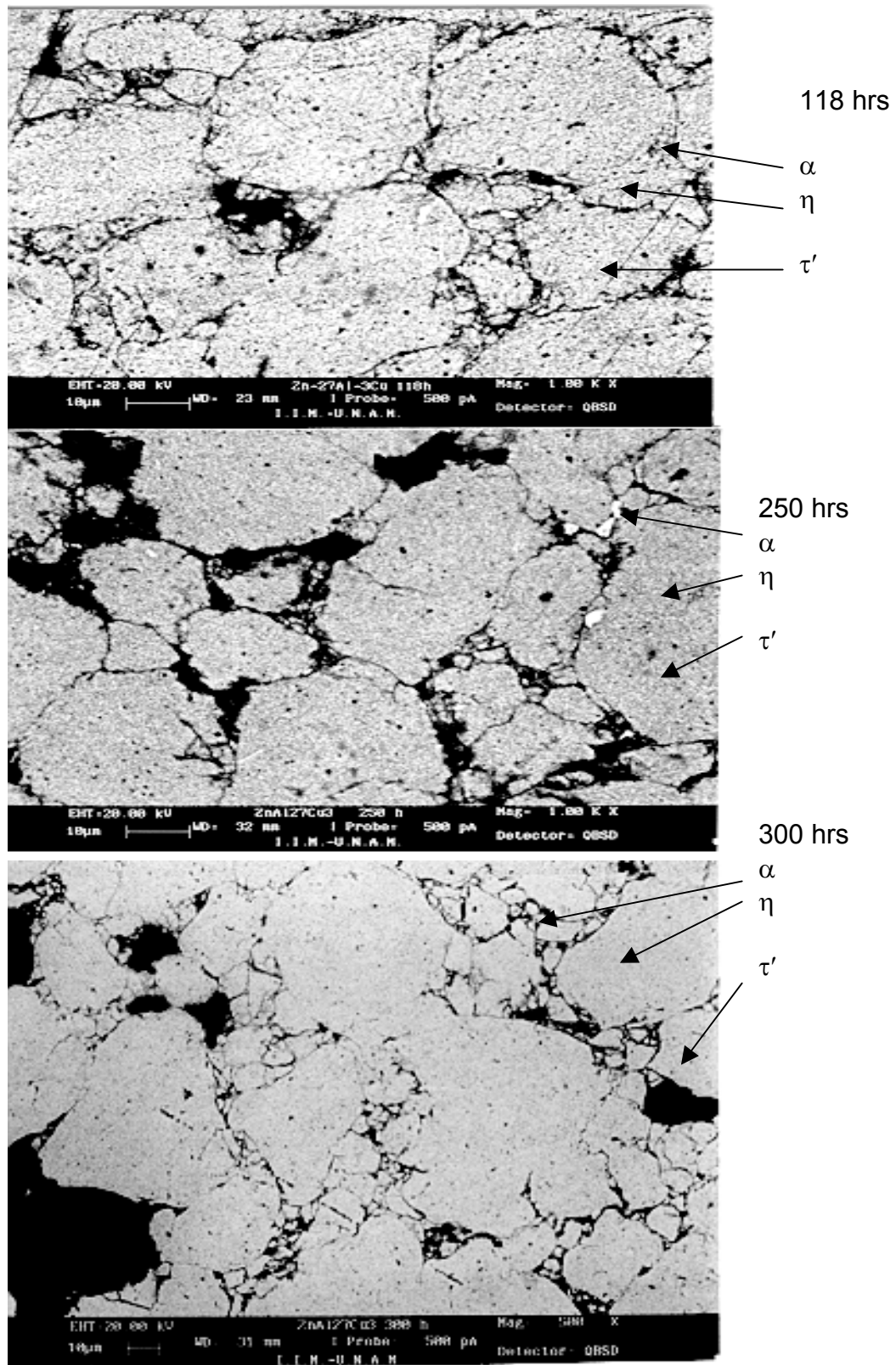


Figura 3.5. Micrografías del MEB, de la aleación Zn-27%Al-3%Cu, molida durante: 118, 250 y 300 horas.

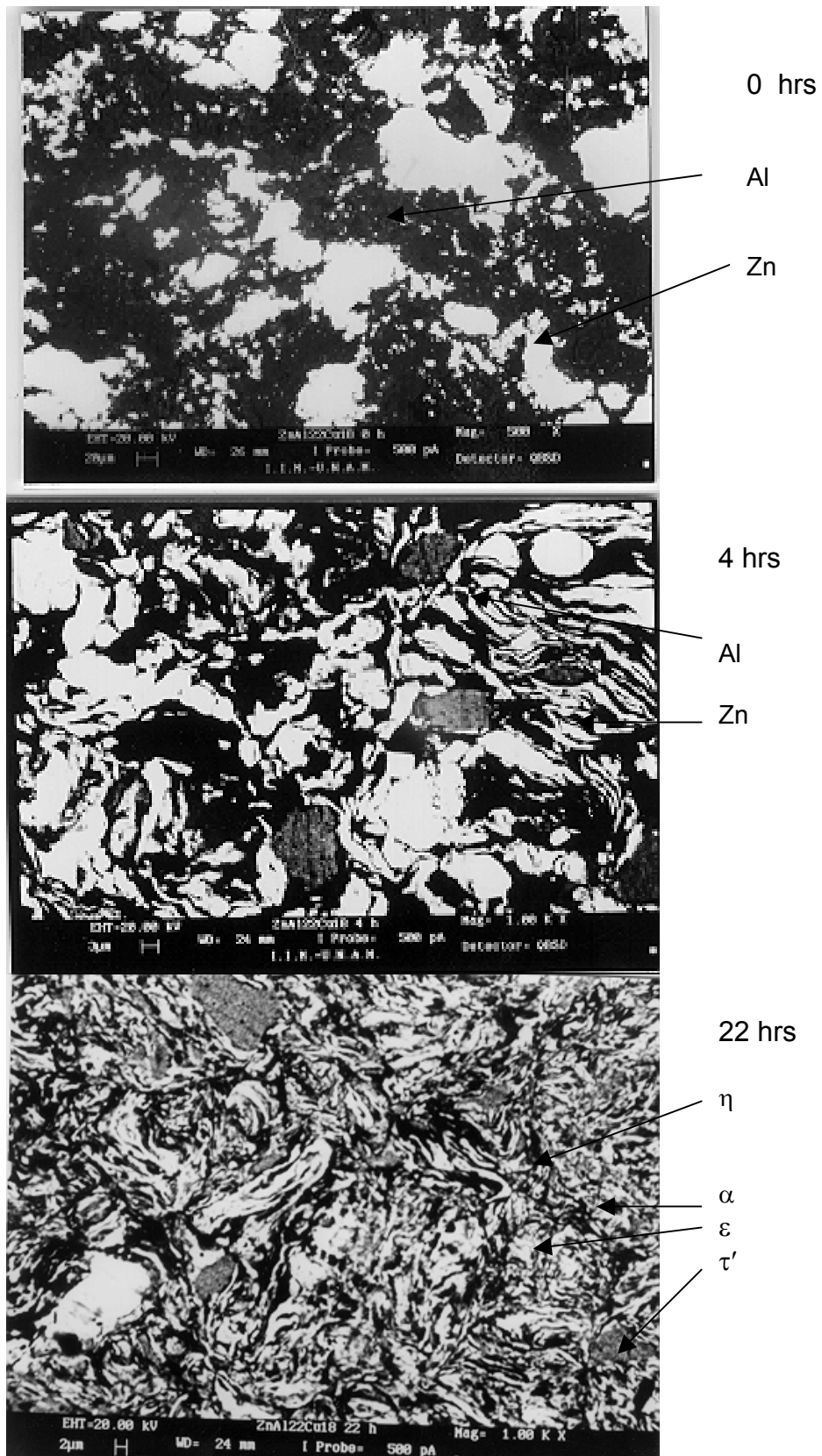


Figura 3.6. Micrografías del MEB, de la aleación Zn-22%Al-18%Cu, molida durante: 0, 4 y 22 horas.

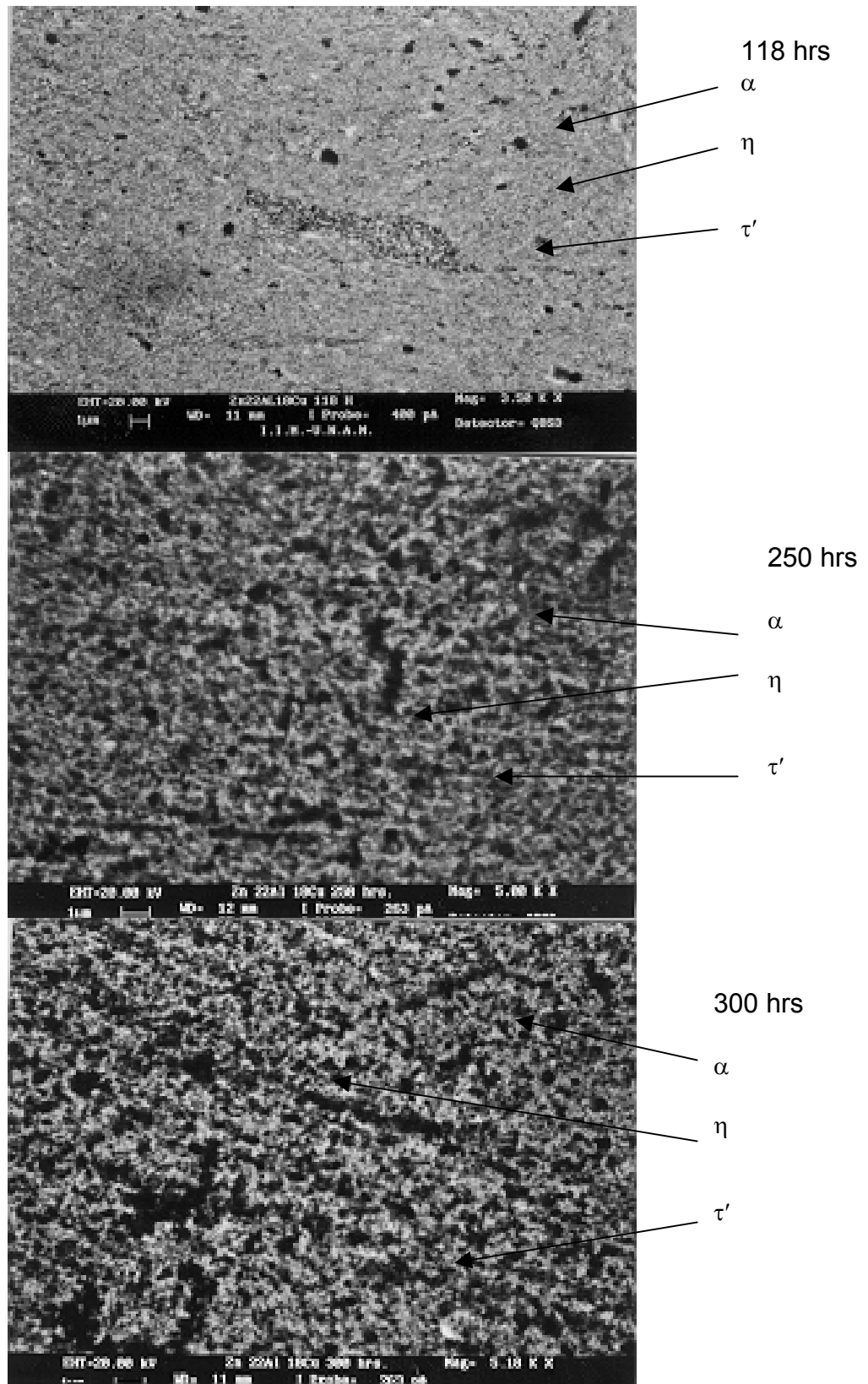


Figura 3.7. Micrografías del MEB, de la aleación Zn-22%Al-18%Cu, molida durante: 118, 250 y 300 horas.

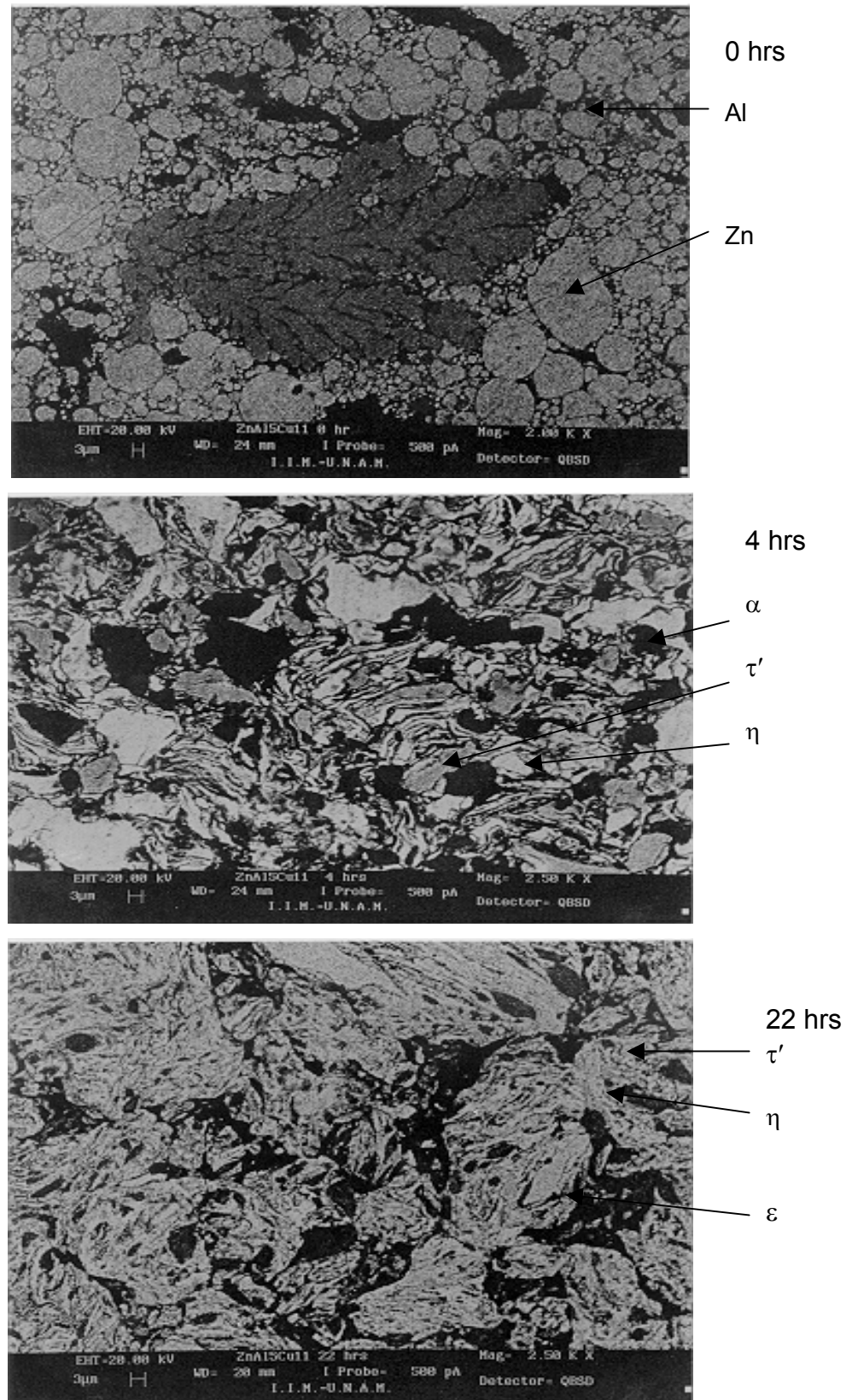


Figura 3.8. Micrografías del MEB, de la aleación Zn-5%Al-11%Cu, molida durante: 0, 4 y 22 horas.

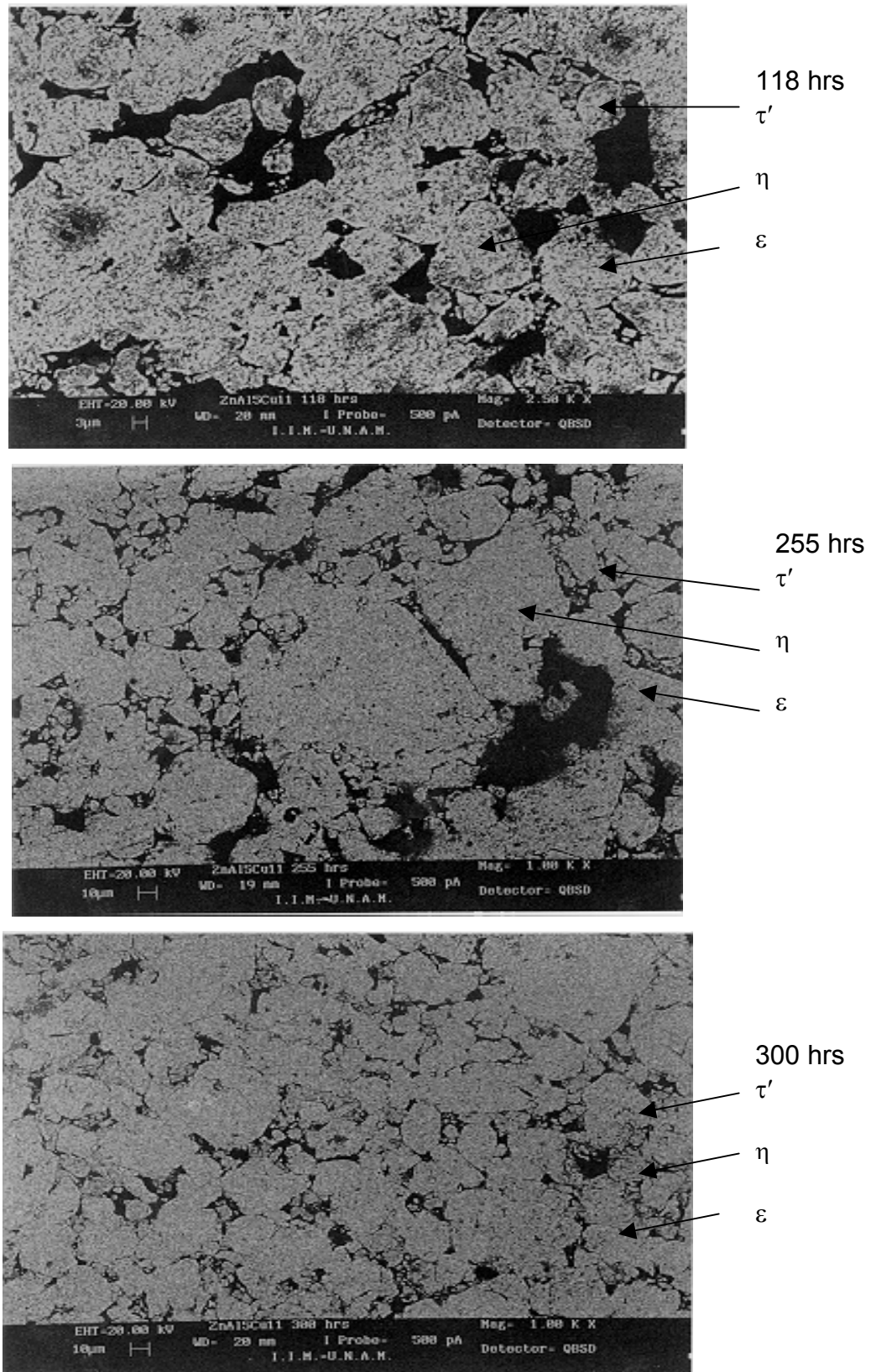


Figura 3.9. Micrografías del MEB de la aleación Zn-5%Al-11%Cu, molido durante: 118, 255 y 300 horas.



---

---

Las micrografías que se presentaron en las figuras 3.4 a 3.8, corresponden a las aleaciones indicadas como: *A*, *B* y *C*, en ellas se observan que:

- a) Las micrografías de las aleaciones (*A*, *B* y *C*), antes de la molienda, mostraron partículas que a simple vista presentan formas irregulares, con evidencias de dos fases; en este caso fueron: fase clara (cinc) y fase oscura (aluminio), respectivamente.
- b) Las micrografías de las aleaciones (*A*, *B* y *C*), a cuatro horas de molienda, presentan láminas gruesas y alargadas cuyos tamaños varían de 10 a 15  $\mu m$  de largo y menores de 1  $\mu m$  de ancho.
- c) Las micrografías de las aleaciones (*A*, *B* y *C*), a 22 horas de molienda, presentan grandes cantidades de láminas muy finas que están uniformemente distribuidas.
- d) Las micrografías de las aleaciones *A*, *B* y *C*, de 22 a 300 horas de molienda, se observaron láminas que tienen geometrías irregulares. Sin embargo, estas laminillas siguen siendo homogéneas y finas

Cabe, señalar que:

En las primeras etapas de la molienda las mezclas *A*, *B* y *C*, se desarrollaron los siguientes fenómenos: deformación, soldadura y fractura de las partículas de polvos. Las deformaciones de las partículas causaron en principio la formación de copos, luego la formación de partículas equiaxiales durante la molienda, con orientación laminar, consecuentemente con un arreglo al azar.

La fase  $\alpha$  continuó su refinamiento hasta llegar a una fina dispersión, dentro de la matriz de la fase  $\eta$  región brillante.

### 3.3. RESULTADOS, OBTENIDOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Se interpretó el patrón de difracción en campo claro (figura 3.10), obtenida de la aleación Zn-27%Al-3%Cu, la información recabada se encuentra resumida en la tabla 3.1.

Los resultados que arrojó la figura 3.10, indica la existencia de las fases  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , y al mismo tiempo permitió afirmar la ausencia de la fase  $\varepsilon$ <sup>[3]</sup>. La ausencia de esta fase se debe por el bajo contenido de cobre presente en la mezcla

Además, en el patrón de difracción, se observan anillos concéntricos, característicos en materiales policristalinos.

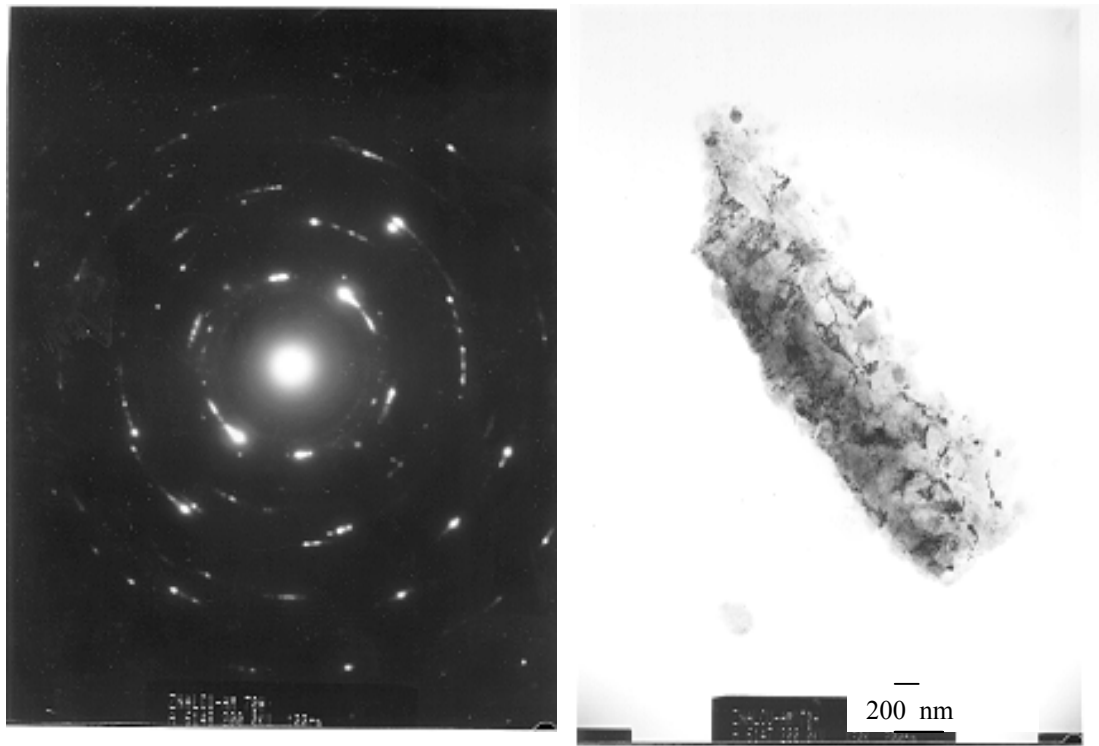


Figura 3.10. Patrón de difracción en campo claro del MET de la aleación Zn-27%Al-3%Cu, molida durante: 300 horas.

Se interpretó el patrón de difracción en campo claro (figura 3.11), obtenida de la aleación Zn-22%Al-18%Cu, la información recabada se encuentra resumida en la tabla 3.1.

Los resultados que arrojó la figura 3.11, indica la existencia de las fases  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , y al mismo tiempo permitió afirmar la ausencia de la fase  $\varepsilon$ <sup>[3]</sup>. La ausencia de esta fase se atribuye por el bajo contenido de cobre presente en la mezcla.

Además, en el patrón de difracción, se observan anillos concéntricos, característicos en materiales policristalinos.

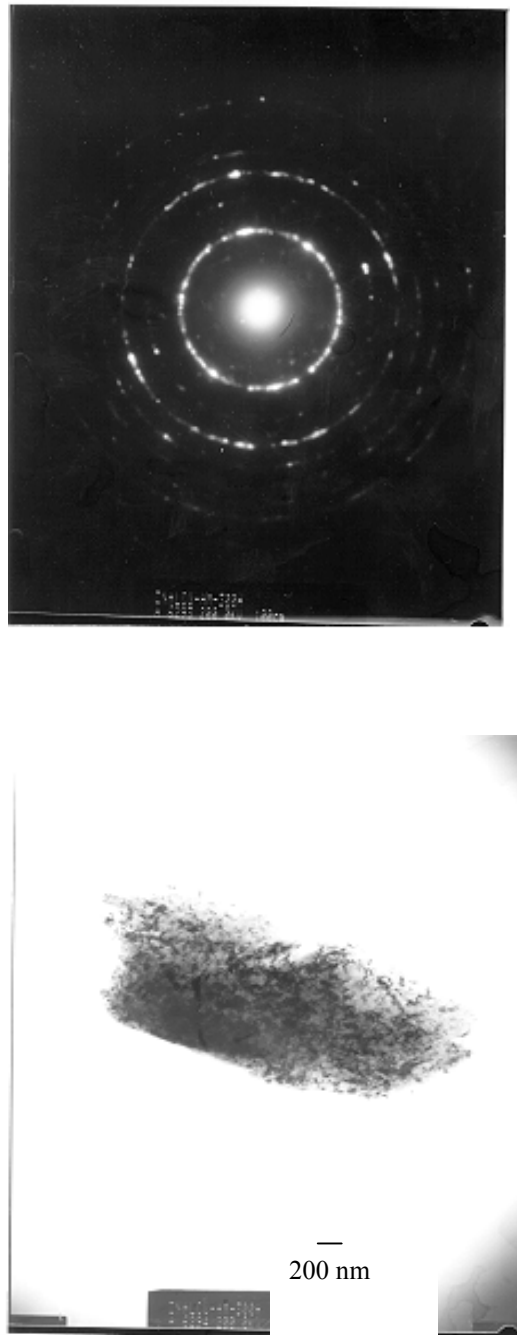


Figura 3.11. Patrón de difracción en campo claro del MET de la aleación Zn-22%Al-18%Cu, molida durante: 300 horas.

Se interpretó el patrón de difracción en campo claro (figura 3.12), obtenida de la aleación Zn-5%Al-11%Cu, la información recabada se encuentra resumida en la tabla 3.1.

Los resultados que arrojó la figura 3.12, indica la existencia de las fases  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , y al mismo tiempo permitió afirmar la ausencia de la fase  $\alpha^{[3]}$ . La ausencia de esta fase se atribuye por el bajo contenido de aluminio presente en la mezcla.

Además, en el patrón de difracción, se observan anillos concéntricos, característicos en materiales policristalinos.

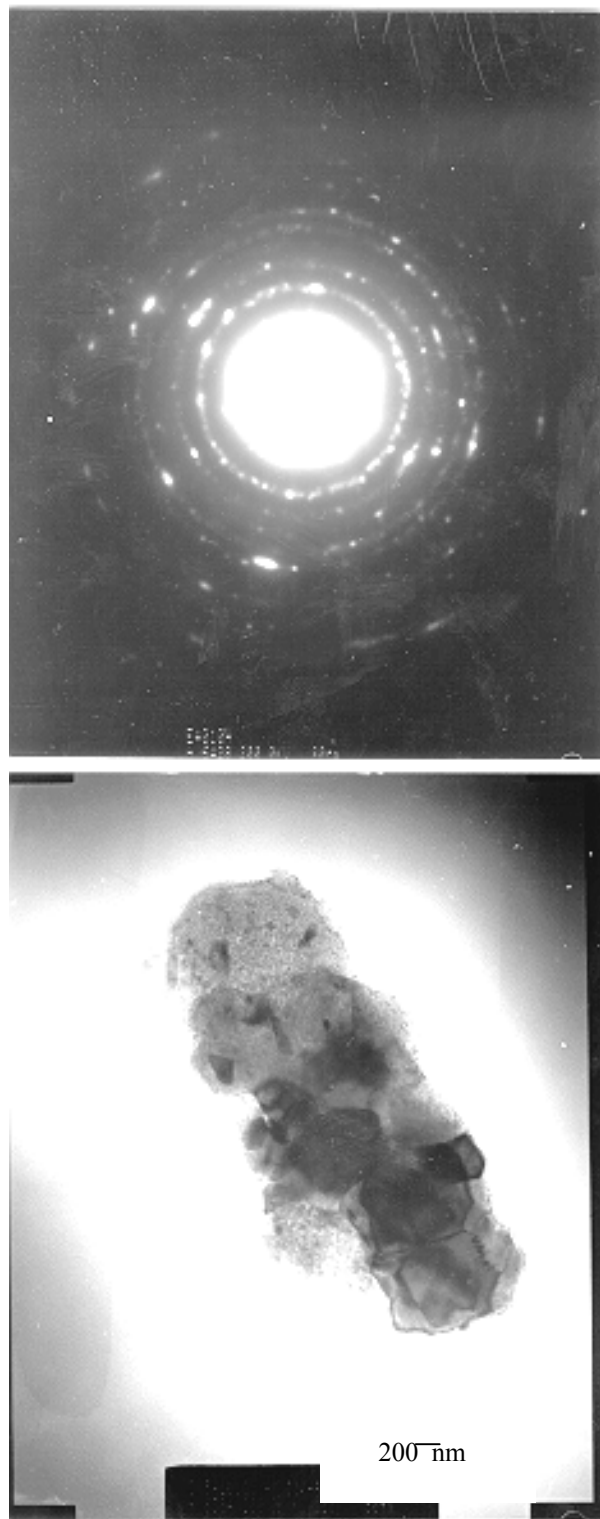


Figura 3.12. Patrón de difracción en campo claro del MET de la aleación Zn-5%Al-11%Cu, molida durante: 300 horas.

Tabla 3.1. Cálculo de radio y distancia interplanar de cada anillo.

Aleación	N <sub>0</sub> de anillo	r(cm)	d <sub>hkl</sub> (Å)	Índice Miller	Fase	Hrs de molienda
Placa	1	1.200	2.092	01 $\bar{1}$ 1	$\eta$	
A-6148	2	1.902	1.319	120	$\tau'$	300
Zn-27%Al-3%Cu	3	2.250	1.116	20 $\bar{2}$ 1	$\eta$	
Cte de cámara	4	3.000	0.837	324	$\alpha$	
$\approx 2.51 \text{ cm}\text{\AA}$						
Placa	1	1.200	2.092	0002	$\eta$	
A-6293	2	1.703	1.476	200	$\tau'$	
Zn-22%Al-18%Cu	3	2.150	1.167	222	$\alpha$	
Cte de cámara	4	2.450	1.024	400	$\alpha$	300
$\approx 2.51 \text{ cm}\text{\AA}$	5	2.700	0.929	310	$\tau'$	
	6	3.200	0.784	312	$\tau'$	
<hr/>						
Placa	1	0.900	2.231	01 $\bar{1}$ 3	$\varepsilon$	
A-6428	2	1.305	1.587	01 $\bar{1}$ 2	$\varepsilon$	
Zn-5%Al-11%Cu	3	1.605	1.251	0004	$\eta$	300
Cte de cámara	4	1.900	1.057	02 $\bar{2}$ 1	$\eta$	
$\approx 2.008 \text{ cm}\text{\AA}$	5	2.050	0.979	220	$\tau'$	
	6	2.300	0.873	12 $\bar{3}$ 0	$\eta$	



La figura 3.13a, presenta el patrón de difracción en campo claro, consiste básicamente de un arreglo de puntos (reflexiones), donde generalmente el punto central es el haz transmitido, (000), y los demás son los haces difractados. Cada punto de difracción representa un plano atómico, por lo tanto, la relación entre los haces difractados con el haz transmitido dan información a cerca de la distancia interplanar,  $d_{hkl}$ , y la estructura atómica de las fases presentes. Por tal motivo se determinó la distancia interplanar para los haces difractados más cercanos, así como la estructura de la mezcla Zn-5%Al-11%Cu. El resultado de esta determinación se encuentra resumida en la tabla 3.2.

También se determino el eje de zona.

$$B = [001]_{\tau'}$$

Tabla 3.2. Cálculo de radio, distancia interplanar y el parámetro reticular de la figura 3.13a.

Radio	Distancia interplanar	Parámetro reticular	Ángulo		Índice de Miller
			$\theta^{\circ}$ cal	$\theta^{\circ}$ med	
R(cm)	$d_{hkl\text{cal}(\text{Å})}$	$a_{\text{cal}(\text{Å})}$			hkl
0.55	4.564	5.27	$60^{\circ}$	$60^{\circ}$	100
0.95	2.642	5.27	$60^{\circ}$	$60^{\circ}$	110
0.55	4.564	5.27	$60^{\circ}$	$60^{\circ}$	100

$$\lambda = 0.0251 \text{ \AA} \text{ para } 200 \text{ kV}; \quad L = 100 \text{ cm.}$$

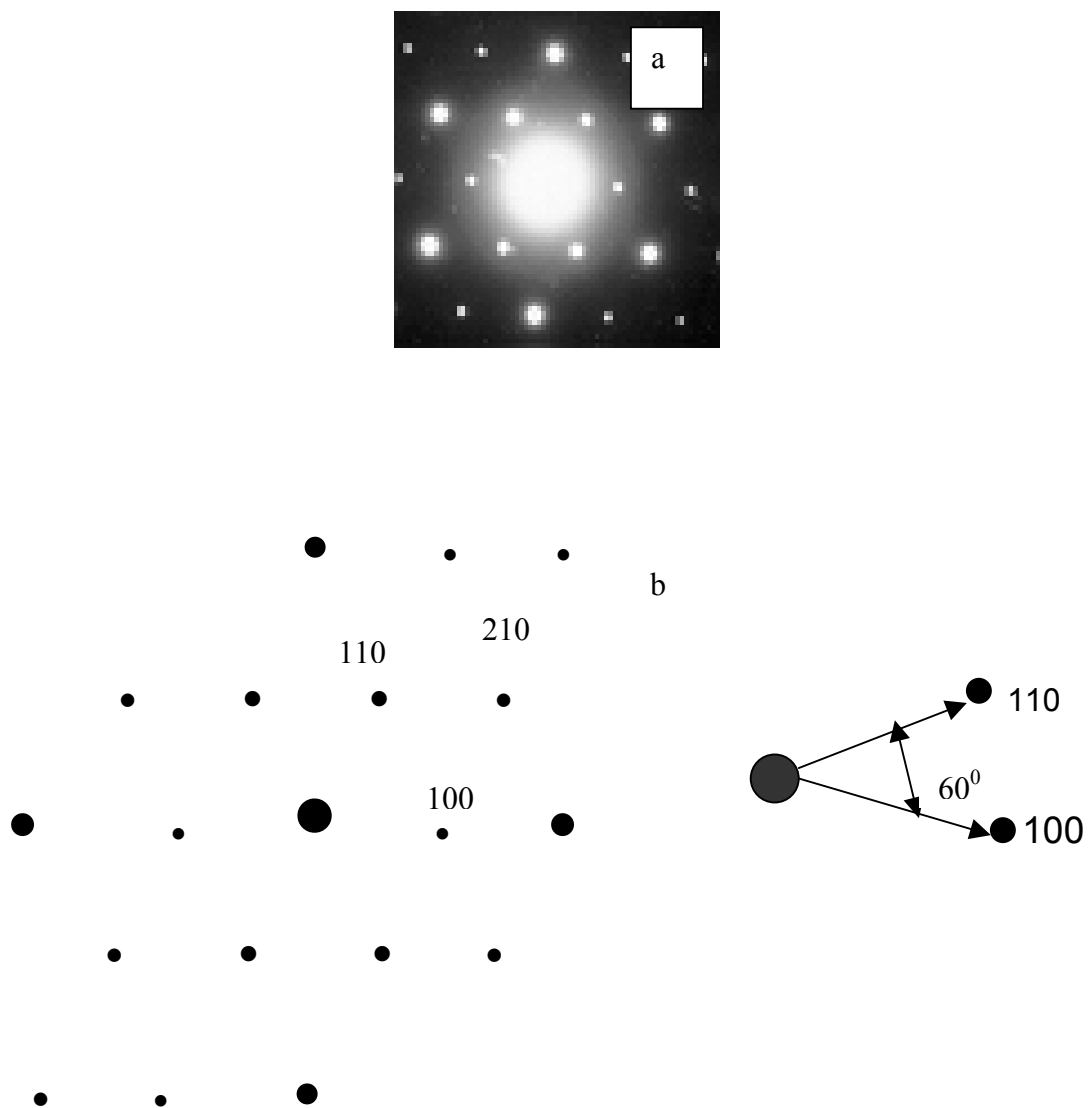


Figura 3.13 a) Patrón de difracción en campo claro de aleación Zn-5%Al-11%Cu, molida durante: 300 horas, y 3.13 b) Indexación de acuerdo a la reflexión de la celda romboédral.

### 3.4. MEDICIÓN DEL TAMAÑO Y ESFUERZO INTERNO DE LAS PARTÍCULAS DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X .

Con el objeto de conocer más a cerca de las propiedades de los sistemas Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu, se midió el tamaño y el esfuerzo interno de las partículas, esta medición se realizó usando las formulas de Scherrer y de Bragg, aplicados a los planos (0002, 111, 1010, 1011, 433, 1012), respectivamente. Las figuras 3.14 a, 3.15 a y 3.15 a, muestran los tamaños de las partículas obtenidas por medio de la ecuación de Scherrer. En estas figuras se pueden observar que el tamaño de las partículas disminuyen de 20  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  y de 75  $\mu\text{m}$ , para polvos de cinc, aluminio y de cobre de alta pureza, sin molienda, a valores cercanos a 200 y 325 ( $\text{\AA}$ ) para tiempos de molienda de 50 hasta 300 (hrs). El error de cálculo asociados fue de +/- 0.20 ( $\text{\AA}$ ). También, disminuye la energía, esto se justifica, por que disminuye la energía de deformación de las partículas a mayores tiempos de molienda. Esto a su vez, tiene relación con el mayor aumento en la densidad de dislocaciones. La constancia en el tamaño de las partículas entre los tiempos 50 y 300 (hrs), se justifica por alcanzar una saturación en la densidad de dislocación de las partículas. De la misma forma, aumenta el esfuerzo interno de las mismas (figuras 3.14b, 3.15b y 3.16b).

Por lo que resultaron estas mediciones interesantes, además, muy pocas teorías y experimentos<sup>[22,23]</sup> obtienen tamaño de partículas del orden de  $\text{\AA}$ ngstrom.

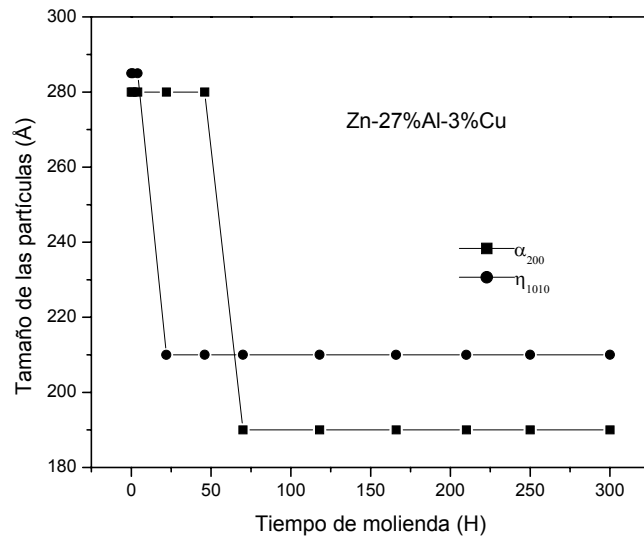


Figura 3.14 a. Presenta la variación del tamaño de las partículas como una función del tiempo de molienda.

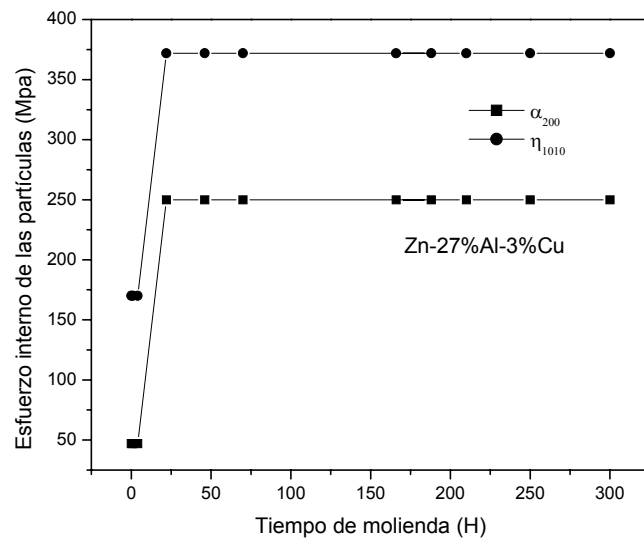


Figura 3.14 b. Presenta la variación del esfuerzo interno de las partículas como una función del tiempo de molienda.

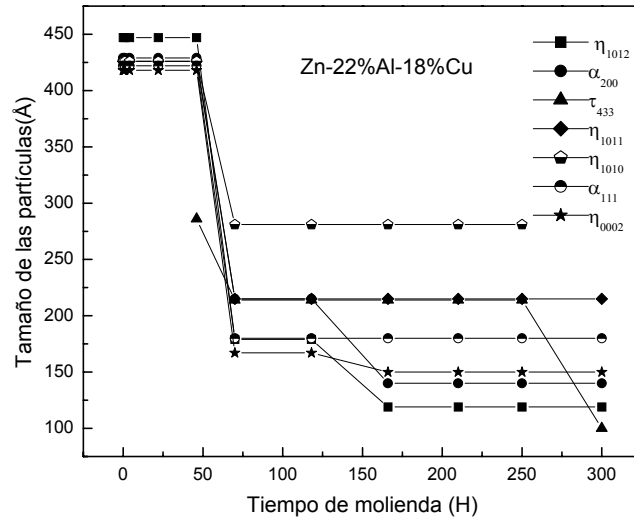


Figura 3.15 a. Presenta la variación del tamaño de las partículas como una función del tiempo de molienda.

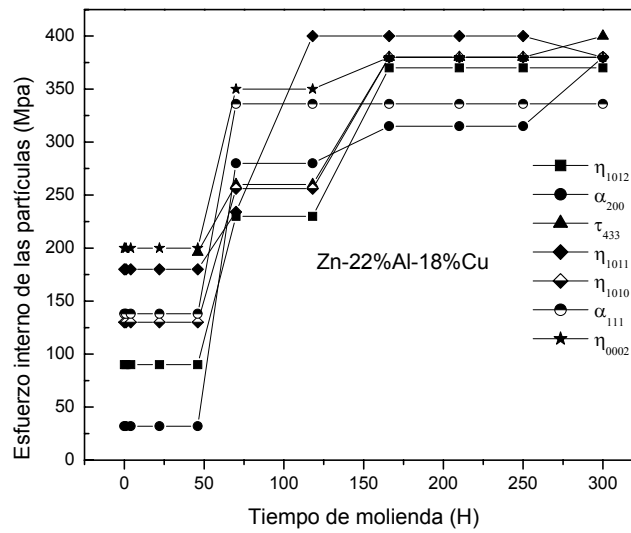


Figura 3.15 b. Presenta la variación del esfuerzo interno de las partículas como una función del tiempo de molienda.

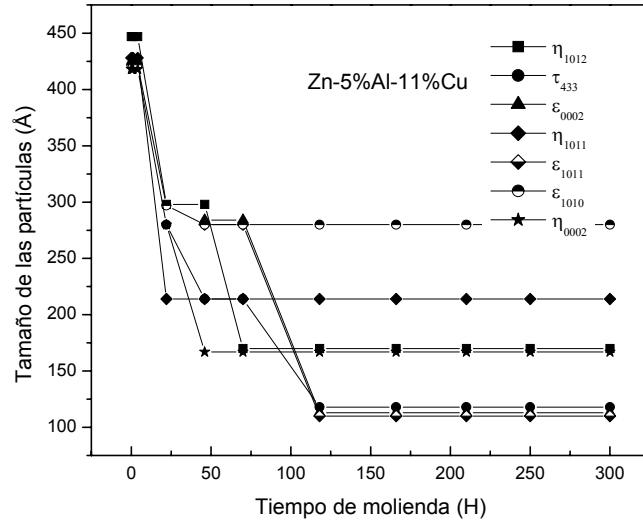


Figura 3.16 a. Presenta la variación del tamaño de las partículas como una función del tiempo de molienda.

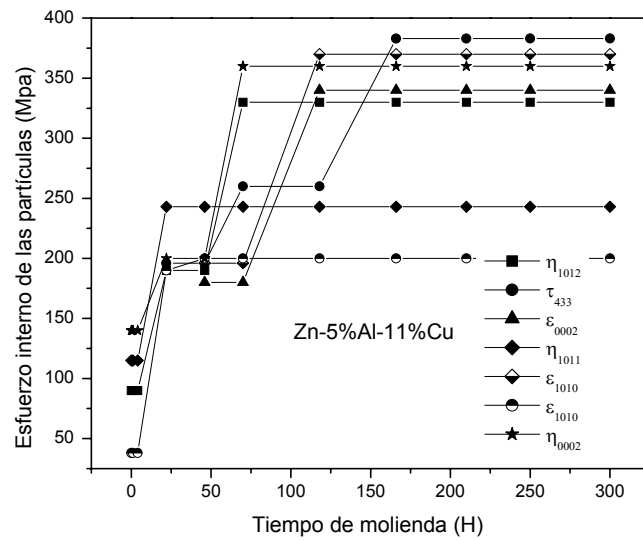


Figura 3.16 b. Presenta la variación del esfuerzo interno de las partículas como una función del tiempo de molienda.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. METAESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE LAS FASES FORMADAS.

Las caracterizaciones por difractómetro de rayos X y microscopio electrónico de transmisión de las aleaciones Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu. Se obtuvieron las fases:  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , mediante estas se procedió a comparar con las fases que presenta el diagrama de equilibrio a 200 °C.

- Comparación de las fases obtenidas por aleado mecánico  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , y las fases que presenta el diagrama de equilibrio (figura 4.1).
- Metaestabilidad termodinámica de las fases y el tamaño de partículas obtenidas por aleado mecánico.

En el diagrama (figura 4.1), se observan las siguientes fases  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y estas coinciden con las fases obtenidas por aleado mecánico.

La tabla 4.1. presenta la comparación de las fases obtenidas por aleado mecánico, y las fases de diagrama de equilibrio<sup>[17]</sup>.

SISTEMAS	FASES DE NO EQUILIBRIO DE LA ALEACIÓN MECÁNICA	FASES DE EQUILIBRIO
A=Zn-27%Al-3%Cu	$\alpha$ , $\eta$ , $\tau'$	$\alpha$ , $\eta$ , $\tau'$
B=Zn-22%Al-18%Cu	$\alpha$ , $\eta$ , $\tau'$	$\alpha$ , $\eta$ , $\tau'$
C=Zn-5%Al-11%Cu	$\varepsilon$ , $\eta$ , $\tau'$	$\varepsilon$ , $\eta$ , $\tau'$

La metaestabilidad de las fases  $\gamma$  y el tamaño de las partículas obtenidas por aleado mecánico, fueron posibles, debido que la energía interna ( $\Delta E$ ) de las aleaciones Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu, se incrementó por la deformación originada por la molienda mecánica. Este incremento de la energía interna provocó de alguna forma desorden ( $\Delta S$ ) sobre las partículas de las aleaciones. En base a este razonamiento las fases como:  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$ , resultaron termodinámicamente metaestables<sup>[27]</sup>.

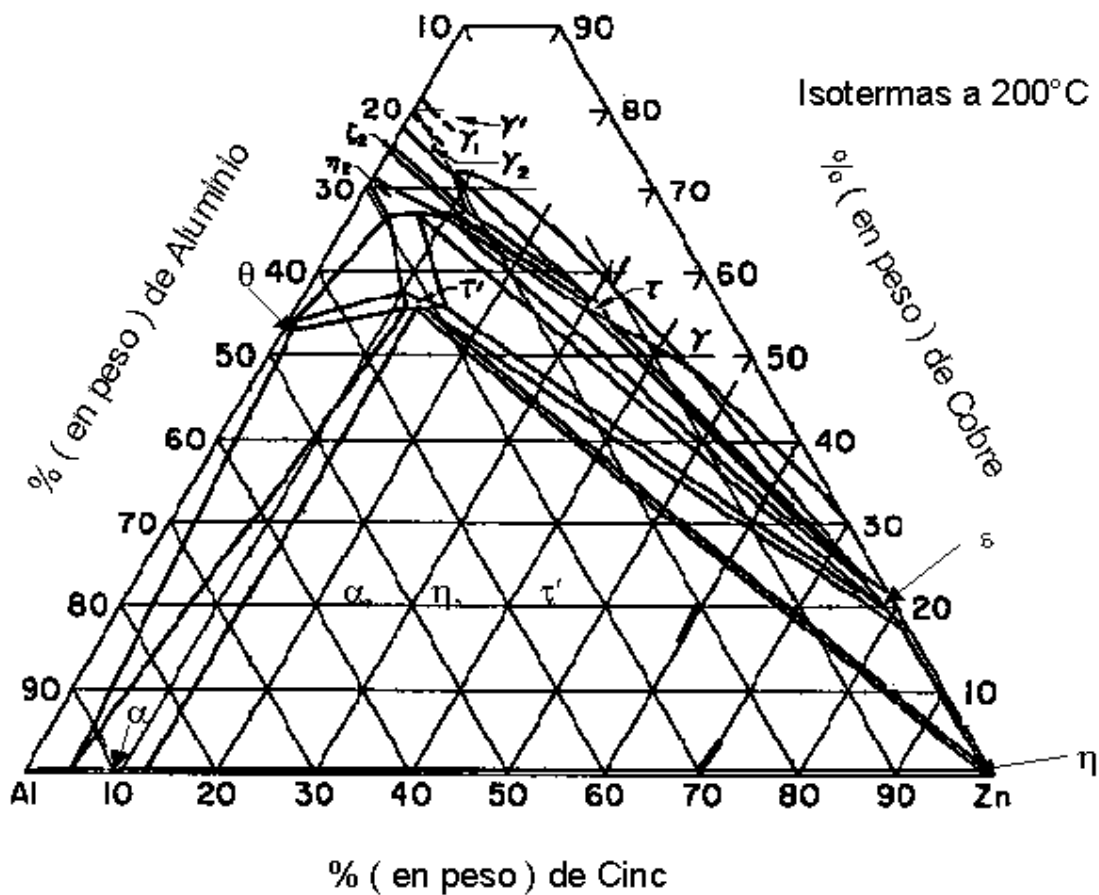


Figura 4.1. Diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al-Cu a 200 °C<sup>[17]</sup>.



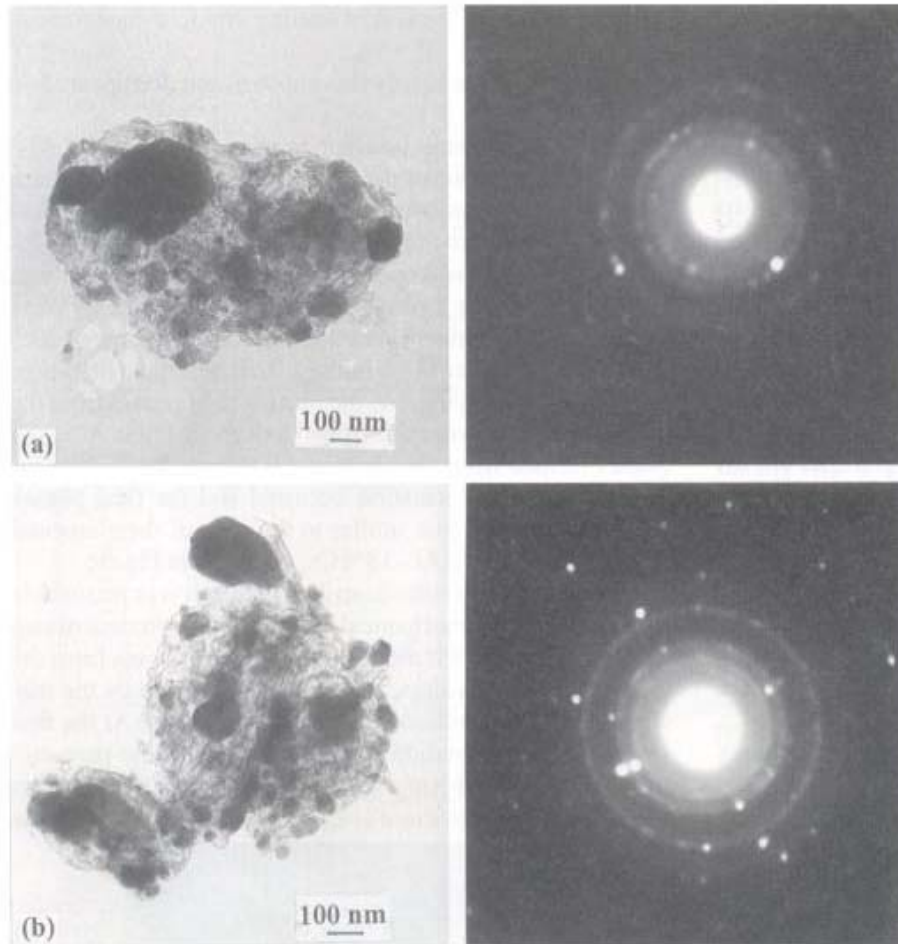


Figura 4.2. Patrón de difracción en campo claro del MET, de las aleaciones a) Zn-22%Al-18%Cu y b) Zn-5%Al-11%Cu, molidas durante 300 horas.

#### 4.2. EXTENSIÓN DE SOLUBILIDAD.

El aleado mecánico tiene como característica de producir fases en estado de no equilibrio, es decir fases metaestables tales como:  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  tal es el caso de las aleaciones Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu después de 46, 22 y 4 horas de molienda mecánica. Estas fases son las que aparecen en el diagrama de equilibrio Zn-Al-Cu, dependiendo de la composición. Sin embargo, se puede suponer que no son iguales a las fases de equilibrio en cuanto a su composición química y morfología, ya que la técnica de aleado mecánico tiene la característica de producir fases fuera de equilibrio, por ésta razón las fases son metaestables, sobresaturadas y de forma equiaxial con un tamaño de nanómetro<sup>[3]</sup>. De acuerdo, al diagrama de equilibrio de la figura 4.1, la fase  $\eta$  se encuentra en mayor proporción por lo que se consideran que son aleaciones ricas en cinc. Además, se observaron dos casos interesantes; primero la distancia interplanar disminuye relativamente a medida que avanza el tiempo de molienda y vuelve a crecer, esto indica que se formaron precipitados. En base a la gráfica se observa valor constante de 2.437 Å de la distancia interplanar presentada en la figura 4.3 y corresponde a la fase  $\eta_{0002}$  de la aleación Zn-22%Al-2%Cu producida por fusión y vaciado con un subsiguiente recocido (enfriado en el horno) a 633 K por siete días, así como la correspondiente a esta aleación recocida y enfriada al horno y un subsiguiente envejecido a 473 K por 400 ks<sup>[28]</sup>.

El valor (2.437 Å) indica la máxima saturación de la fase  $\eta_{0002}$  que se obtiene en esta aleación. Por otra parte, el segundo valor ( 2.465 Å) nos indica la fase  $\eta_{0002}$  en equilibrio ya que el envejecimiento causa la precipitación de otras fases disminuyendo la sobresaturación.

Comparando estos valores de la distancia interplanar, se observa que la sobresaturación de la fase  $\eta_{0002}$  de cinc y cobre obtenida durante la molienda no alcanzan la sobresaturación máxima obtenida por recocido.

Ver las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 muestran la variación de la distancia interplanar, (d), correspondiente al plano (0002) de la fase  $\eta$  (rica en Zn) para las tres aleaciones Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu, respectivamente.

Asimismo, la fase  $\eta$  no pierde totalmente su saturación y no llegan al valor de equilibrio para las tres aleaciones. También se observa diferencia con el valor de equilibrio es mayor para la aleación con mayor contenido de cobre, aunque el grado de saturación alcanzado es ligeramente mayor.

Esto permite concluir que las fases,  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  obtenidas por aleado mecánico no corresponden a las fases  $\alpha$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  que indica el diagrama de equilibrio. Cabe aclarar que esto se obtuvo solo por el análisis de la fase  $\eta_{0002}$  ya que la variación del parámetro reticular de la fase  $\alpha$  no mostró una tendencia definida con el tiempo de molienda y aquella correspondiente a la fase  $\tau'$  no es confiable porque es la que se encuentra en menor proporción y sus resultados no son representativos.

Lo relevante es que el proceso de aleado mecánico permite obtener fases metaestables sobresaturadas<sup>[18]</sup>, sin embargo, no fue posible obtener una sobresaturación mayor de la fase  $\eta_{0002}$  que aquella obtenida por un proceso de equilibrio como lo es el recocido.

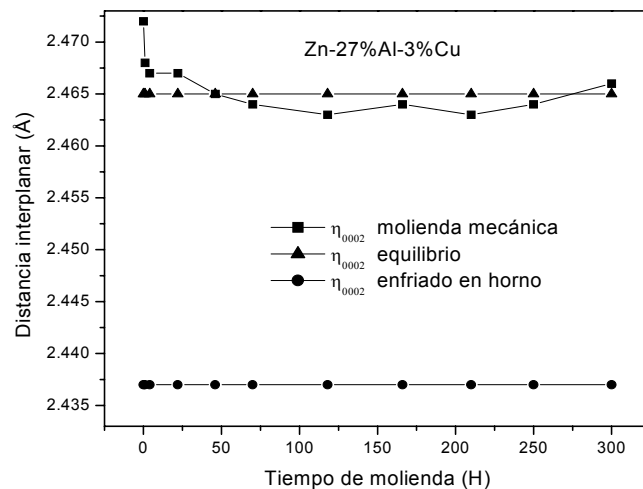


Figura 4.3. Presenta la variación de la distancia interplanar de la fase  $\eta_{0002}$  como una función del tiempo de molienda.

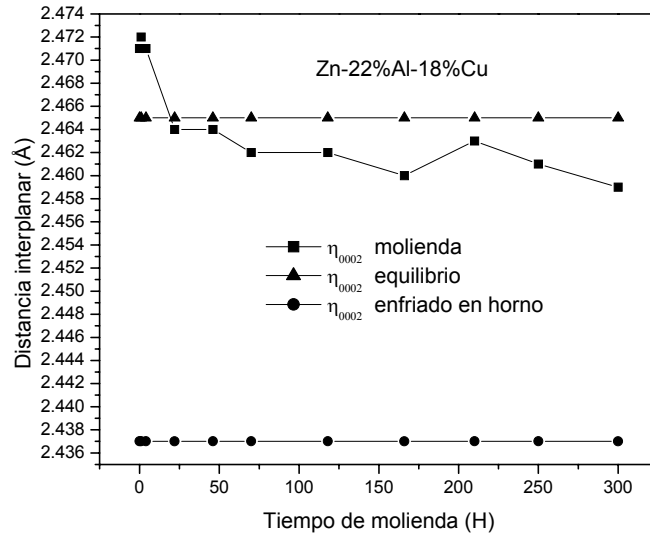


Figura 4.4. Presenta la variación de la distancia interplanar de la fase  $\eta_{0002}$  como una función del tiempo de molienda.

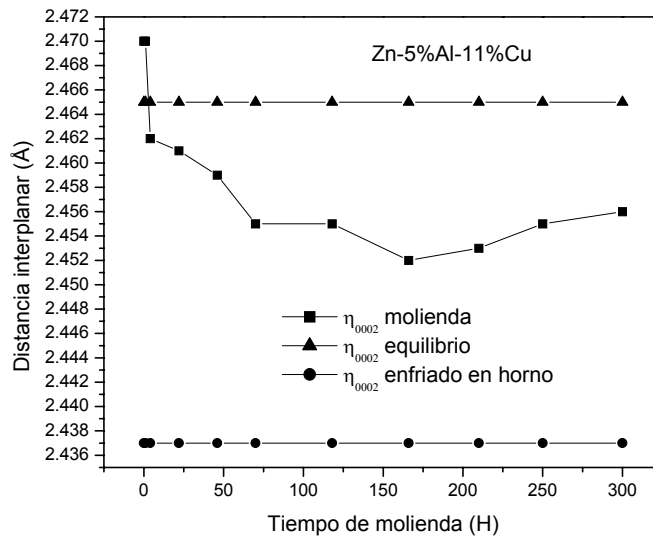


Figura 4.5. Presenta la variación de la distancia interplanar de la fase  $\eta_{0002}$  como una función del tiempo de molienda.

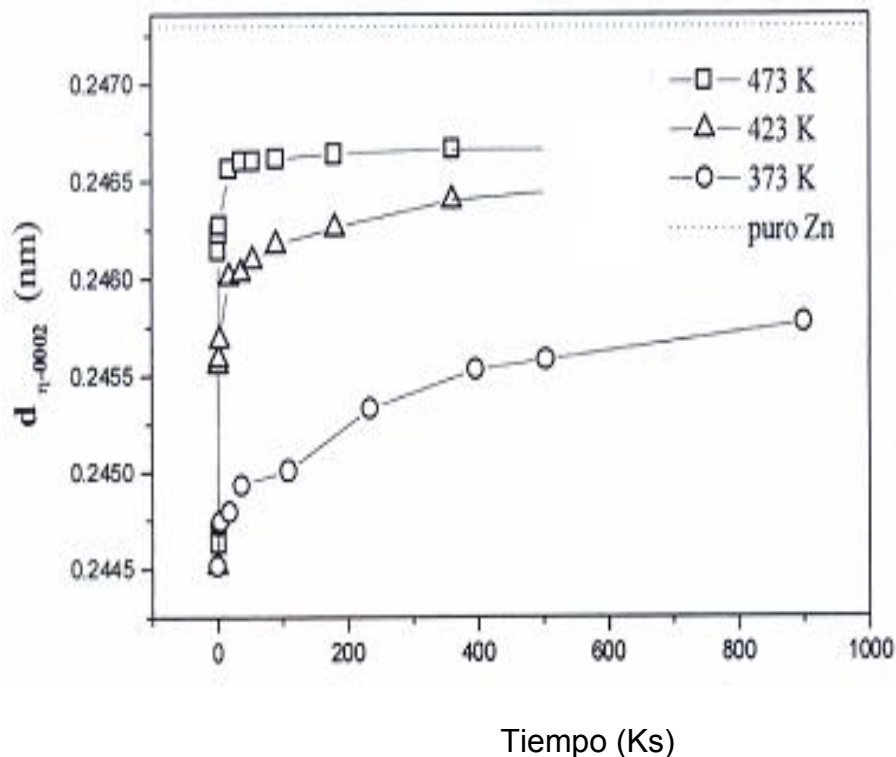


Figura 4.6. Presenta la distancia interplanar de la fase ( $\eta_{0002}$ ) durante el envejecido a 100, 150 y 200 $^{\circ}$ C<sup>[28]</sup>.

El error de incertidumbre que representa a cada distancia interplanar de las figuras 4.3 a 4.5 son del orden  $\pm 0.01$  Ångstrom, por esta razón no fue necesario indicarlo con barra de incertidumbre en cada curva de las graficas.

#### 4.3. TRANSFORMACIÓN DE FASE.

La figura 4.7 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a la aleación Zn-22%Al-2%Cu recocida y subsecuentemente envejecida a 473 K por diferentes tiempos. Además, se sabe que la transformación de la fase  $\tau'$  se forma cuando reacciona la fase  $\alpha$  y la fase  $\varepsilon$  dando lugar la formación de las cuatro fases;  $\alpha + \varepsilon \rightarrow \eta + \tau'$ .

En la figura 3.2 y 3.3, se observa la formación de la fase tau  $\tau'$  esto indica que la fase  $\varepsilon$  y la fase  $\alpha$  reaccionaron.

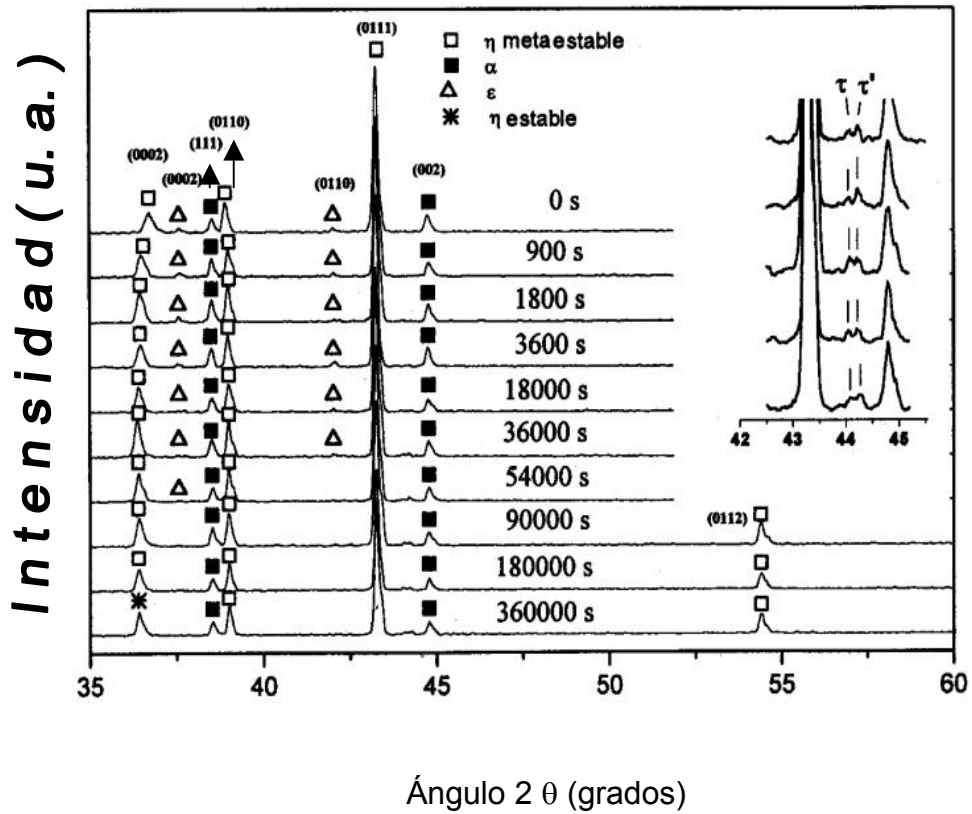


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X para la aleación Zn-22%Al-2%Cu enfriada en el horno y envejecida a 473 K por diferentes tiempo

La tabla 4.2 muestra el tiempo aproximado de inicio de la reacción  $\alpha + \varepsilon \rightarrow \eta + \tau'$  para el proceso de envejecido y también para las tres aleaciones desarrolladas en este trabajo de tesis.

Tabla 4.2. Tiempo de inicio de la reacción  $\alpha + \varepsilon \rightarrow \eta + \tau'$ .

Aleación	Proceso	tiempo ( horas)
Zn-22%Al-2%Cu	Envejecido	10
Zn-27%Al-3%Cu	AM	46
Zn-22%Al-18%Cu	AM	22
Zn-5%Al-11%Cu	AM	4

Se observó que el proceso de envejecimiento térmico causó que la reacción  $\alpha + \varepsilon \rightarrow \eta + \tau'$ , iniciara más rápidamente en la aleación Zn-22%Al-2%Cu, en comparación con el tiempo de inicio para las aleaciones Zn-27%Al-3%Cu, Zn-22%Al-18%Cu, pero no para la aleación Zn-5%Al-11%Cu obtenidas por aleado mecánico. Sin embargo, la cinética fue más rápida para las aleaciones con más contenido de cobre que la correspondiente a la primera aleación. Por lo que se puede decir que la mayor sobresaturación de cobre de las aleaciones Zn-22%Al-18%Cu y Zn-5%Al-11%Cu causó rápida formación de la fase  $\tau'$  la temperatura de molienda de los polvos no es mayor de 200 °C, según la literatura<sup>[28]</sup>.

#### 4.4. MICROESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES ALEADAS MECÁNICAMENTE.

El aleado mecánico permitió la formación de las fases:  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$  y  $\tau'$  en un estado metaestable. La morfología de estas fases está de acuerdo con los resultados del MET, figuras 3.10, 3.11 y 3.12, es equiaxial y de tamaño de Angstroms. La figura 4.8 muestra la morfología de las fases de equilibrio de la aleación Zn-22%Al-2%Cu envejecida. La fase  $\eta$  se encuentra en forma laminar acompañada de la fase  $\alpha$  y con el tamaño en el rango de micras. Por otro lado, la fase  $\tau'$  tiene una morfología irregular y es acompañada por la fase  $\eta$  en forma elipsoidal y también con tamaño de micras.

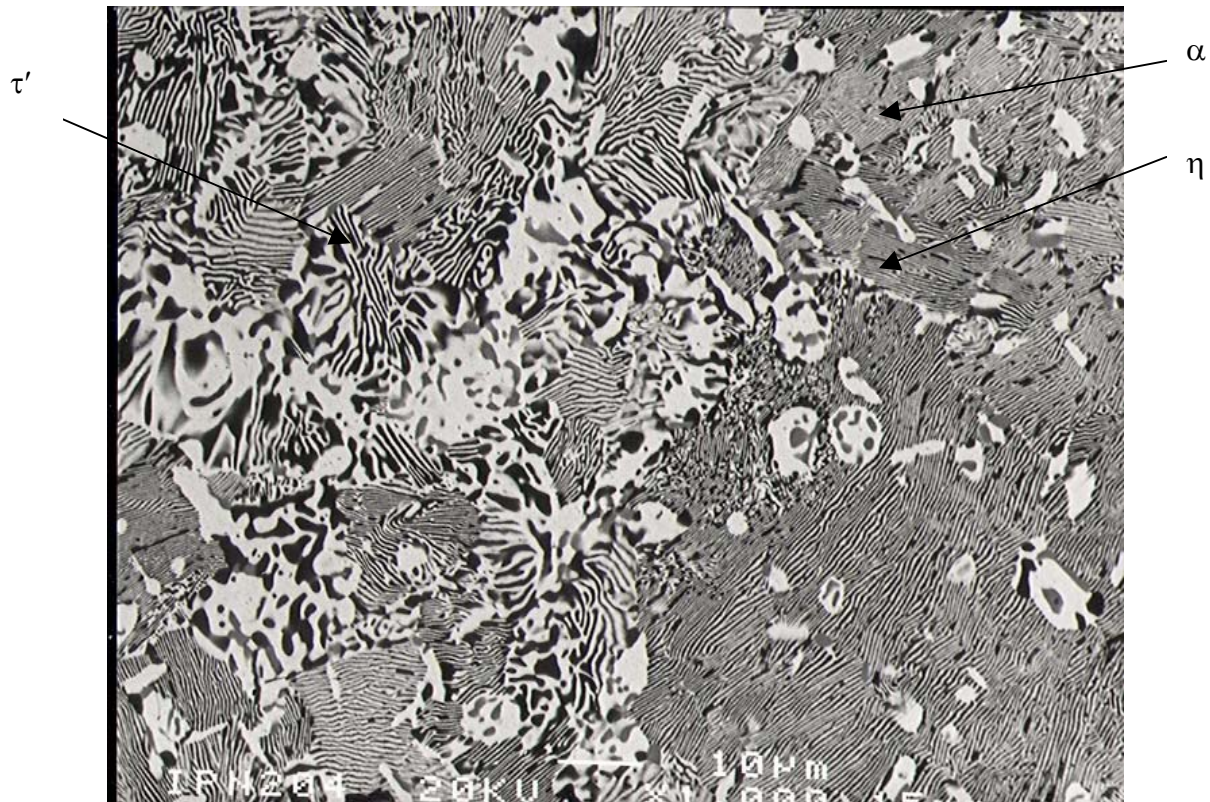


Figura 4.8. Micrografía del MEB para la aleación Zn-22%Al-2%Cu después de recocida y envejecida a 473 K por 600 kS.

De acuerdo, a las figuras 3.5, 3.7 y 3.9 es evidente que la morfología de las fases obtenidas por aleado mecánico fueron metaestables ya que no corresponde con la figura (4.8).

#### 4.5. LAS INVESTIGACIONES DESARROLLADAS POR JAN Y KOCH<sup>[29]</sup>.

Señalaron que el flujo mecánico del hierro se incrementa conforme disminuye el tamaño del grano, para precisar este señalamiento utilizaron la expresión de Hall-Petch;  $\sigma = \sigma_0 + k / d^{1/2}$ . (5)

Donde  $\sigma_0$  y  $k$  son constantes del material y  $d$  representa el tamaño de grano.



Debido a esta apreciación, los resultados de esta investigación de tesis confirman dicho señalamiento ver figuras 3.14a,b- 3.16a,b.

#### 4.6. MEDICIÓN DEL TAMAÑO Y EL ESFUERZO INTERNO DE LAS PARTÍCULAS DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Hasta ahora los datos experimentales reportados en la literatura de tamaño de partículas, se refieren solamente del orden de 50 a 100 nanómetros, y no han sido suficientes, pues hacen faltas estudios que permitan confirmar algunas de las teorías propuestas relacionado con el tamaño de partículas. Hasta donde se sabe, no existe evidencia del tamaño de partículas finas dentro del sistema Zn-Al-Cu.

Además, el análisis por rayos X pone en evidencia el ensanchamiento de los picos de difracción (0002, 111,1010, 1011, 433, y 1012). También, puede ser explicado por la reducción del tamaño de partículas, por los defectos como las dislocaciones, y el esfuerzo interno de las partículas durante el aleado mecánico. En este sentido este trabajo contribuye por primera vez con estos tamaños de las partículas que van de 10 a 45 nanómetros y el esfuerzo interno fue del orden de 350-430 Mpa, trabajos reportados 380-410 Mpa<sup>[4]</sup> y para el acero de bajo carbono SAE 1010 462 Mpa.

Para poner estos resultados en el contexto general de la evidencia encontrada, se consideró la teoría<sup>[22,23]</sup> de manera tal que, la revisión de las teorías existentes, en función del tamaño de las partículas varía de 50 a 100 nanómetros.

Con lo anterior, se puede considerar ciertas similitudes entre los valores descritos<sup>[22,23]</sup> y los resultados obtenidos de las aleaciones fabricadas en este trabajo de tesis.

## 5. CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos por aleado mecánico fueron “los tipos de fases,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y los tamaños de las partículas de 200 a 100 Å” de las aleaciones A=Zn-22%Al-3%Cu; B=Zn-22%Al-18%Cu y C=Zn-5%Al-11%Cu, se atribuyen principalmente, a los porcentajes utilizados de cada elemento y los tiempos de molienda. Estas variables desempeñaron un papel determinante. Por lo tanto, se concluye:

1. Para la evidencia de la fase  $\varepsilon$  ó  $\tau'$  nos conduce a:
  - a) que el contenido de aluminio y cobre en las aleaciones A y B, deberán de existir una diferencia aproximada de un +/- 10 % (en peso) de Al y Cu,
  - b) se desarrollaron la sobresaturación de la fase matriz eta ( $\eta$ ),
  - c) se desarrollaron la precipitación, y
  - d) que consecuentemente se obtuvo la fase tau ( $\tau'$ ).
2. Se obtuvieron las fases épsilon y tau, de la aleación C, bajo las siguientes condiciones:
  - a) la sobresaturación de la fase matriz eta, fue más evidente a temprana etapa de molienda,
  - b) el contenido de aluminio en la aleación C, favoreció la sobresaturación de la fase matriz eta, y
  - c) se desarrolló la precipitación en la fase matriz, enseguida se formaron las fases, intermetálicas  $\varepsilon$  y  $\tau'$ .
3. La presencia del tamaño de las partículas, indica que:

afecta directamente, la resistencia mecánica del material;  
es decir, conforme disminuye el tamaño, la resistencia mecánica aumenta.  
Asimismo los defectos de las partículas aumentaron; debido a la acción de las bolas unas con otras.
4. La resistencia mecánica, que presentaron estas aleaciones A, B y C; nos conduce que:
  - a) el cobre y el aluminio se disuelven en la estructura matriz eta, y
  - b) la acción del cobre fue mejorar la propiedad mecánica de cada sistema de las aleaciones.

El propósito de este trabajo ha sido contribuir mediante “los tipos de fases,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$ ,  $\eta$ ,  $\tau'$  y el tamaño de las partículas a la investigación sistemática. Se sabe que el tamaño de las partículas relaciona directamente la resistencia mecánica de cualquier material.

#### 5.1 RECOMENDACIONES.

Es evidente que este proyecto representa apenas el primer paso sobre este campo, además, todo lo realizado tiene un hecho cualitativo, sin embargo, se debe continuar en la búsqueda de mejorar nuevos materiales.

Lo anterior ha sido cubierto satisfactoriamente, sin embargo, existen puntos de interés, sobre todo en lo que se refiere al estudio de pruebas mecánicas, así como el sinterizado, esto se convierte en recomendaciones en cuanto a la mejora de los materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Y. H. Zhu H y E. Orozco., *Effects of Tensile Stress on Microstructural Change of Eutectoid ZnAl Alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A. 26<sup>a</sup>, pp 2611-2615, (1995).
2. Y. H. Zhu, *Tensile Stress Induced Microstructural Change and Phase Transformations in Extruded Zn-Al Alloy*, Journal of Materials Science Letters, Pp 1888-1889, (1996).
3. José G Cabañas Moreno, *Desarrollo del proceso de Aleación Transformación Mecánica*. Journal of *Materials Research*, Pp 14-19, vol. 28 (1995).
4. Gabriel Torres Villaseñor y Jesús Negrete., El ZINALCO "Nuevo Material Nuevas Tecnologías". Pp 3-14 (1992).
5. Y. H. Zhu, J. Torres, J. L. Reyes, L. Baños and J.A. Juárez. I. *Rapidly Quenched and Metastable Materials*. Materials Science and Engineering. Pp 33-36, (1998).
6. Bloor D. Brook R. J. Fleming. MC., Mahajan S. editor. *The encyclopedia of advanced of materials*. Oxford: Pergamon Press. (1994).
7. Suryanarayana C., editor. *Non-equilibrium Processing of materials*. Mechanical Alloying and Milling Oxford: Pergamon Press. Vol. 1, pp 438, (1999).
8. Liebermann H. H., Editor. *Rapidly solidified alloys: Processes. Structure, properties.aplications*. New York NY. Marcel Dekker. Vol. 41 (2), Pp 334-347(1993).
9. Metals Handbook, ASM, Vol 9. Pp 646-651 y 700-720 (1989),
10. M. Aikin y T. H. Courtney. *The Kineties of Composite Particle Formation uring Mechanical Alloying*, Metallurgical Transactions A, 24", Pp 647-657 (1993).
11. J. S. Jang y C. C. Koch, *Amorphization and Disorderin of the Ni<sub>3</sub>Al Ordered Intermetallic by Mechanical Milling*, Journal Materials Research, Vol 5, Pp 498-510 (1990).
12. H. Gliester., *Materials with Ultrafine Microstructure, Respective and Perspective, Nanostructure Materials*, Vol. Pp 2, 1-9, (1992).

13. Turnbull D., *Properties of Electrodeposited of metals and alloys* Metall Trans 12A, vol. 12, Pp 695-708 (1981).
14. Shingu PH. In: Henein H. Oki T., editors. *Processing materials for properties*. Amorphous Ni-50at% Mo alloys powder, Warrendale. PA: TMS. Pp 1275-280 (1993).
15. Froes F.H., Suryanarayana C., Russel K., Li C-G., *Processing and properties Of mechanical alloying. Mater Sci and Enginnering. A192/193*, Pp 612-613 (1995).
16. R. C. Sharma y J. W. Martín, *Metallography of  $\epsilon$ -Phase Precipitation in dilute Zinc-Copper alloys*, Metallography, 14, Pp 99-106 (1981).
17. Metals Handbook. ASM. Vol. 8, Pp 488-496, 104-122 y 56-72.(1990).
18. F. Porter, *Zinc Handbook*, Ed. EKKER, Pp 36-58, 551-570, (1991).
19. Y. H. Zhu, *Phase Transformations of Eutectoid ZnAl Alloys*, Recent Advances in Science Technology and Applications of ZnAl Alloys, Editado por G. Torres Villaseñor, Y.H.Zhu y C. Piña. México, Pp 77-87, (1994).
20. P. Rachev, L. Terziev, J. Lecomte-Beckers y J. Wegria, *Electrón Microscopical Investigations of Hexagonal Phase Precipitation in Zn-12WT%al-1wt%Cu and Zn-27wt%Al-2wt%Cu Alloys*, Acta Metall. Mater, Vol 39, Pp 2177-2182 (1991).
21. Y. H. Zhu *Decomposition Reaction in a Quench-aged Eutectoid Zn-Al Base Alloy AlZn75C u3Si2*, Chin.J.Met.Sci. Technol., Pp125-131, Vol. 6, (1990).
22. Tae Kwon Ha, Jung Rak Son, Won Beon Lee, Chan Gyung Park, *Superplastic deformation of a fine- grained Zn-0.3%Alalloy a room temperature*, Materials Science and Engineering A 307, Pp 98-106, (2001).
23. X. Zhang, H.Wang, M. Kassem, J. Narayan, CC. Kach, *Preparation of bulk ultra-fine-grained and nanostructured Zn, Al and their alloys by in situ consolidation of powders during mechanical attrition*, Scrita Materialia 46, Pp 661-665, (2002).
24. Y. H. Zhu, *Microestructural Changes in Welded Zn-Al Alloy*, Journal Materials Research, 11, Pp 593-598 (1996).

25. Y. H. Zhu, B. Yan and W, *Agein Characteristics of Chilled as Cast Zn-Al Alloy (ZA27)*, 25 e' Conference Annauelle des Metallurgies, Toronto, Ontario, Canada, Pp 1-11 (1986).
26. R. Ramlau y H. Loffler, *Electrón Microscopical Investigations on the Precipitation of Varius h.c.p. Phases in an Al-6.8% atZn Alloys*, Acta Metallurgica, Vol. 35, Pp 2005-2014, (1987).
27. H. J. Dorantes R, V. M. López Hirata., *Decomposition Process in a Zn-22%Al-2%Cu alloy*.
28. G. Torres., *Microestructura y Propiedades del zinalco*, Rev. Ciencia. Vol. 39, Pp 103-11(1988).
29. J. D. Verhoeven., *Fundamentals of Physical Metallurgy*, Ed. John Wiley and Sons, Canada, Pp. 341-343 (1987).
30. Y. H. .Zhu y F.E. Goodwin., *Influence of Rare Earth Elements Addition on Phase Transformation in the Zn-27%Al alloy*. Journal Materials Research, Vol. 8, Pp 3043-3049, (1993).
31. M. Hillert., *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis*, Ed. Cambridge University Press, New York, USA, Pp. 294-296 (1998).
32. J. Negrete, A. Torres y G. Torres Villaseñor., *Influencia de la Temperatura de Extrusión y el Tratamiento Térmico en las Propiedades del Zinalco*.
33. Y. H. Zhu y F. E. Goodwin., *Microstructures of Thermomechanical Alloy Treated Eutectoid ZnAl Alloy*, Journal Materials Research, Vol. 10, Pp 1927-1932, (1995).
34. W. M. Zemansky y R.H. Dtman., *Calor y Termodinámica*, Sexta E. De Mc Graw Hill España, (1990).
35. Y. H. Zhu y Murphy S., *Decomposition of Supersaturated Phase in a Quenched aged Zn-Al Base Alloy with Monotectoid Composition*, Chine. J. Met. Science. Technol., Vol. 3, Pp 261-269 (1987).
36. Y. H. Zhu y Murphy. A., *General Rule of Decomposition Reactions Superstructural ZnAl based Alloy.*, China Journal Metallurgical Science Technology, Vol. 2, Pp 105-116, (1996).

37. K. Lohberg., *The Changes of the Volumes of Zinc-Alumium-Copper Alloys Connected with the Transition Equilibrium  $\epsilon + \alpha \rightarrow \eta + \tau'$  at 268<sup>0</sup>C*, Vol. 74, Pp. 456-457 (1983).
38. J. Hallen, J. L. González, A. Mosqueda, J. García y E. Orozco., *Microstructure and Temperature Influence in Mechanical Properties of ZnAlCu Alloy*. Recent Advance in Science, Technology and Aplication of Zn-Al Alloys, Editado por Y. H. Zhu, G. Torres, C. Piña, (1994).
39. Y. H. Zhu y , E. Orozco y J. Torres., *Tensile Creep Deformation and Microestructural Change in Cast Zn-Al Alloy*, Materials Transations, JIM, Vol. 38, No. 6, Pp 521-525 (1987).
40. V. M. López Hirata, Y. H. Zhu, M. Saucedo Muñoz y F. Hernández., *Mechanical Alloying of Zn- rich Zn-Al-Cu Alloys*, Z. Metallk., Vol. 89, No. 3, Pp 230-232 (1998).
41. Y. H.Zhu, V. M. López Hirata y M. Saucedo Muñoz., *Milling Induced Microestructural Change in Furnace Cooled Eutectoid Zn-Al Alloy*, J. of Materals Processing Technology, Vol. 63, Pp 624-627 (1997).