

00582
28



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"ESTRUCTURA Y CINETICA DE LA
TRANSFORMACION DE BETA EN
LA ALEACION Zr-22Al"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS**

P R E S E N T A:

M. en C. ALBERTO RAMIRO SANDOVAL JIMENEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR



CIUDAD UNIVERSITARIA

2002

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

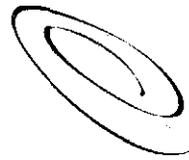


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



Amor

OF. CPCQ. 573/2002

ASUNTO: Dictamen del Comité Académico autorizando al alumno para presentar su examen de grado.

BIOL. FRANCISCO INCERA UGALDE
JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACION
DEL POSGRADO.
Presente.

Por este conducto y en nombre de la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y en función del acuerdo de apoyo entre la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química y el Programa, comunico a usted que hasta el semestre 97-2 el Consejo Interno de Posgrado y a partir del 98-1 el Comité Académico del Programa, conoció y aprobó todas y cada una de las Actas de Evaluación de Trabajo Académico de Doctorado del **M. en F. M. ALBERTO RAMIRO SANDOVAL JIMÉNEZ**, alumno del Doctorado en Ciencias Químicas, con número de cuenta 86806734, y que dichas Actas de Evaluación corresponden a lo indicado en el plan de estudios respectivo, aprobado por el H. Consejo Universitario, por lo que el mencionado alumno puede presentar su Examen de Grado.

Sin otro particular, agradezco su atención y le envío un cordial saludo.

Atentamente.

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Ciudad Universitaria, D.F., a 18 de junio del 2002.

LA SECRETARIA DE ASUNTOS DOCENTES DE LA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA F.Q.

Gloria Pérez Cendejas
DRA. GLORIA PÉREZ CENDEJAS

LA F. Q. DE MAESTRIA Y
DOCTORADO EN CIENCIAS
QUIMICAS
JUN. 19 2002

c.c.p. **Dr. Raymundo Cea Olivares.**- Coordinador del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

✓ **Sra. Patricia Vargas Valencia.**- Jefe del Departamento de Control Escolar de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

Alumno.
JGG/GPC/lrdb

Patricia Vargas Valencia
22/06/02

Tel: 5550 1337 ó 5616 138
Tel/Fax: 5550 919
pcquimicas@dgep.posgrado.unam.m
<http://pcq.pquim.unam.m>

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



OF.CPCQ.770/02

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que el alumno **ALBERTO RAMIRO SANDOVAL JIMÉNEZ**, con número de cuenta 86806734 y expediente 59684 presentará su examen para optar por el grado de Doctor en Ciencias Químicas, correspondiente al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **"Estructura y Cinética de la Transformación de Beta en la Aleación Zn-22Al"**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Miguel Costas Basín	Facultad de Química, UNAM
Primer vocal	Dr. Julio Alberto Juárez Islas	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Segundo vocal	Dr. Héctor Alfredo Calderón Benavides	Esc. Sup de Física y Matemáticas IPN
Tercer vocal	Dr. Jorge Antonio Montemayor Aldrete	Instituto de Física, UNAM
Secretario	Dr. Carlos Amador Bedolla	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dr. José Gonzalo González Reyes	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Segundo suplente	Dr. Carlos González Rivera	Facultad de Química, UNAM

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 03 de julio de 2002.

DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Tel: 5550 1337 ó 5616 1383
Tel/Fax: 5550 9196
pcquimicas@dgep.posgrado.unam.mx
<http://pcq.pquim.unam.mx>

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este trabajo está dedicado a:

Gloria Jiménez y Trinidad Sandoval

Mis Padres

Atanasia

Mi Esposa

Alberto, David y Gloria

Mis Hijos

Mis Hermanos

Recuerdos de mi Facultad

*Inolvidable facultad, te recuerdo con el alma enchida
En tus setenta y cinco años de nacida, formo parte de tu vida
En ti aprendí la ciencia, que llevo en mi mente agradecida
Veo tus aulas, tus patios, me invade la nostalgia disvertida
Marimbadius, novatadas, épocas en recuerdos convertida.*

*Sagrada facultad, con penas Agraz te fundaría
De estudiante dejaste en mi mente, recuerdos de alegría
De maestros generosos, que nos dieron divina sabiduría
Nos enseñaron con su ejemplo, dignos de imitarlos algún día
De continuar con el progreso de la patria, con tu noble compañía.*

*Benéfica facultad, cuna de hombres valtosos
Nacistes en Tacuba, entre ruinas y abrojos
En tu inicio te agobiaron, malos tiempos y enojos
Abnegados maestros, te brindaron lealtad de binojos
Tuvieron fe en tí, para que México abriera los ojos.*

*Gloriosa facultad, tu labor es maravillosa
Nacistes entre espinas, como rosa
Librando escollos, haz crecido muy hermosa
Los que te queremos, luchamos para hacerte más famosa
Ayer en Tacuba, hoy en C.U., siempre serás majestuosa.*

*Juan Salvador Agraz, tu mérito es reconocido
De fundar la facultad, en tu pueblo muy sufrido
Con tu gran visión, México es enaltecido
Por excelentes químicos, que aquí han surgido
Para bien de la patria, ¡México Ciencias Químicas ha cumplido!*

Honorio Jiménez Villalobos

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos:

Al **Dr. Gabriel Torres Villaseñor**, primer Investigador Emérito del IIM UNAM, pionero de la Microscopía Electrónica de Transmisión en México; por sus valiosas enseñanzas en el campo de la Ciencia de Materiales, y por su dirección para culminar con éxito ésta tesis doctoral.

A mi comité tutorial: Dr. Julio Alberto Juárez Islas y Dr. Victor Manuel Castaño Meneses, por sus sugerencias en la realización de ésta tesis.

A los sinodales: Dr. Miguel Costas Basín, Dr. Julio Alberto Juárez Islas, Dr. Carlos Amador Bedolla, Dr. Héctor Calderón Benavides, Dr. Jorge Antonio Montemayor Aldrete, Dr. Gonzalo González y Dr. Carlos González Rivera, por sus importantes observaciones.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por las facilidades brindadas para la realización de éste trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Instituto de Metalurgia de la UASLP, donde se realizó el trabajo de rayos-X a alta temperatura.

A mis amigos: M. en C. José Guzmán, por su orientación en MET; M. en C. Adrián Canales Pozos, M. en C. Pablo Peña García, Fis. José López Monroy, Fis. Jesús Ramírez Torres e Ing. Miguel Emeterio.

A Quim. Honorio Jiménez, por mostrarme el sendero académico.

Al Dr. José de Jesús Negrete Sánchez por su apoyo para la realización de los experimentos de rayos-X.

Al CONACYT, por la beca proporcionada.

A la UNAM, por la oportunidad de mi superación académica.

RESUMEN

La existencia de la fase β del sistema Zn-Al ha estado en controversia desde hace 90 años. Con el objetivo de resolver ésta controversia, se hicieron estudios para determinar la estructura cristalina de la fase β , y además, establecer la cinética de la transformación de fase. El trabajo de investigación se hizo en una aleación Zn-Al con composición eutectoide preparada con Al99.8% y Zn99.9% puros. Para conocer la estructura cristalina se usaron las técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión (MET), ambas a alta temperatura. Los experimentos de difracción de rayos-X se hicieron en un difractómetro Rigaku DMAX2200 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ en muestras a 370 °C. Los difractogramas obtenidos se analizaron con un programa de identificación de picos; las reflexiones (111) y (200) del patrón de Al se dividen en 4 y 3 picos respectivamente, y las reflexiones (220), (331) y (222) se dividen en más de 6 picos. Los resultados del análisis coinciden con una **estructura triclinica** con parámetros de celda $a=285.857$ pm, $b=285.283$ pm, $c=285.847$ pm, $\alpha=59.602^\circ$, $\beta=59.869^\circ$ y $\gamma=59.716^\circ$. Los experimentos de MET se realizaron con un microscopio JEOL 1200 a 120kV en muestras calentadas in situ a 350 °C. Las muestras para MET se prepararon con la técnica melt spinning de solidificación rápida. Los patrones de difracción obtenidos por MET se analizaron con el programa CaRInev3.1 utilizando los parámetros obtenidos por rayos-X; la estructura coincide con la celda triclinica. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X y MET permiten proponer la existencia de la fase β con **estructura triclinica**. La cinética de la transformación de fase se analizó en calentamiento y en enfriamiento, y está de acuerdo con el modelo de Johnson-Mehl ($y = 1 - e^{-kt^n}$). La existencia de la fase β permite proponer la reacción $\alpha + \eta \leftrightarrow \beta$ en el sistema Zn-Al.

ABSTRACT

A controversy about β phase existence in the Zn-Al system has been debated over 90 years ago. With the main goal of solving this controversy, research work was done to determine the crystalline structure of the β phase, and in addition, to establish the kinetics of its transformation. The research work was done at a Zn-Al eutectoid alloy prepared with pure Al99.8% and Zn99.9%. In order to know the crystalline structure, studies were done using both x-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM) techniques at high temperature. The x-ray experiments were done in a Rigaku DMAX 2200 diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation on samples at 370°C. The x-ray diffractograms were analyzed using a peaks identification program. The (111) and (200) reflexions of the Al pattern splits itself in 4 and 3 peaks respectively, and the (220), (331) and (222) reflexions split in more than 6 peaks. The results from the x-ray diffractograms analyses match the triclinic structure with cell parameters $a=285.857$ pm, $b=285.283$ pm, $c=285.847$ pm, $\alpha=59.602^\circ$, $\beta=59.869^\circ$ and $\gamma=59.716^\circ$. TEM experiments were done in a JEOL 1200 microscope working to 120kV in samples heated "in situ" to 350°C. The samples were prepared by rapid solidification using the melt spinning technique. The analyses of TEM diffraction patterns were performed with a CaRIne crystallography program using the parameters obtained from x-rays, and the structure showed to fit the triclinic cell. The results obtained from the of x-ray diffraction and from TEM allow to propose the β phase existence, having a **triclinic structure**. The phase kinetic transformation was analyzed at heating and cooling and showed to fit the Johnson-Mehl model ($y = 1 - e^{-kt^n}$). The β phase existence allow to propose the $\alpha+\eta \leftrightarrow \beta$ reaction at the Zn-Al system.

ÍNDICE

i) INTRODUCCIÓN	1
ii) OBJETIVOS	3
CAPITULO 1.- MARCO CONCEPTUAL DE LAS ALEACIONES	
Zn-Al	4
Resumen	5
1.1.- Diagramas de Fases de Equilibrio del Sistema Zn-Al	5
1.2.- Descomposición Eutectoide	6
1.3.- Transformaciones de Fase en Aleaciones Zn-Al Sobresaturadas	8
CAPITULO 2.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	9
Resumen	10
2.1.- Preparación de la Aleación	10
2.2.- Preparación de Muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Rayos-X	10
2.2.1.- Preparación Convencional	10
2.2.2.- Preparación por Solidificación Rápida	10
2.3.- Técnicas Experimentales	11
2.3.1.-Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	11
2.3.2.-Difracción de Rayos-X	11
CAPITULO 3.- RESULTADOS Y SU ANALISIS	12
Resumen	13
3.1. – TRANSFORMACIONES DE FASE	14
3.1.1.- Transformación de Fase de la Microestructura Después del Enfriamiento Rápido	14
3.1.1.1. Cinética de la Transformación de Fase en Calentamiento	16
3.1.1.2. Constante de Velocidad de Reacción	17
3.1.2.- Transformación de Fase de la Perlita Fina	20
3.1.2.1. Cinética de la Transformación de Fase en Calentamiento	21
3.1.2.2. Constante de Velocidad de Reacción	21
3.1.3.- Transformación de Fase de la Perlita de Enfriamiento Lento	24
3.1.4.- Transformación de Fase en Enfriamiento	25
3.1.4.1. Cinética de la Transformación de Fase	25
3.1.4.2. Constante de Velocidad de Reacción	26
3.2.- DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA FASE β	29
3.2.1. Difracción de Rayos-X a Alta Temperatura	29
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión a Alta Temperatura	32

3.3.- ANALISIS DE RESULTADOS	34
3.3.1. Transformaciones de Fase	34
3.3.2. Estructura Cristalina Obtenida por Difracción de Rayos-X a Alta Temperatura	36
3.3.3. Estructura Cristalina Obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión a Alta Temperatura	36

CAPITULO 4

4.1. CONCLUSIONES	38
4.2. REFERENCIAS	40
4.3. APENDICES A, B, C	43

Índice de Figuras

- Figuras 1a, 1b y 1c.- Diagramas de fases de equilibrio del sistema Zn-Al.
- Figura 2.- Diagrama de la descomposición eutectoide
- Figura 3a.- Microestructura globular-granular, Zn-22Al de solidificación rápida 20 minutos después de su obtención
- Figura 3b.- Patrón de difracción de la microestructura 20 minutos después de su obtención; corresponde a la fase α_R
- Figura 4a.- Precipitados ricos en Zn formados en zona rica en Al por envejecido a temperatura ambiente
- Figura 4b.- Perlita en formación a partir de la microestructura globular-granular de la aleación de solidificación rápida
- Figura 5.- Transformación de fase $\alpha+\eta\rightarrow\beta$ a 283 °C; a) 30 s, b) 49 s, c) 53 s, d) 55 s, e) 60 s, f) 70 s, g) 75 s, h) 90 s.
- Figura 6.- Microestructura característica de la fase β de alta temperatura de la aleación eutectoide Zn-Al
- Figura 7.- Rapidez de transformación de α
- Figura 8.- Rapidez de formación de β
- Figura 9.- Rapidez de formación de β
- Figura 10.- Rapidez de formación de β
- Figura 11.- Transformación de perlita fina a perlita gruesa a diversas temperaturas b) 110 °C, b) 150 °C, c) 210 °C, d) transformación de perlita gruesa a fase beta
- Figura 12.- Rapidez de transformación de perlita fina a perlita gruesa
- Figura 13.- Rapidez de formación de β
- Figura 14.- Rapidez de disolución de α
- Figura 15.- Gráfica log-log de rapidez de formación de β
- Figura 16.- Transformación isotérmica de fase $\alpha+\eta\rightarrow\beta$ de perlita, a) 30s, b) 55 s, c) 70 s d) 90 s
- Figura 17.- Transformación durante el enfriamiento, a) 270 °C, b) 265 °C, c) 260 °C d) 250 °C, e) 240 °C, f) 200 °C, g) 100 °C, h) 20 °C.
- Figura 18.- Rapidez de desaparición de β
- Figura 19.- Rapidez de formación de α
- Figura 20.- Gráfica log-log de rapidez de formación de η
- Figura 21.- Difractograma de rayos-X a 370 °C de la aleación eutectoide Zn-Al
- Figuras 22, 23, 24 y 25.- Microestructura de alta temperatura (A. T.) ó fase β , Sistema Zn-Al
- Figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, y 33.- Patrones de difracción de la fase β , Sistema Zn-Al
- Figura 34.- Transformación de la estructura c.F. a Triclínica en el sistema Zn-Al

Indice de tablas

Tabla 1.- Parámetros de Celda de la fase β (triclínica)

Tabla 2.- Datos de rayos-X para fase β

i) INTRODUCCION

Por mas de 90 años las aleaciones Zn-Al han sido investigadas. Shepard [1] y Ewen y Turner [2] creyeron que existía un compuesto intermetálico de alta temperatura (ZnAl) entre 49.77 % at. (70.6 % peso Zn) y 63.16 % at. (80.6 % peso Zn) a 340 °C con un eutectoide a 59 % at. Zn (78 % peso Zn) y 277 °C y un peritético a 51.48 % at. Zn (72 % peso Zn) y 443 °C. Owen y Pickup [3] confirmaron la existencia de una reacción peritética usando rayos-X a alta temperatura. En 1938 la fase de alta temperatura desapareció de los diagramas de fase, quedando una reacción monotectoide. Observaciones de Presnyakov [4] y Goldak [5] de anomalías en los parámetros de red a alta temperatura conducen al restablecimiento de una estrecha región de dos fases ($\alpha+\beta$) a 51.48 % at. Zn (72 % peso Zn). En 1961 Elwood [6] reportó anomalías en los parámetros de red a alta temperatura. Aun hay controversias con respecto a la existencia de la transformación peritética, de la presencia de una fase intermetálica de alta temperatura, de una región de dos fases y el máximo porcentaje de Zn hasta el cual se extiende el eutéctico.

Los diagramas de fase con la reacción peritética han sido aceptados y usados para investigaciones metalúrgicas sin la plena identificación de la estructura de la fase β de alta temperatura, [7-12].

La estructura cristalina es un factor muy importante en los materiales de uso tecnológico. Si se conoce la estructura cristalina, adicionando otros elementos o aplicando diferentes tratamientos térmicos ó mecánicos se pueden inducir otras propiedades físicas, químicas y mecánicas, ya sea que se conserve la misma o se generen nuevas estructuras cristalinas. Conocer la estructura cristalina de las aleaciones es muy importante para el diseño de nuevos materiales o para predecir su comportamiento bajo diferentes condiciones térmicas ó mecánicas.

Las aleaciones Zn-Al son de interés tecnológico, razón por la cual han sido estudiadas en diferentes proporciones de composición química, en las regiones tanto ricas en Al como ricas en Zn. Es por esta razón que, para aprovechar de la mejor manera posible las propiedades mecánicas de la aleación Zn-Al, se realizan los estudios necesarios para determinar la estructura cristalina de la región que está por encima del punto eutectoide.

Esta región consta de una sola fase la que se denominará β . Hasta la fecha no se sabe con certeza el tipo de estructura cristalina la cual ha estado en discusión por mas de 90 años. Algunos autores afirman que la estructura de esta fase de alta temperatura es semejante a la del Al [10].

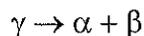
Para el estudio del mecanismo de las transformaciones de fase es indispensable conocer el tipo de reacción sólido-sólido. En las aleaciones Zn-Al las microestructuras son producto de reacciones celulares, de la descomposición espinodal y la descomposición eutectoide; éstas se distinguen por su composición química. La descomposición eutectoide se presenta solamente en la aleación con composición Zn-40.6Al en % atómico; el punto eutectoide está localizado a 277 °C.

Las reacciones celulares sólido-sólido en las aleaciones Zn-Al son precipitación discontinua, engrosamiento discontinuo I y engrosamiento discontinuo II; la morfología es tipo perlítica y la diferencia entre una reacción y otra es el espesor de las laminillas. Estas reacciones son difusivas, y hasta ahora, se han explicado por mecanismos de nucleación y crecimiento y difusión en fronteras de grano, (13-16).

Las soluciones sólidas de Zn en Al se extienden hasta un valor cercano al 80 % peso Zn y ocurren en tres modificaciones isoestructurales designadas Al, ZnAl ó β según los diagramas de fases de la Fig. 1. El enfriamiento lento de alguna de estas fases resulta en la formación de Zn en Al, con un bajo contenido de Zn. El enfriamiento rápido retiene el Zn en la solución sólida supersaturada y en subsecuente envejecimiento la descomposición de éstas soluciones forma una serie de fases de transición [17]. La naturaleza exacta de la transformación depende del contenido de Zn en la aleación y de la temperatura de envejecimiento. Hasta la fecha se han realizado estudios en aleaciones sobresaturadas conteniendo Zn en proporción hasta del 50 % peso y se ha establecido la siguiente secuencia de transformación:

Solución sólida sobresaturada \rightarrow Z.G.P. elipsoidales \rightarrow Z.G.P. esféricas \rightarrow fase α' rombohedral \rightarrow fase α' cúbica \rightarrow zinc

La transformación eutectoide se representa, en general, por la siguiente reacción en el estado sólido, [18]:



La microestructura característica de ésta reacción es perlita de fases α y β alternadas. Las aleaciones con composición cercana a la eutectoide, con un tratamiento térmico de templado-envejecido a temperatura ambiente presentan dos tipos de microestructuras, una de granos finos equiaxiales y otra de perlita formadas por las fases α y β . Las microestructuras son el resultado de reacciones celulares.

Este trabajo se programó para cumplir dos objetivos.

ii) OBJETIVOS

a).- Determinar la estructura cristalina de la fase β del sistema Zn-Al. Por más de 90 años ha existido la controversia sobre la existencia de ésta fase intermetálica. La fase β se localiza en la región ubicada por arriba del punto eutéctico del diagrama de fases de equilibrio del sistema Zn-Al, por lo que los experimentos deben realizarse a alta temperatura. Las técnicas utilizadas para el estudio de la estructura cristalina son difracción de rayos X y difracción de electrones (Microscopía Electrónica de Transmisión, MET).

b).- Establecer la cinética de la transformación de fase. La formación de la fase β implica la transformación de las fases de baja temperatura; analizando la rapidez de formación de la fase de alta temperatura o la rapidez de disolución de las fases de baja temperatura se establece la cinética de la transformación de fase.

CAPITULO 1

MARCO CONCEPTUAL

DE LAS

ALEACIONES Zn-Al

Resumen

En este capítulo se presentan los diagramas de fases de equilibrio del sistema Zn-Al que actualmente están en uso; en ellos se indica la zona de la fase en controversia y objeto de esta investigación. También se hace mención de la teoría de las reacciones en estado sólido sobre la cual se fundamentan los estudios de las aleaciones Zn-Al; como éstas teorías han sido discutidas ampliamente por algunos autores, solamente se presentan los modelos matemáticos que ellos proponen. El conocimiento de las reacciones sólido-sólido es importante en la obtención de las microestructuras, razón por la cual se mencionan las que se relacionan con el sistema Zn-Al, poniendo particular interés en la transformación eutectoide, ya que ésta investigación se realizó en una aleación con composición eutectoide. También se menciona la secuencia de las transformaciones de fase de las aleaciones Zn-Al sobresaturadas actualmente aceptada.

1.1. - Diagramas de Fases de Equilibrio del Sistema Zn-Al.

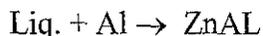
Los diagramas de fases de equilibrio Zn-Al actuales tienen más de 40 años en uso. Previos a estos diagrama de fases de equilibrio se publicaron varios, el primero de ellos en 1905, [1]. En 1932 se propuso una fase de composición variable no formada peritéticamente, pero sí un intervalo muy cerrado de miscibilidad entre soluciones sólidas de aluminio del mismo tipo estructural. En 1944 se publicó otro diagrama de fases muy parecido a los que se utilizan actualmente; uno de los diagramas actuales se debe a E. Gebhardt (1949).

En 1961 A. A. Presnyakov, Yu. A. Gorban y V. V. Chervyakova [4] propusieron la existencia de una fase β formada por reacción peritética [$L+(Al)\leftrightarrow\beta$]; su propuesta la fundamentaron por estudios de rayos-X realizados a temperaturas entre 320 y 400 °C en distintas aleaciones Zn-Al, el contenido de Zn varió entre 40 y 70 % atómico. Para la fase β reportaron una estructura cúbica con parámetro de red $a=0.40445$ nm a una temperatura de 360 °C; el parecido en los parámetros de red es indicativo de alguna especie de estructura ordenada basada en Al. Debido a que (Al) y la fase β son muy parecidos cristalográficamente, se comprende que no puedan distinguirse metalográficamente. Por la razón anterior el campo de las fases Al, Al + β y β podrían parecerse a (Al), dando a la línea de solidus una forma anormal. Ellos manifestaron que era deseable realizar trabajo para determinar la estructura cristalina de la fase β de alta temperatura.

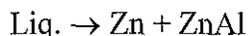
El diagrama actual está publicado en [11,12], Fig. 1a y es parecido al de [9]. Otro de los diagramas de fases de equilibrio de la aleación Zn-Al propuesto esta publicados en [10], Fig. 1b; en este diagrama de fases se muestra una fase intermedia de composición variable alrededor de 60 % at. Zn, llamada β en este diagrama, la cual se forma por una reacción peritética aproximadamente a 443 °C a partir de la fundición de una solución sólida base aluminio la cual contiene aproximadamente 48 % at. Zn; se tiene también un eutéctico de β a partir de una solución sólida base zinc con 88.7 % at. Zn y 380 °C. Otro punto importante en el diagrama de fases es el punto eutectoide con 59.4 % at. zinc a una temperatura de 275 °C; este punto da lugar a la reacción sólido-sólido conocida como descomposición eutectoide de β .

En [10] se recomienda realizar investigaciones que corroboren la existencia de la fase β ; en esta publicación se dice que (Al) y β son muy semejantes cristalográficamente y metalográficamente, por lo que es muy difícil distinguir una fase de la otra.

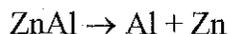
Otro diagrama de fases Zn-Al que se consulta con frecuencia es el diagrama publicado en [8], Fig. 1c. En este diagrama se reporta una reacción peritética a 72 % peso Zn y 716 °K, la reacción es:



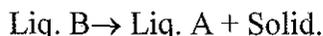
A 94.9 % peso Zn y 655 °K. También se reporta la siguiente reacción eutéctica:



Otra reacción muy notoria es la descomposición eutectoide; el punto eutectoide se encuentra a 78 % peso y 548 °K, la reacción es:



En el diagrama de fases se mencionan una reacción monotéctica. Esta reacción se representa de la siguiente forma:

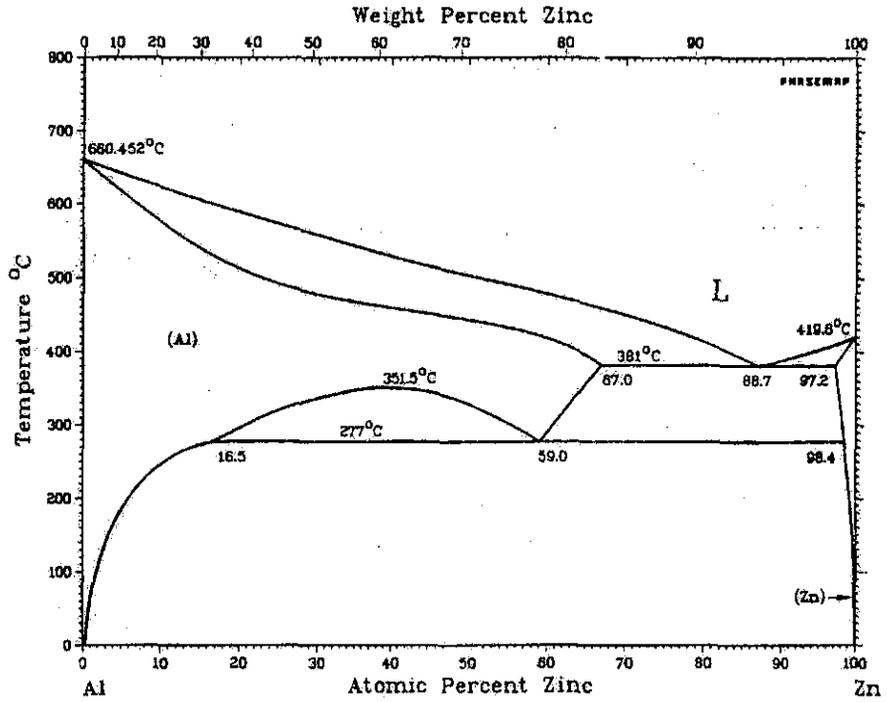


En el líquido **B** se encuentran los dos elementos en las proporciones iniciales. En el líquido **A** esta proporción varía dependiendo de la velocidad de enfriamiento; en este líquido la concentración del elemento con mayor punto de fusión debe estar en mayor cantidad, lógicamente, el elemento con menor punto de fusión debe estar en la zona del sólido. La rapidez de enfriamiento en los procesos de solidificación rápida es tan alta que es muy poca la diferencia en el tiempo de solidificación que los elementos no quedan separados del todo, por lo que se forman fases con composiciones no estequiométricas dando lugar a las fases metaestables, entre ellos los llamados compuestos intermetálicos.

1.2. - Descomposición Eutectoide.

Con los tratamientos térmicos se inducen las reacciones que dan lugar a las microestructuras conocidas y pueden eliminar la diferencia en la concentración. Las reacciones sólido-sólido que tienen lugar en las aleaciones Zn-Al son las reacciones celulares, la descomposición espinodal y la descomposición eutectoide [13-19]. Las reacciones celulares se presentan en las aleaciones Zn-Al sobresaturadas [20-59]; la descomposición espinodal es característica de aleaciones hipoeutectoides [49] y la transformación eutectoide es particular de éste punto.

a



b

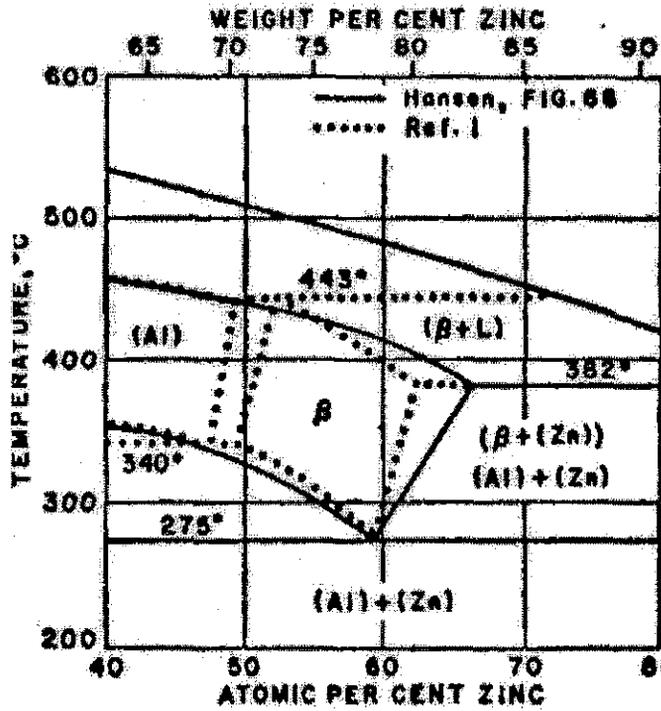


Fig. 1. Diagramas de fases de equilibrio Zn-Al; a) actual [9,11,12] b) propuesto [10].

6-A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

c

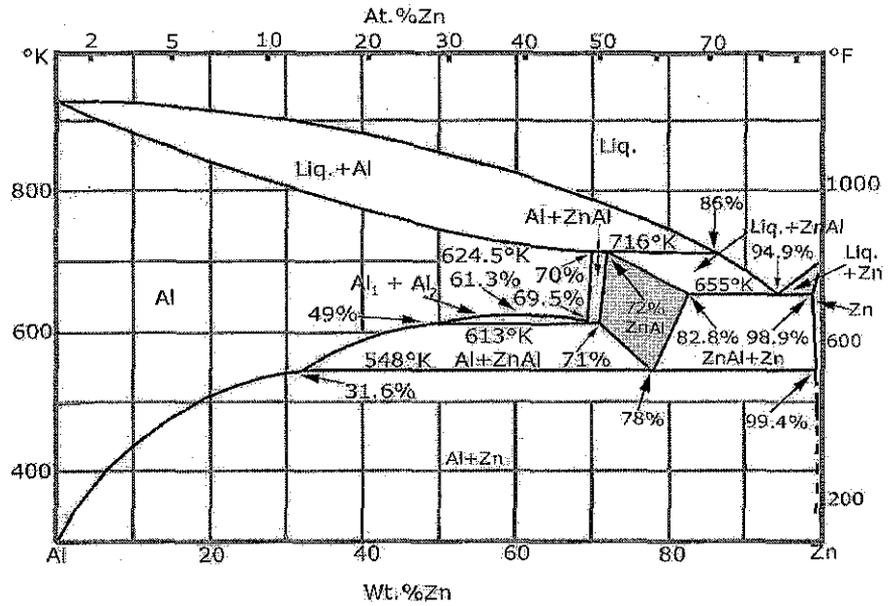
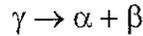


Fig. 1c. Diagrama de Fases de Equilibrio Zn-Al propuesto en [8].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6-B

La descomposición eutectoide es una reacción en el estado sólido, es básicamente similar a la precipitación discontinua, excepto que las fases α y β resultantes son diferentes a la fase original γ , la reacción se representa por [60]:



El frente de migración es una frontera de interfase (γ/α) y (γ/β); el crecimiento de la placa β ocurre por difusión química a lo largo de γ/α a partir del frente de reacción. Esto es ilustrado en la Fig. 2. Para la evaluación de las difusividades químicas ($s\delta\bar{D}_i$) de las fronteras de interfase (γ/α), por analogía con la precipitación discontinua, se han propuesto un número de expresiones matemáticas las cuales solo difieren ligeramente en las constantes de proporcionalidad; son las siguientes:

$$s\delta\bar{D}_i = \frac{1}{2\pi^2} \frac{x_\beta - x_\alpha}{x_\gamma^\alpha - x_\gamma^\beta} \lambda^2 v \dots \dots \dots (1)$$

$$s\delta\bar{D}_i = \frac{1}{12} \cdot \frac{x_\beta - x_\alpha}{x_\gamma^\alpha - x_\gamma^\beta} \frac{\lambda_\alpha \lambda_\beta}{1 - \lambda_c/\lambda} v \dots \dots \dots (2)$$

La ecuación (1) es el modelo propuesto por Cahn y Hagel y la ecuación (2) fue propuesta por Hillert [60]. s es un factor de segregación.

Cheetham y Ridley propusieron un modelo representado por la ecuación (3), [27]:

$$s\delta\bar{D}_i = \frac{1}{4\pi^2} \frac{x_\beta - x_\alpha}{x_\gamma^\alpha - x_\gamma^\beta} \lambda^2 v \dots \dots \dots (3)$$

La \bar{D}_i representa el coeficiente de difusión química en la frontera de interfase a lo largo de la interfase γ/α en migración, λ es el espaciamiento entre placas, λ_α y λ_β las amplitudes de las placas y x_α y x_β las composiciones de equilibrio de las placas α y β ; x_γ^α y x_γ^β son las composiciones de la fase γ en las puntas de las lamellas α y β avanzando a la velocidad v , y son obtenidas por extrapolación de las fronteras de fase en el diagrama de fases a la temperatura de reacción. λ_c es el espaciamiento crítico entre placas correspondiente a rapidez de crecimiento cero.

En el sistema Zn-Al, el punto eutectoide está en 275 °C y 59.4 % atómico zinc [9]. A la zona localizada en ésta composición pero a temperaturas superiores al punto eutectoide, en la región del sólido, algunos autores la denominan fase β . Cuando la aleación es enfriada por abajo de la temperatura eutectoide, la estructura cristalina de la fase β (hasta ahora

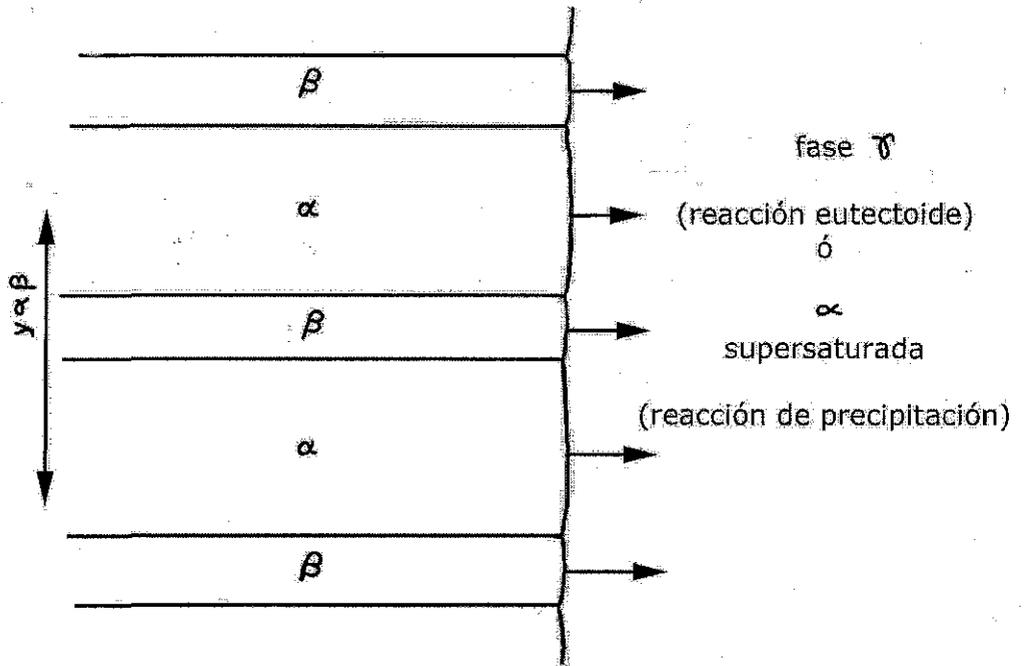
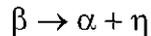


Fig. 2. Diagrama de la Descomposición Eutectoide.

considerada c.F.) se transforma en la fase α de estructura c.F. rica en Al, y en la fase η con estructura h.c. rica en Zn; la microestructura es perlita de fases alternadas. Por lo anterior, la reacción de descomposición eutectoide para este sistema debe representarse por:



Para la descomposición eutectoide en el sistema Zn-Al se consideraban dos mecanismos, el de difusión de volumen de Zn a través de la fase original y el de difusión en la frontera de fase; este se realiza entre la fase original y la perlita en crecimiento. Los trabajos de Razik y Maksoud [18] definieron con exactitud el mecanismo de transformación; ellos llegaron a la conclusión que la difusión del volumen de Zn no es el mecanismo principal durante el crecimiento de la perlita; la difusión de Zn en la frontera es el principal mecanismo de transporte y la energía de activación para la difusión en la frontera es ≈ 11.6 kcal/mol.

1.3. - Transformaciones de Fase en Aleaciones Zn-Al Sobresaturadas.

El mecanismo de la transformación de fase de las aleaciones Zn-Al sobresaturadas se ha estudiado ampliamente. Las zonas Guinier-Preston (Z.G.P.) son las primeras que aparecen en las soluciones ricas en Al. Como es conocido, las Z.G.P. son formadas por átomos de soluto alineados, es decir, de Zn.

La secuencia de las transformaciones de fase en soluciones sólidas sobresaturadas Zn-Al enfriadas lentamente es la siguiente [58]:

Solución sólida sobresaturada \rightarrow zonas G. P. esféricas \rightarrow zonas G.P. elipsoidales \rightarrow fase rombohedral \rightarrow fase α' \rightarrow fases de equilibrio

Esta secuencia describe el mecanismo de transformación de fase de las soluciones sólidas sobresaturadas Zn-Al. Las aleaciones Zn-Al con composiciones cercanas a la eutectoide son soluciones sólidas sobresaturadas y se considera que a alta temperatura tienen una estructura c. F., es decir, una estructura semejante a la del Al pero sobresaturada en Zn.

CAPITULO 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Resumen

En éste capítulo se describen la preparación de la aleación, el tratamiento térmico, el análisis químico de material y los métodos de preparación de las muestras. Las muestras para el estudio por microscopía electrónica de transmisión (MET) se prepararon por desbaste y por solidificación rápida. Por éste último método se obtuvo una cinta muy delgada por lo que no se requirió preparación adicional para el análisis de las muestras. Las técnicas para determinar la estructura cristalina del material son difracción de rayos-X y difracción de electrones (MET); las transformaciones de fase se filmaron con un sistema de video acoplado al MET.

2.1.- Preparación de la Aleación.

La aleación Zn₂₂Al se preparó con elementos Al 99.8% y Zn 99.99 % puros; la fundición se realizó en atmósfera de argón para evitar la oxidación del material. El lingote obtenido se sometió a un tratamiento térmico por 24 horas a 380 °C y se enfrió a horno apagado; con este tratamiento térmico se asegura la homogeneización de la aleación. Posteriormente se hizo el análisis químico por fluorescencia de rayos-x, dando como resultado Zn-40.32 Al en % atómico (21.8 % peso Al); esta composición está muy cercana del punto eutectoide el cual corresponde a 40.6 % Al (78.4 % peso Zn ó 59.4 % atómico Zn), [12], por lo que se considera que se tiene la composición adecuada para los estudios programados.

2.2.- Preparación de Muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Rayos-X.

2.2.1- Preparación Convencional.

Para los estudios de rayos-X partes del lingote homogeneizado se nivelaron, desbastaron, pulieron y cortaron en muestras circulares de 4 cm de diámetro de acuerdo al tamaño adecuado para el equipo de R-X.

La preparación de las muestras para su estudio por MET se inició con una parte del lingote homogeneizado, el cual se laminó en caliente hasta alcanzar un espesor de 0.3 mm, este espesor se redujo por desbaste mecánico con lijas hasta 0.08 mm; de la lámina con este espesor se obtuvieron muestras de 3 mm de diámetro las cuales se desbastaron con una micro-fresa esférica (dimpler), originando una cavidad circular en cada un de las caras; el espesor en la sección más delgada fue aproximadamente de 20 µm. El adelgazamiento final de las muestras se realizó por desbaste iónico con plasma de argón en un equipo de ion thinning operando a 3.5 KV.

2.2.2- Preparación por Solidificación Rápida.

El tiempo de preparación de una muestra por desbaste iónico es de 1 µm por hora, por este motivo se buscó otro método que permitiera la preparación más rápida; se eligió el proceso de solidificación rápida "melt spinning" con el cual se obtienen cintas muy delgadas.

Una parte de la aleación obtenida por el método convencional se fundió en el equipo de solidificación rápida. Este consiste en un horno de inducción de atmósfera controlada con crisol de zirconio y un sistema de enfriamiento con un disco giratorio de cobre de 20 cm de diámetro y 2.5 cm de ancho. El crisol tiene un orificio en el fondo; la aleación fundida se impulsa con argón a presión y se impacta sobre el disco girando a una velocidad periférica

de 25 m s^{-1} ; el orificio de salida del crisol es de 1 mm, por consiguiente se obtiene una cinta de éste ancho; el espesor de la cinta en algunas secciones es tan delgado que es transparente a los electrones generados en el microscopio de transmisión, por consiguiente es posible analizar el material en el MET sin preparación adicional.

2.3.- Técnicas Experimentales.

2.3.1- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Esta es una de las técnicas para el estudio de la estructura cristalina de los materiales; se ha denominado microscopía electrónica de transmisión del estado sólido la cual comprende diferentes técnicas, entre ellas contraste por difracción de dos ó muchos haces. Para ésta investigación se usó la técnica de contraste por difracción.

Los estudios se realizaron en muestras a temperatura ambiente y a alta temperatura; se obtuvieron imágenes de campo claro y sus correspondientes patrones de difracción, tanto de las muestras de solidificación normal como de solidificación rápida, a temperatura ambiente. Las imágenes con sus respectivos patrones de difracción de la fase de alta temperatura se obtuvieron en promedio a $350 \text{ }^\circ\text{C}$; la rapidez de calentamiento fue variable dependiendo de la etapa del experimento.

Los patrones de difracción y las imágenes a temperatura ambiente se obtuvieron con microscopios electrónicos de transmisión Jeol, uno de ellos JSM-1200EX a 120.0 kV y otro JSM 2010 a 200.0 kV de voltaje de trabajo. Los estudios a alta temperatura se realizaron solamente en el JSM-1200EX; las muestras se calentaron "in situ" con una platina de calentamiento con termopar de platino/platino-rodio. Las transformaciones de fase se filmaron con un equipo de video Gatan acoplado al MET.

2.3.2- Difracción de Rayos-X.

Es la técnica más importante para determinar el tipo de estructura cristalina. Los experimentos de rayos-X se realizaron con radiación $\text{CuK}\alpha$ en un difractómetro Rigaku DMAX 2200 de la UASLP. Para los experimentos a alta temperatura el difractómetro fue equipado con una cámara de alta temperatura y calibrado con un certificado estándar de Si a la temperatura de trabajo ($370 \text{ }^\circ\text{C}$). La muestra Zn-Al fue calentada hasta $370 \text{ }^\circ\text{C}$ a una rapidez de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto; el período de estabilización fue de 9 horas para asegurar transformación completa antes de los experimentos de difracción. Para éstos estudios se utilizó la aleación de solidificación normal homogeneizada a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y SU ANALISIS

Resumen

En éste capítulo se presenta los resultados experimentales divididos en tres secciones. La primera sección se refiere al análisis de las transformaciones de fase en calentamiento y en enfriamiento para establecer la cinética. Los estudios se realizan en tres tipos de microestructuras: globular-granular de solidificación rápida, perlita fina formada por transformación de la globular-granular por envejecido a temperatura ambiente y perlita gruesa obtenida por enfriamiento de fases de alta temperatura transformadas in situ. La sección 2 corresponde al estudio de difracción de rayos X; los difractogramas se obtuvieron de experimentos realizados a 370 °C. En la tercera sección se muestran los resultados de los estudios de microscopía electrónica de transmisión a alta temperatura; se obtuvieron imágenes y patrones de difracción a una temperatura promedio de 350 °C. Los detalles experimentales se mencionan en la sección correspondiente.

3.1.- TRANSFORMACIONES DE FASE.

En ésta sección se presenta los resultados experimentales para establecer la cinética de las transformaciones de fase en calentamiento y en enfriamiento. El análisis cinético se realiza para tres tipos de microestructuras; la primera microestructura considerada es la globular-granular de solidificación rápida, la siguiente microestructura sometida a transformación de fase es perlita fina metaestable formada a partir de la globular-granular y la tercera microestructura es la perlita estable obtenida por experimentos de transformaciones de fase de las dos microestructuras anteriores; el material se transformó dentro del microscopio de transmisión, en calentamiento y en enfriamiento. Las transformaciones de fase se filmaron in situ con un sistema de T V y video en circuito cerrado acoplado al MET.

Los datos para establecer la cinética de las transformaciones de fase en calentamiento se obtienen del análisis de las imágenes impresas de las videograbaciones de los experimentos in situ. Las gráficas de la transformación en calentamiento se realizaron con datos de disminución de área de las fases de baja temperatura en disolución y del crecimiento de las áreas de la fase de alta temperatura con respecto al tiempo, es decir, una rapidez de cambio. La cinética de la transformación de fase en enfriamiento se estableció registrando y analizando la rapidez de disolución de la fase de alta temperatura y la rapidez de formación de las fases de equilibrio.

Previos a la obtención de datos definitivos, para cada tipo de microestructura se establecieron rapidez de calentamiento inicial y final, intervalos de calentamiento según la rapidez de calentamiento, temperaturas máximas de calentamiento, períodos de estabilización de la microestructura durante el calentamiento y temperaturas de estabilización de la fase de alta temperatura.

3.1.1. Transformación de Fase de la Microestructura Después del Enfriamiento Rápido.

Partes de la cinta obtenida por solidificación rápida se analizaron por MET inmediatamente después de su obtención. En las imágenes de campo claro se observa una microestructura combinada granular-globular formada por zonas claras y oscuras homogéneamente distribuidas formadas como consecuencia del enfriamiento rápido. Los microanálisis, Apéndice A, indican que las zonas oscuras son solución sólida de Zn y las zonas claras solución sólida de Al, Fig. 3a. El análisis de los patrones de difracción obtenidos de diferentes zonas indican la existencia de la fase α_R metaestable, Fig. 3b.

La aleación se sometió a un proceso de envejecido en vacío a temperatura ambiente. Durante el proceso de envejecido se registraron cambios en la microestructura como son la formación de precipitados esféricos y elipsoidales de distintos tamaños ricos en Zn contenidos en zonas ricas en Al, Fig. 4a. También se formó perlita fina, Fig. 4b, su transformación de fase se menciona en otra sección.

El calentamiento de las muestras para los experimentos de transformaciones de fase se hizo in situ con una platina de calentamiento con termopar tipo R; la temperatura se controló con un equipo Heater Control con una resolución de 1°C.

Los experimentos se registraron desde el inicio del calentamiento. La rapidez de calentamiento fue de 10 °C/min hasta 120 °C . La rapidez de calentamiento se disminuyó a

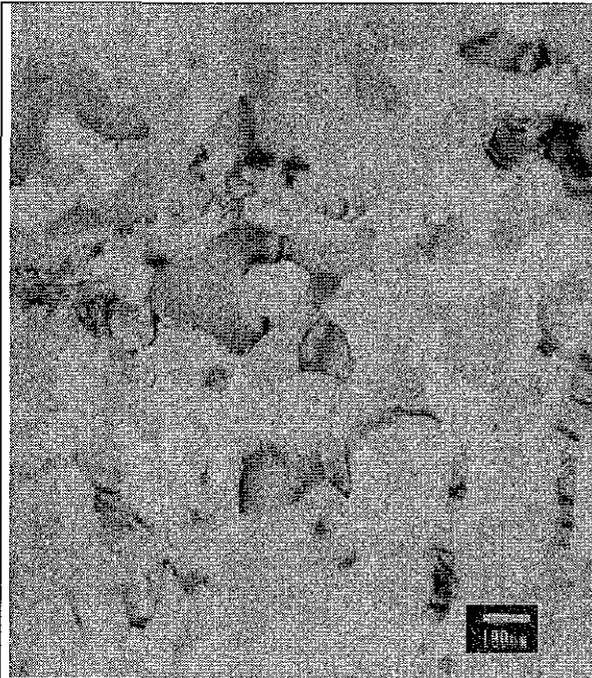


Fig. 3a. Microestructura globular-granular Zn-22Al de solidificación rápida; 20 minutos después de su obtención.

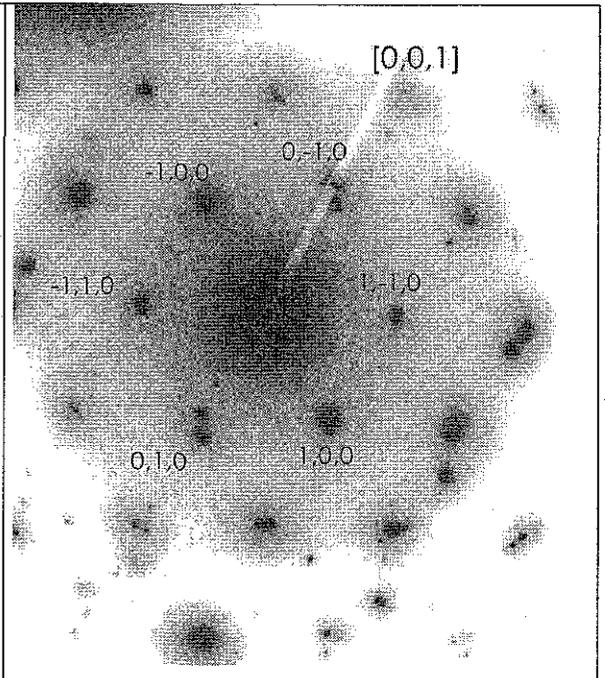


Fig. 3b. Patrón de difracción de la microestructura 20 minutos después de su obtención; corresponde a la fase α_R .

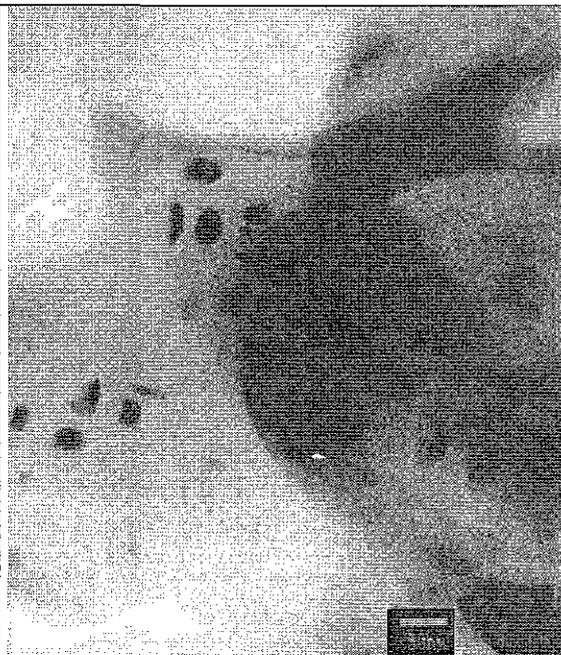


Fig. 4a. Precipitados ricos en Zn formados en zona rica en Al por envejecido a temperatura ambiente.



Fig. 4b. Perlita en formación a partir de la microestructura globular-granular de la aleación Zn-22Al de solidificación rápida.

5 °C/min al inicio de la disolución de los precipitados más pequeños, lo cual ocurrió aproximadamente a 120 °C; se mantuvo un tiempo de estabilización de 3 minutos. La disolución de los precipitados de Zn en la matriz de Al finaliza a los 180 °C alcanzando el equilibrio, por lo que en la microestructura se distinguen solamente dos fases, la solución sólida rica Al con Zn en solución y la solución sólida rica Zn con Al en solución, Fig 5a.

A 260 °C se observa la disminución del área de las zonas claras; en las zonas oscuras se registra un cambio de tonalidad. Las variaciones posiblemente se deben a la transformación de la fase α_R la cual está reportada a 253 °C para otras concentraciones [49]. Después de ésta temperatura de la rapidez de calentamiento es de 1 °C/min permitiendo estabilizar la muestra después de cada disminución de área de las fases en disolución. Cuando la temperatura alcanza los 265 °C se registran movimientos difusivos los cuales se manifiestan en forma de "sombras" que avanzan como "frentes de reacción" transformando la microestructura, Fig. 5b-5h.

Continuando el calentamiento, al alcanzar una temperatura aproximada de 283 °C se observa el crecimiento de zonas nuevas; los sitios de formación y desarrollo son principalmente las intersecciones de tres ó más granos de fases de equilibrio, pero también los vértices de las fronteras de grano de las fases de baja temperatura son sitios adecuados para la formación, y en su caso, posterior desarrollo de las zonas de fase de alta temperatura. El crecimiento de los granos de la nueva fase es radial, pero es más rápido a lo largo de las fronteras de grano; **las zonas nuevas corresponden a la fase β de alta temperatura**; éstas zonas nuevas se desarrollan repentinamente y la transformación se generaliza, éste cambio es rápido por lo que no se tienen buenas imágenes de ésta etapa; la transformación de fase finaliza lentamente. Permitiendo la estabilización a 350 °C por dos horas, la microestructura registrada es granular equiaxial de distintos tamaños, inclusive mayores a 500 nm, Fig. 6. Se tomaron placas de imágenes de campo claro y patrones de difracción de la fase de alta temperatura en regiones al azar, éstos últimos se reportan y analizan en la sección correspondiente a la estructura cristalina.

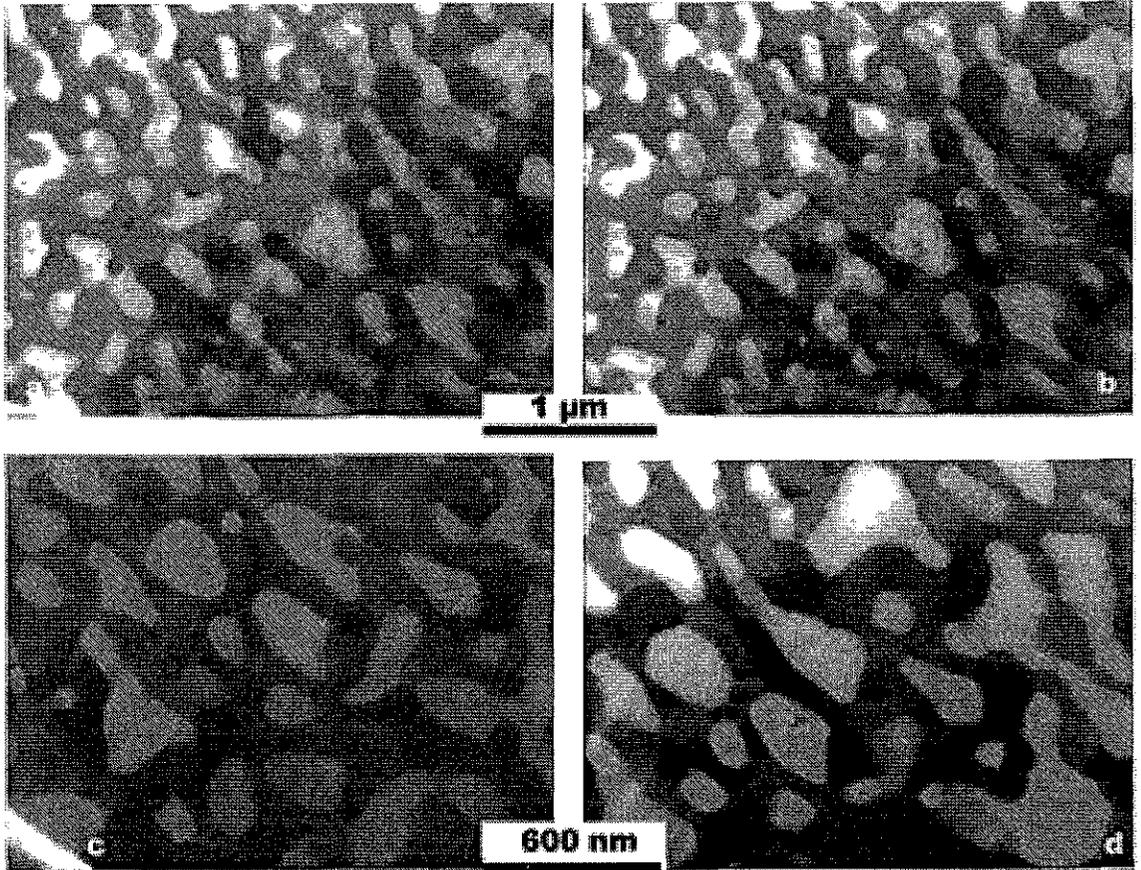
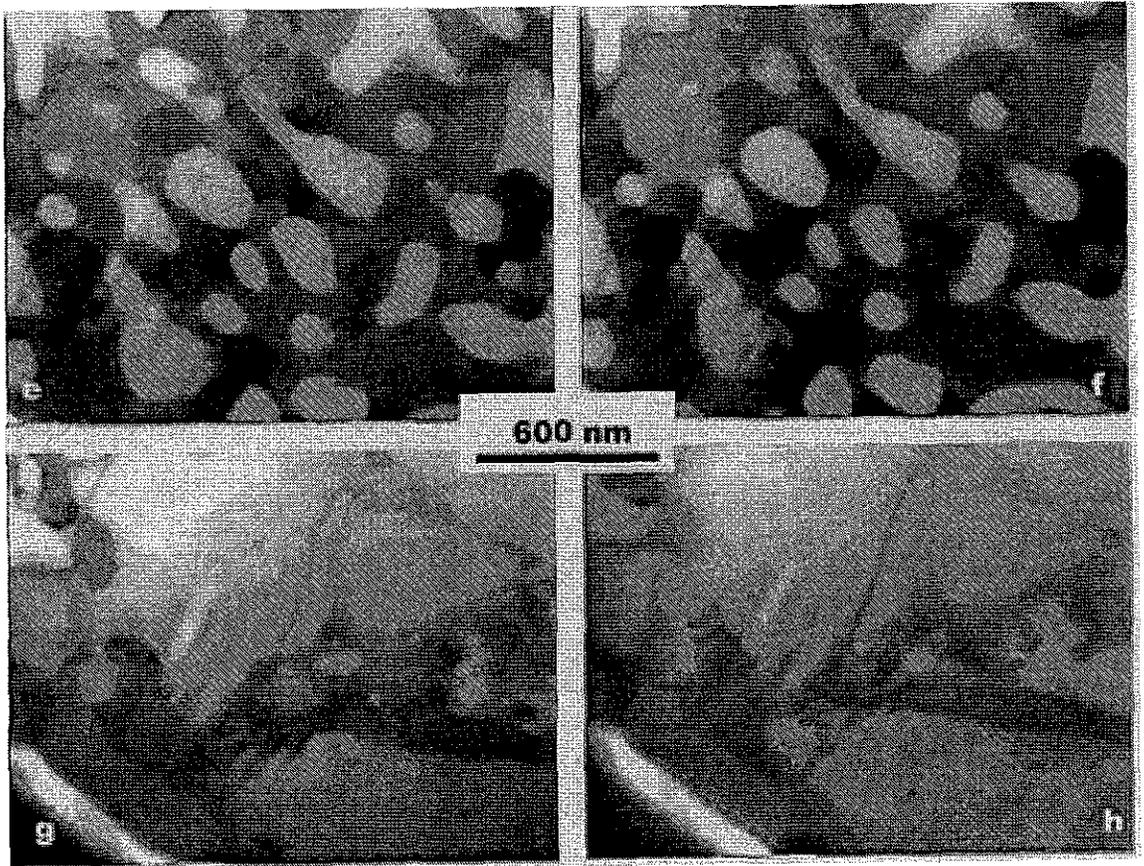


Fig. 5 Transformación isotérmica de fase, $\alpha + \eta \rightarrow \beta$ a 283° C. a) 30 s, b) 49 s, c) 53 s, d) 55 s, e) 60 s, f) 70 s, g) 75 s, h) 90 s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

15-B



Fig. 6. Microestructura característica de la fase β de alta temperatura de la aleación eutectoide Zn-Al.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

15-C

3.1.1.1- Cinética de la Transformación de Fase en Calentamiento.

La cinética se establece del análisis de las imágenes de la microestructura en transformación filmadas "in situ". La transformación de fase en calentamiento se manifiesta con la disminución paulatina de las áreas de las fases originales hasta su desaparición y a la vez por la formación y crecimiento de la fase de alta temperatura, de tal manera que relacionando la variación de área con respecto al tiempo se obtiene la fracción transformada $y(t)$.

La cinética se puede establecer por la rapidez de desaparición de las fases de baja temperatura o por la rapidez de formación de la fase de alta temperatura; se analizan ambos casos.

Si se considera una reacción representada por la ecuación general:



donde X y Y son reactivos y C y D productos, y x , y , c y d la cantidad correspondiente en moles. La fracción transformada es $y(t)$:

$$y(t) = \frac{c_x(0) - c_x(t)}{c_x(0) - c_x(\infty)}$$

donde $c_x(0)$, $c_x(t)$ y $c_x(\infty)$ son las concentraciones de X inicial, al tiempo t y cuando la reacción es completa, respectivamente.

Las gráficas de las figuras 7, 8 y 9 se obtuvieron del análisis de las imágenes de las transformaciones de la microestructura en distintos experimentos, relacionando la fracción transformada $y(t)$ contra el logaritmo del tiempo, $\log t$, a la temperatura de transformación de fase, aproximadamente 283 °C. Los datos se generan midiendo un área inicial de una fase a un tiempo inicial, la variación de área se registra en función del tiempo, y con éstos datos se calcula la fracción transformada; la gráfica de la cinética de la transformación de fase se obtiene graficando la fracción transformada contra el logaritmo del tiempo.

Las curvas experimentales ajustan bien con una ecuación del tipo Johnson-Mehl y se comparan con las de la referencia, [61]. El ajuste se hace con el programa "Origin" [62], especificando el tipo de ecuación. La ecuación de Johnson-Mehl es:

$$y = 1 - e^{-kt^n}$$

donde k es una constante de velocidad de reacción (tiempo^{-1}) y n es un exponente del tiempo el cual indica el "orden" de la reacción. La ecuación anterior se representa por una curva sigmoideal. En las reacciones en estado sólido que siguen la teoría de nucleación y crecimiento, en la curva sigmoideal se distinguen tres etapas: iniciación, desarrollo y finalización; en las gráficas de la cinética de la transformación de fase, la primera etapa la cual corresponde a la iniciación, se desarrolla lentamente lo que está indicado por una pendiente pequeña; la etapa de desarrollo tiene una pendiente distinta y mas grande lo cual

quiere decir que se realiza a una rapidez mayor. La pendiente de la etapa de finalización es pequeña, por lo tanto la finalización es lenta.

3.1.1.2- Constante de velocidad de reacción.

La constante de velocidad de reacción k indica la rapidez específica con la cual se desarrolla la reacción; se puede obtener de la gráfica de la ecuación de Johnson-Mehl en forma lineal; para esto es necesario graficar $\log \log 1/(1-y)$ vs $\log t$; si la gráfica es lineal, la constante de velocidad k es la intersección con el eje x y n es la pendiente; n es el orden de reacción, es decir, la manera con la cual la rapidez de reacción varía de acuerdo a las concentraciones de las sustancias reactantes. Otro método, más recomendable que el anterior, es obtener la constante directamente de los datos de la curva de transformación [61]. De la ecuación anterior se tiene que $1/k$ es igual al tiempo t en que:

$$y = \frac{e-1}{e} = 0.6321 \quad \text{y} \quad t = \frac{1}{k} \Rightarrow k = \frac{1}{t}$$

de los datos de rapidez de formación de β , para $y=0.6321$, $t \cong 8$ s; sustituyendo para k :

$$k = \frac{1}{8} = 0.12 \text{ s}^{-1}$$

Las gráficas se obtuvieron con el programa "Origin"; éste programa calcula directamente la pendiente. Los valores de k experimentales son semejantes a los presentados en [61]. Los datos son consistentes, corroborándose con los experimentos realizados en distintas fechas de los cuales resultan gráficas semejantes (Figs 8 y 9). En la Fig. 10 se muestra una gráfica log-log de donde también se puede obtener la constante de velocidad de reacción; la pendiente de la gráfica es el "orden" de reacción $n = 0.6$. Los valores de k y n se sustituyen en la ecuación general de Johnson-Mehl y se obtiene la ecuación particular de ésta reacción:

$$y = 1 - e^{-0.12t^{0.6}}$$

En el Apéndice B "CINÉTICA" se presenta un resumen de la teoría sobre la cinética de reacciones en estado sólido [61].

Log t	y
1.477	0.025
1.690	0.1186
1.724	0.1694
1.740	0.2033
1.778	0.305
1.845	0.6271
1.875	0.822
1.954	1

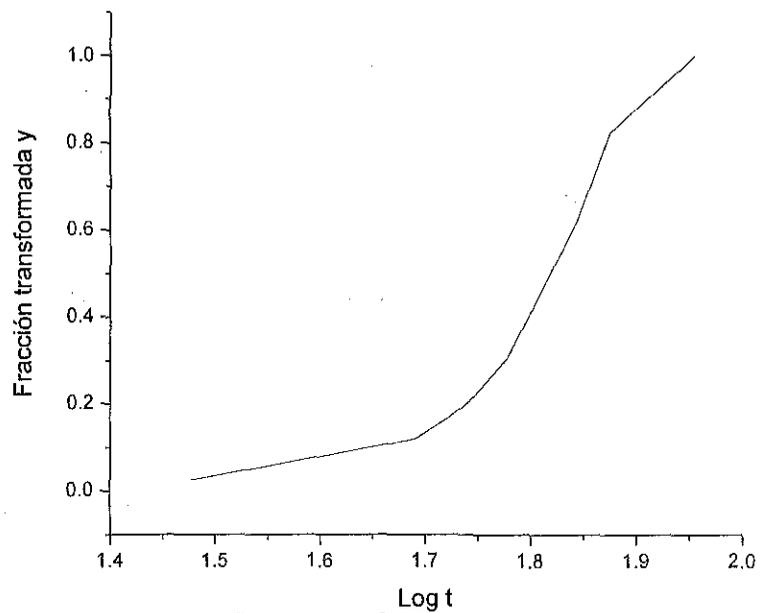


Fig. 7. Rapidez de transformación de α

Log t	y
0.477	0.0972
0.778	0.2331
0.954	0.369
1.079	0.498
1.146	0.619
1.204	0.74
1.255	0.992
1.278	1

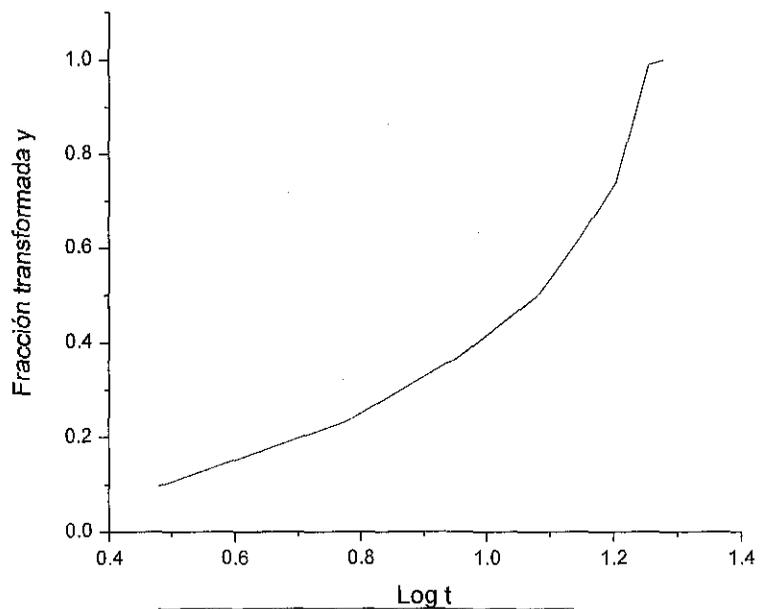


Fig. 8. Rapidez de formación de β

Log t	y
0	0.24
0.301	0.29
0.477	0.33
0.602	0.37
0.778	0.53
0.845	0.6
0.954	0.66
1.041	0.76
1.113	0.83
1.176	0.91

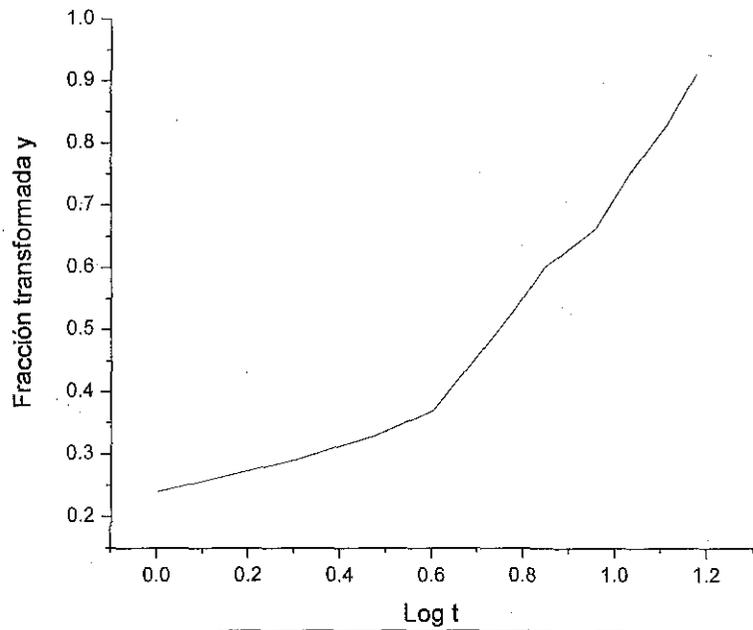


Fig. 9. Rapidez de formación de β

Log t	$\log y/1-y$
1.47	-3.4097
1.54	-2.5684
1.6	-2.2556
1.69	-1.7834
1.77	-1.5523
1.84	-1.3746
1.9	-1.1198
1.95	-0.8513
1.97	-0.7063
1.98	-0.5069
1.991	-0.3305
1.995	-0.0256

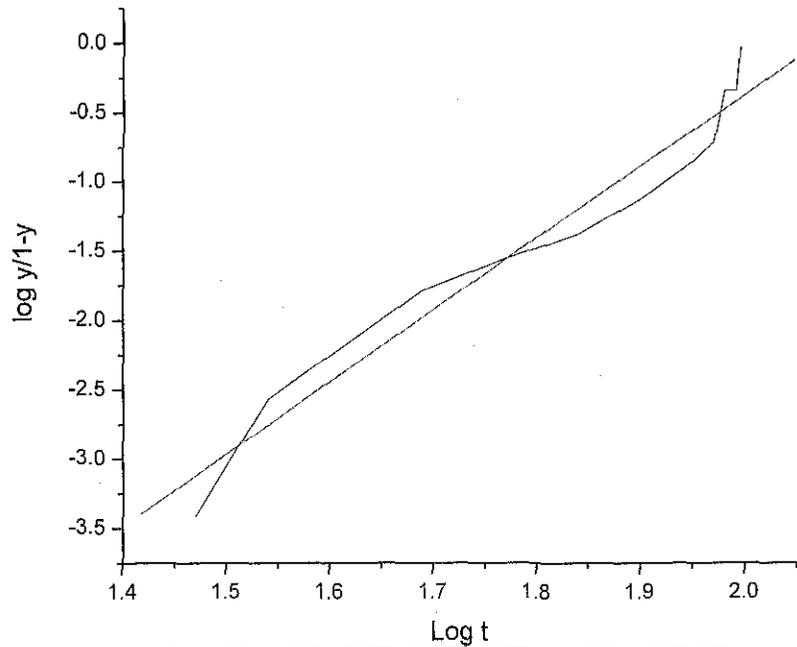


Fig. 10. Rapidez de formación de β

3.1.2.- Transformación de Fase de la Perlita Fina.

El proceso de solidificación rápida generó una microestructura globular metaestable la cual se transformó en perlita fina por envejecido a temperatura ambiente. La perlita fina está formada por placas de fases α y η alternadas, la amplitud promedio de las placas es $\lambda=13$ nm, producto de una reacción de precipitación discontinua. Esta microestructura se sometió a calentamiento hasta transformación de fase, la metodología es la siguiente.

El calentamiento de las muestras es "in situ", el registro de los experimentos se hizo desde temperatura ambiente; el calentamiento es rápido hasta los 100 °C, después de esta temperatura la rapidez de calentamiento disminuyó a razón de 5 °C/min con intervalos de estabilización de 3 minutos.

Aproximadamente a los 110 °C la perlita fina empieza a transformarse en perlita gruesa, Fig. 11a; el engrosamiento requiere de un número variable de laminillas finas; dependiendo del número de laminillas finas las laminillas resultantes serán más o menos gruesas; el número de laminillas finas varía entre 6 y 15 para obtener una laminilla gruesa, Fig. 11b. El contraste entre las fases de la perlita gruesa es más definido al aumentar la temperatura; cuando se alcanza una temperatura cercana a los 210 °C, la perlita fina ha desaparecido en su totalidad, Fig. 11c; el mecanismo de la reacción en el estado sólido corresponde a engrosamiento discontinuo, el cual ocurre sin registrarse transformación de fase [60]. Al alcanzar 270 °C la rapidez de calentamiento se redujo a 1 °C/min permitiendo la estabilización de las muestras, el objetivo fue detectar el inicio de la transformación de fase.

A 290 °C se hacen visibles zonas de una nueva fase, la formación y crecimiento de la nueva fase es en las fronteras de las fases de baja temperatura; la nueva fase crece más rápidamente a lo largo de las laminillas ricas en Al, pero también se forman en los fronteras de grano; cuando los granos de la fase en formación alcanzan las zonas ricas en Zn, crecen rápidamente en forma radial. La fase de alta temperatura se forma a partir de las fases α y η por lo que éstas desaparecen; la microestructura resultante es granular poligonal de tamaño variable, desde 20 nm hasta más de 300 nm; ésta microestructura es característica de la fase β de alta temperatura, Fig. 11d.

La transformación de las fases α y η para formar la fase β es una reacción sólido-sólido en dos etapas, engrosamiento discontinuo y disolución discontinua. La etapa del engrosamiento discontinuo es la segregación de los elementos en exceso contenidos en ambas fases, es decir, la fase α está sobresaturada en Zn y la fase η en Al, razón por la cual están fuera de equilibrio; el calentamiento lento provoca la segregación del exceso de elementos en solución, esto da lugar a la formación de la perlita gruesa de fases de equilibrio. En la segunda etapa las fases de equilibrio se transforman en la fase β de alta temperatura, es decir, se realiza la transformación eutectoide en calentamiento por disolución de Zn en la celda unitaria del Al; al admitir Zn, la celda c. F. del Al se deforma a una estructura rombohedral primero y finalmente a triclínica. Si la temperatura se mantiene constante al iniciar la transformación, ésta se realiza de una manera lenta, si la temperatura se aumenta por arriba de la temperatura de transformación eutectoide, la transformación es rápida.

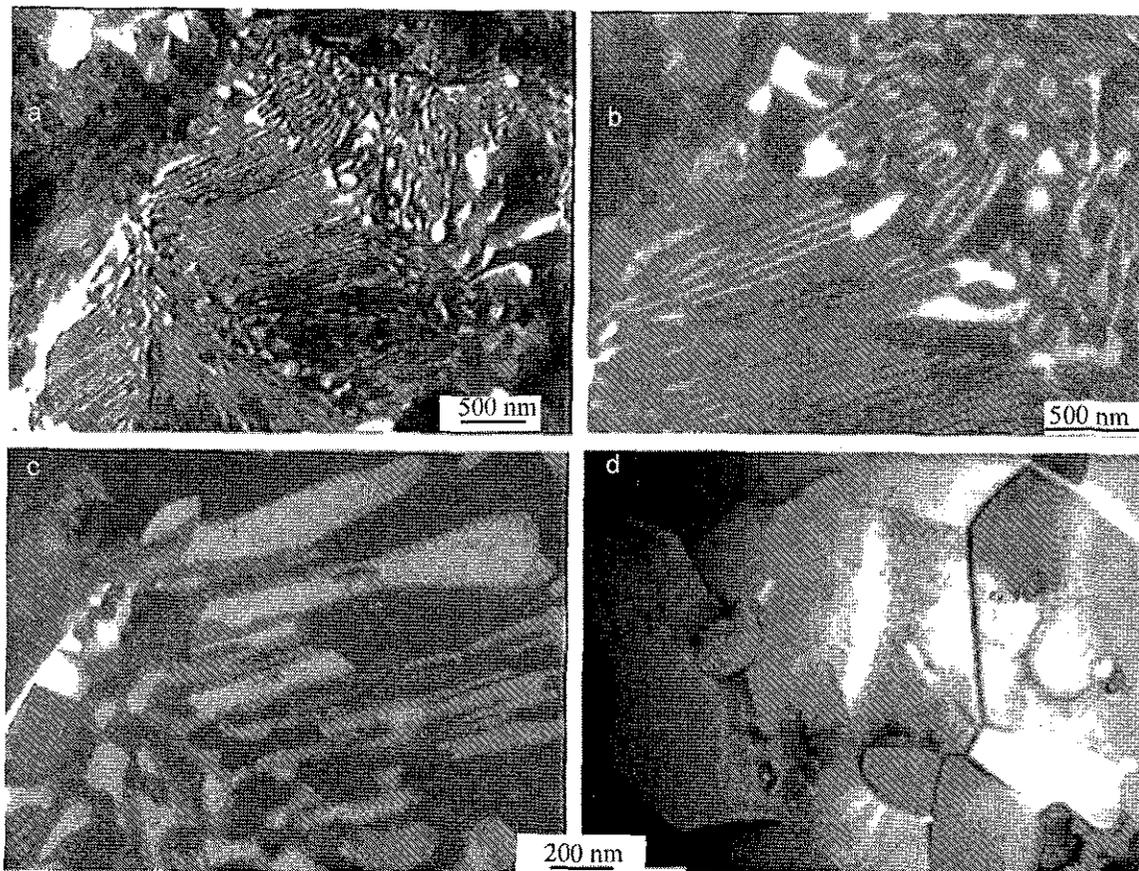


Fig.11 Transformación de perlita fina metaestable a perlita gruesa a diversas temperaturas. a)110° C b)150° C, c) 210° C, d) Transformación de perlita gruesa a fase beta. (T = 290° C)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.2.1- Cinética de la Transformación de Fase en Calentamiento.

Los datos para las gráficas de las transformaciones de fase se obtuvieron de las imágenes impresas de las videograbaciones; la gráfica se obtiene por la variación de área contra tiempo; se seleccionaron áreas de las fases y se hizo un seguimiento del crecimiento o de la disminución con respecto al tiempo, se obtuvieron las fracciones transformadas y se graficaron contra el tiempo. Las gráficas de la transformación de fase también corresponden a una "sigmoïdal" y se ajustan a una ecuación del tipo de Johnson-Mehl; en la práctica, si $k > 1 \text{ s}^{-1}$ significa que la reacción es muy rápida [61].

Los datos experimentales concuerdan con los modelos teóricos propuestos; en éstos se propone que la transformación empieza a baja rapidez, la rapidez máxima se registra cuando $y=1/2$ [61], y la finalización de la transformación es lenta. En los video-films de las transformaciones grabadas "in situ" se observan pequeños cambios en la microestructura al inicio de la transformación de fase, después hay un movimiento en forma de "frentes" de reacción que se mueven muy rápido y la transformación finaliza con cambios microestructurales lentos.

Las gráficas siguientes representan los cambios microestructurales que ocurren hasta alcanzar la transformación de fase. La primera etapa corresponde a la rapidez de formación de perlita gruesa a partir de perlita fina sin transformación de fase, Fig. 12; la segunda etapa es la transformación de fase. Esta etapa se puede representar por la rapidez de disolución de las fases de baja temperaturas o por la rapidez de formación de la fase de alta temperatura. Las gráficas de las Figs. 13 y 14 representan la rapidez de formación de la fase β y la rapidez de disolución de la fase α .

3.1.2.2-Constante de Velocidad de Reacción.

De los datos anteriores se tiene que para $y = 0.631$ corresponde $t = 20.33 \text{ s}$; por consiguiente el valor de k es:

$$k = \frac{1}{t} = \frac{1}{20.33} = 0.0491 \text{ s}^{-1}$$

El valor de $n = 1.7$ se encuentra con las gráficas $\log \log 1/(1-y)$ contra $\log t$, y es la pendiente de la Fig. 15.

El valor promedio de la pendiente de las gráficas $\log \log$ está dentro del rango propuesto ($0.5 < n < 2.5$) en [61] para reacciones autocatalíticas, lo mismo que el valor de la constante de reacción el cual debe ser $k < 1$; si $k > 1$ la reacción es muy rápida.

t, seg	nm
0	0
30	38.4
60	76.8
105	191.9
150	345.42
210	729.22
270	997.9
330	1496.8

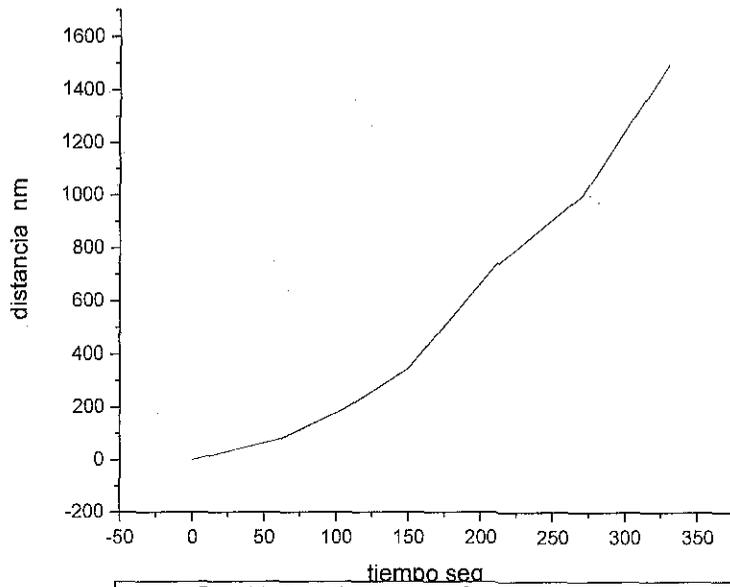


Fig. 12. Rapidez de transformación perlita fina a gruesa

Log t	y
0.698	0.0007
1	0.15
1.176	0.4
1.301	0.62
1.361	0.71
1.397	0.78
1.447	0.89
1.477	0.95
1.505	1

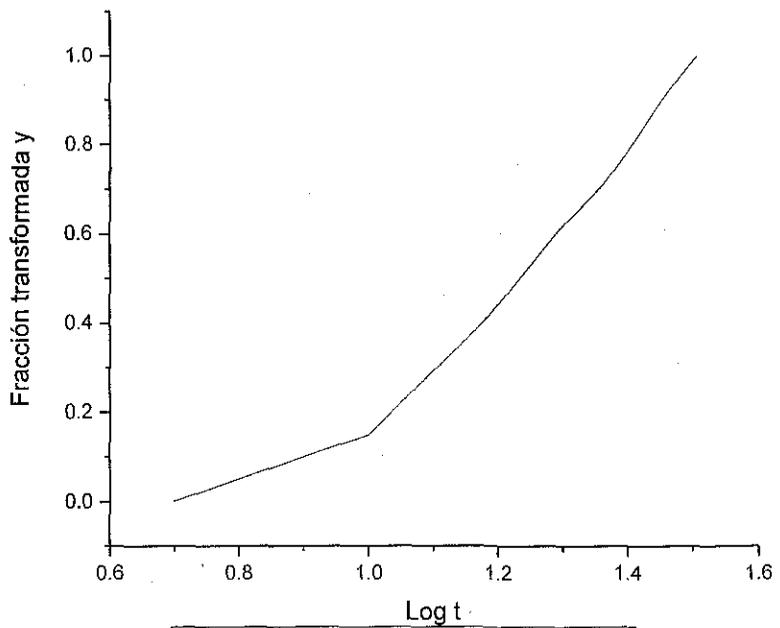


Fig. 13. Rapidez de formación de β

Log t	y
1.477	0.025
1.690	0.1186
1.724	0.1694
1.740	0.2033
1.778	0.305
1.845	0.6271
1.875	0.822
1.954	1

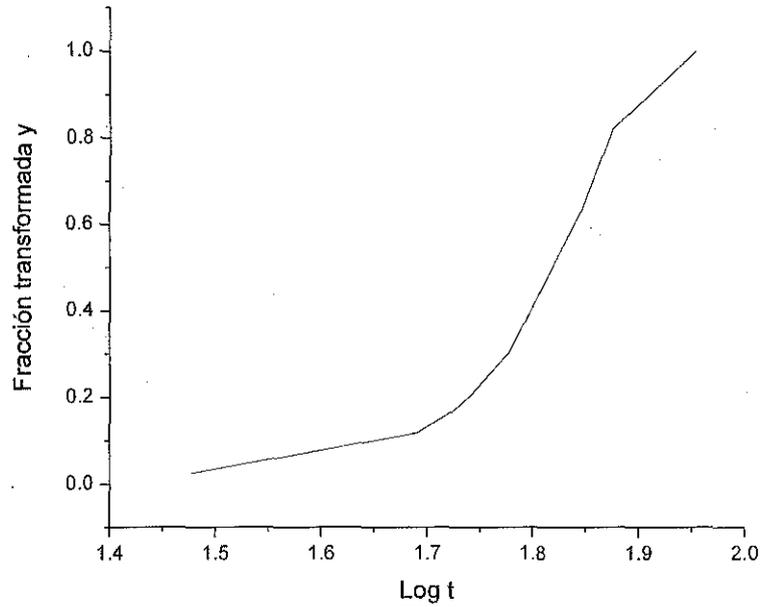


Fig. 14. Rapidez de disolución de α

Log t	Log Log 1/1-y
0.698	-2.515
1	-1.151
1.176	-0.653
1.301	-0.496
1.361	-0.269
1.397	-0.035
1.447	-0.018
1.477	0.114

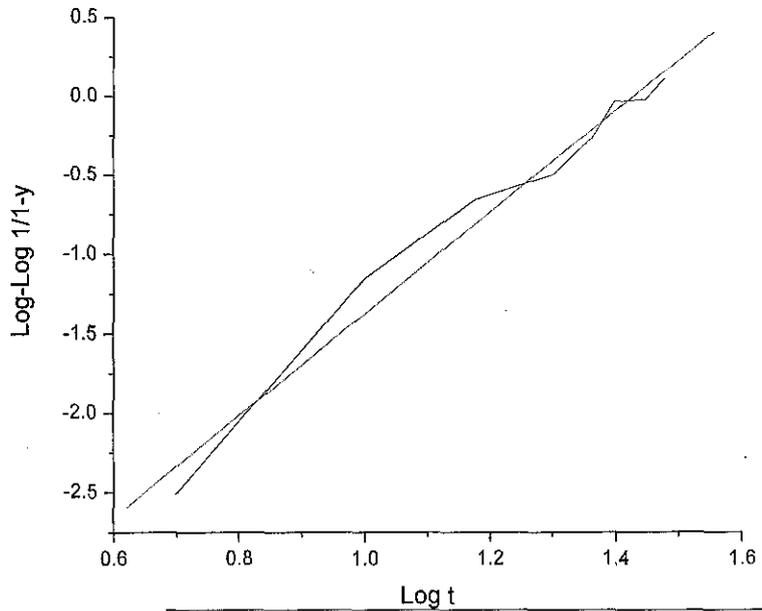


Fig. 15. Gráfica log-log de rapidez de formación de β

3.1.3.- Transformación de Fase de la Perlita de Enfriamiento Lento.

Si la fase β obtenida in situ se transforma en enfriamiento dentro del MET, se obtiene una microestructura perlítica semejante a la de una aleación de fundición y colada; la amplitud de las laminillas es mayor que las de enfriamiento rápido. Si ésta microestructura se somete a calentamiento no se registra el engrosamiento que se observó en la microestructura perlítica de solidificación rápida. La transformación de fase de la perlita gruesa ha sido muy estudiada; con éstos experimentos se corrobora el mecanismo reportado por muchos autores, es decir, una reacción de disolución discontinua de dos fases (α , c. F. y η , h.c.) para formar una sola fase con una estructura cristalina distinta, es decir, la transformación eutectoide en calentamiento. La transformación de fase se inicia al sobrepasar la temperatura eutectoide. Los primeros efectos del calentamiento los registra la fase rica en Zn; éstos se manifiestan como una disminución en el tamaño de las zonas de la fase η , es decir, una reacción de disolución discontinua; a la vez que esto sucede, se observa un cambio de tonalidad en las zonas adyacentes ricas en Al, es decir, en la fase α . Este cambio en la tonalidad de gris se debe al aumento de concentración de Zn en la fase rica en Al; esta etapa es de iniciación para la formación de la fase de alta temperatura. La cinética de la transformación de fase está representada por las Figs. 13 y 14 en las que se indica la rapidez de disolución de la fase de baja temperatura y la rapidez de formación de la fase de alta temperatura; la constante k y el orden de reacción n son las mismas que las calculadas para la perlita gruesa obtenida de perlita fina ($k = 0.05 \text{ s}^{-1}$ y $n = 1.7$). Las imágenes de la Fig. 16 muestran una secuencia de la transformación de fase de la microestructura perlítica formada por enfriamiento lento. En ella se observa el proceso de disolución de las fases α y η para transformarse en β .

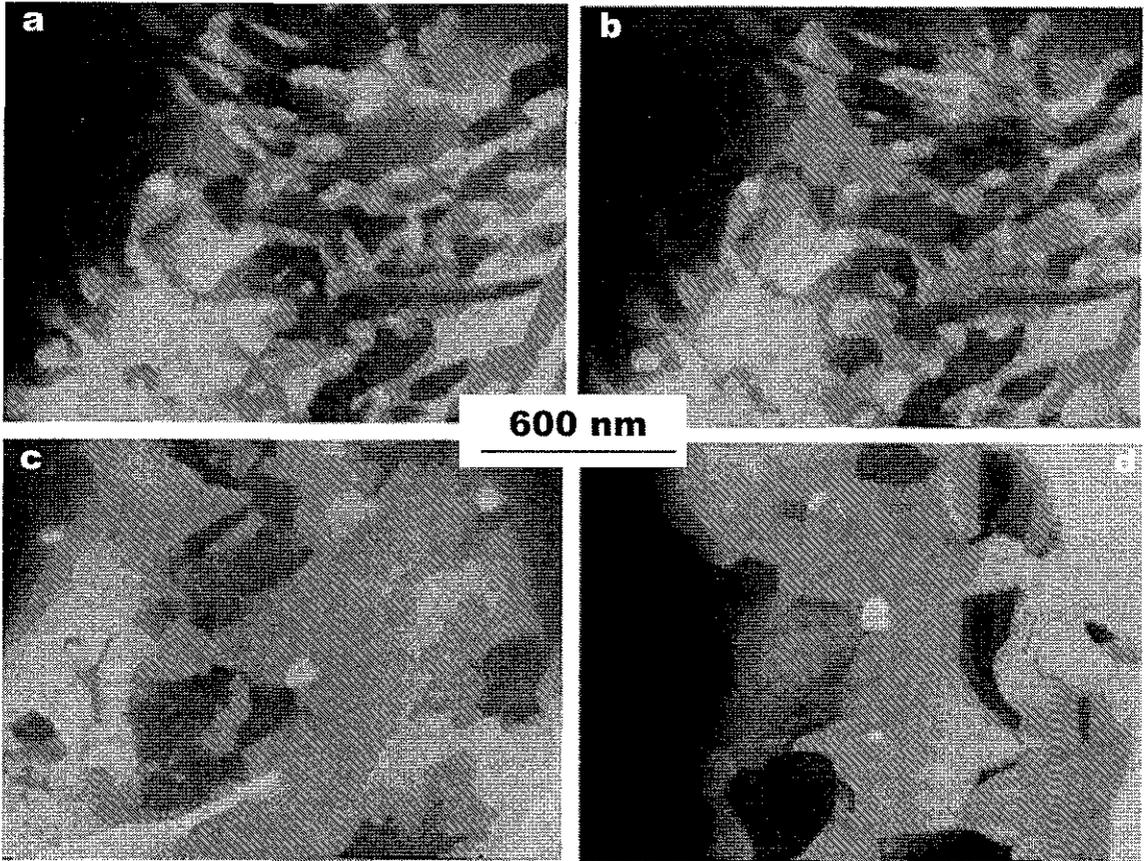


Fig.16 Transformación isotérmica de fase, $\alpha + \eta \rightarrow \beta$. a) 30 s, b) 55 s, c) 70 s, d) 90 s.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

24-A

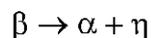
3.1.4.- Transformación de Fase en Enfriamiento.

La transformación de fase en enfriamiento ocurre por una reacción muy semejante a la precipitación discontinua mediante la cual se obtiene una microestructura lamellar de dos fases, donde una fase producto tiene la misma estructura cristalina que la fase original; la diferencia con respecto a la reacción de precipitación discontinua es que las estructuras de las fases producto son muy distintas a la fase original. En la aleación Zn-Al, a la fase rica en Zn se le considera el precipitado. El crecimiento de los precipitados ocurre por difusión de las especies atómicas. Los lugares propicios para las primeras nucleaciones y crecimiento de las fases de baja temperatura son las fronteras de grano que forman vértices. Otros lugares adecuados en los cuales se observa el crecimiento de precipitados son las fronteras de grano con defectos; la morfología de los precipitados que crecen en éstas zonas es semi-elipsoidal, Fig. 17a-b. En las primeras etapas de su desarrollo, entre los precipitados existen separaciones. La nucleación se inicia a temperaturas un poco menores a la eutectoide. Si el enfriamiento continúa los precipitados se observan como "domos" alternados en las fronteras de grano, éstas se deforman dando la impresión de una "S", debido a esta morfología ha sido denominado mecanismo de "S" por Fournelle [54], Fig. 17c. Al disminuir la temperatura a 240 °C, éstos precipitados crecen y se unen entre sí, observándose que las fronteras de grano registran un engrosamiento formando las laminillas de fase η de la microestructura perlítica al disminuir la temperatura, Fig. 17d; dependiendo de la rapidez de enfriamiento, será su amplitud, a menor rapidez de enfriamiento mayor amplitud de las laminillas.

En sitios de defectos cristalinos, como son las dislocaciones, también se inicia la formación de las fases de baja temperatura. En el interior de los granos de la fase de alta temperatura se observa el desarrollo de precipitados blancos con la disminución de la temperatura; éstos precipitados son de fase η en formación los cuales dan lugar a la formación de laminillas. Al término del enfriamiento la microestructura resultante es perlita, la amplitud de las laminillas depende de la rapidez de enfriamiento. En las imágenes de la Fig. 17e-h se observa la formación y engrosamiento de fases de baja temperatura en fronteras de grano.

3.1.4.1- Cinética de la Transformación de Fase.

En enfriamiento, la reacción eutectoide es [60]:



La ecuación indica que la rapidez de desaparición de β es equivalente a la rapidez de formación de α y η . La cinética de la transformación de fase se estableció midiendo la rapidez de disolución de la fase β y/o la rapidez de formación de las fases de equilibrio. Se tomaron lecturas de la disminución de áreas de la fase de alta temperatura en función del tiempo, para ello se utilizaron imágenes impresas de las películas de las transformaciones de fase; los datos son disminución ó aumento de área con respecto al tiempo.

Las Figs. 18, 19 y 20 corresponden a la cinética de la transformación de fase en enfriamiento; las Figs. 18 y 19 son fracción transformada y contra el logaritmo del tiempo ($\log t$) y la Fig. 20 es log-log.

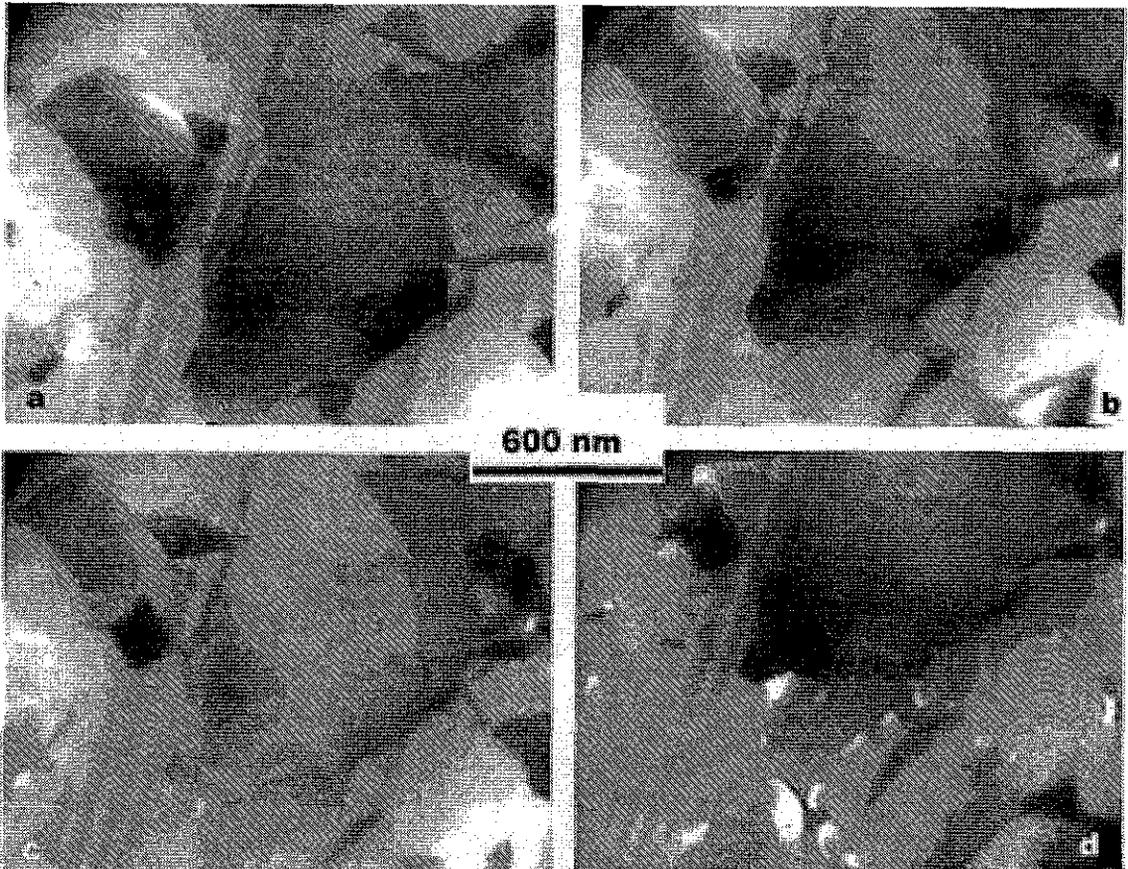
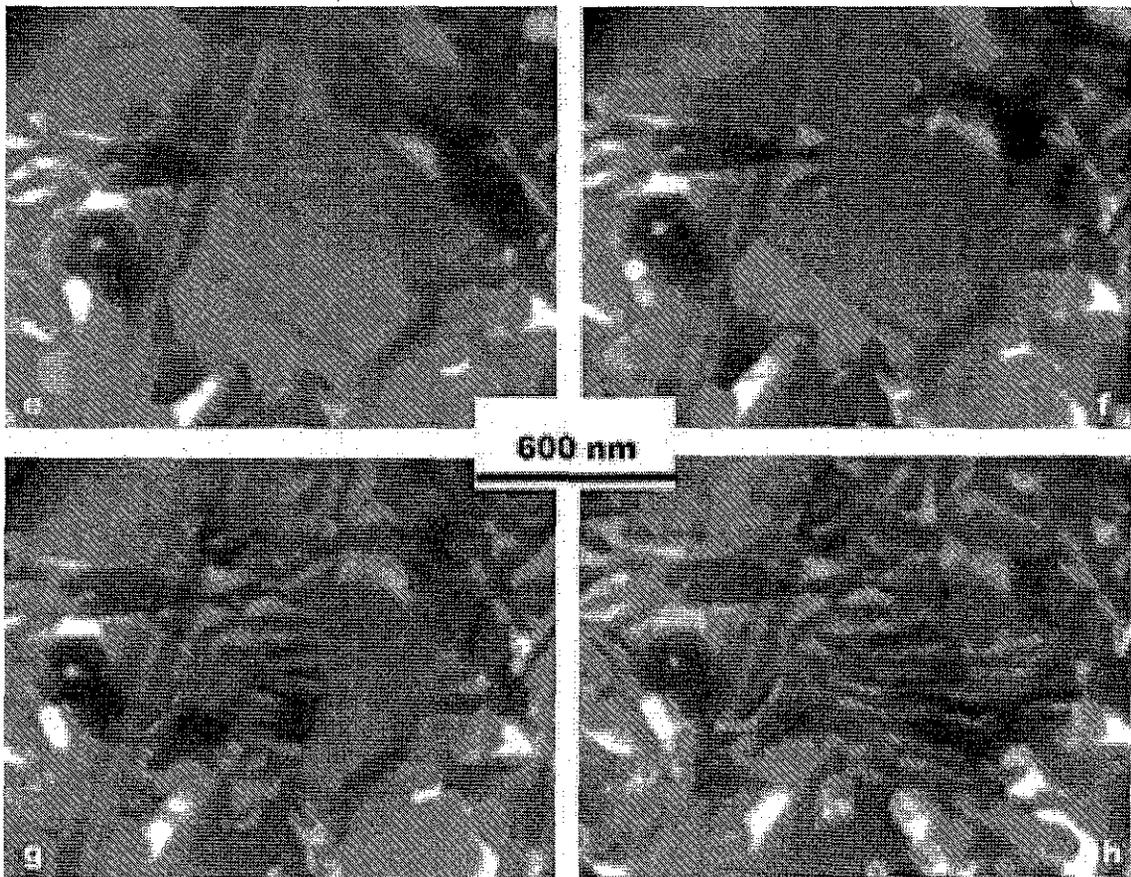


Fig. 17 Transformación durante el enfriamiento. a) 270° C, b) 265° C, c) 260° C, d) 250° C, e) 240° C, f) 200° C, g) 100° C, h) 20° C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



25-B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.1.4.2- Constante de Velocidad de Reacción

La constante de velocidad de reacción se obtiene de la misma manera que en los casos anteriores. Los datos experimentales de la fracción transformada ($y = 0.6321$), para la fase α , corresponden a un tiempo promedio de 10 s, por consiguiente $k = 0.1 \text{ s}^{-1}$.

De la gráfica log-log (Fig. 20) $n = 1.3$ es la pendiente. Este valor también está dentro del rango para reacciones autocatalíticas reportado en [61]. Los valores de la constante de velocidad y el orden de reacción reportados en [61] fueron propuestos para reacciones autocatalíticas en aceros pero se aplican a otras aleaciones, en éste caso el eutectoide Zn-Al.

Log t	y
--	1
0.698	0.967
1	0.792
1.113	0.606
1.176	0.458
1.230	0.218
1.278	0.044
1.301	0

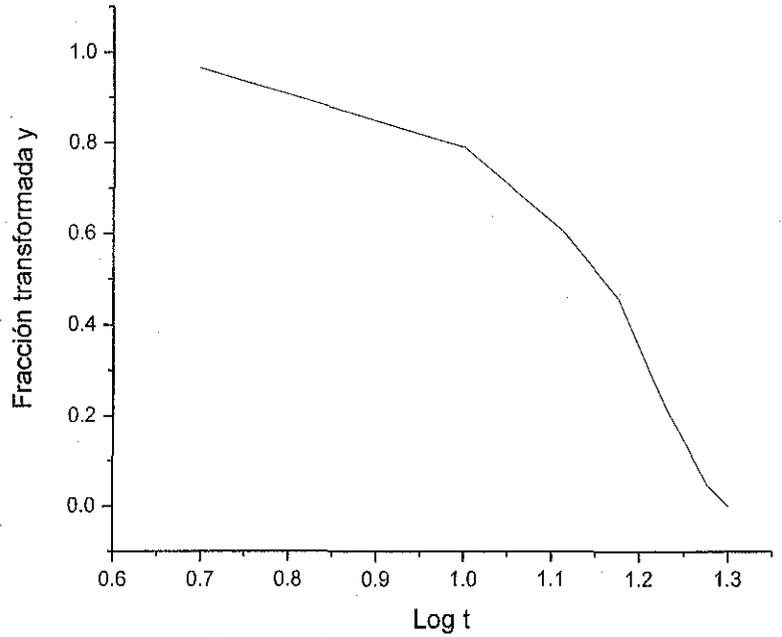


Fig. 18. Rapidez de desaparición de β

Log t	y
--	0
0.698	0.061
1	0.187
1.113	0.378
1.176	0.537
1.230	0.686
1.278	1

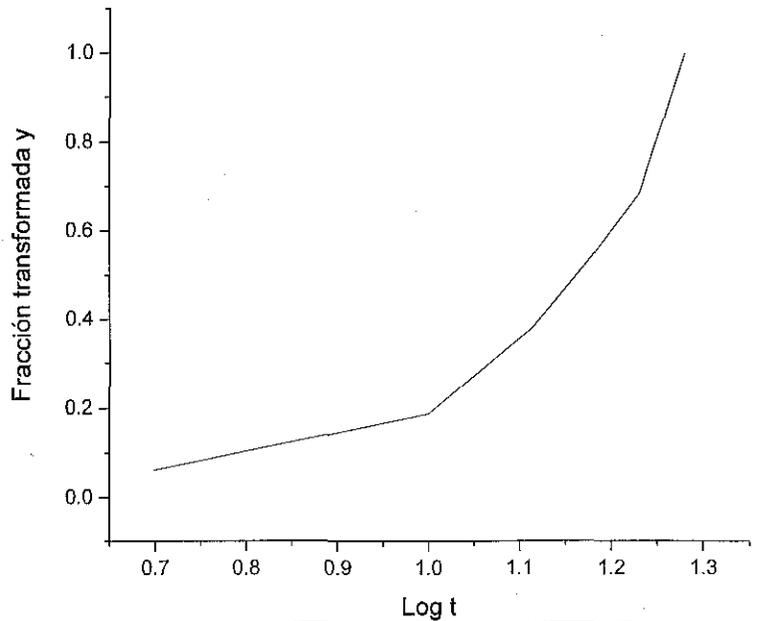


Fig. 19. Rapidez de formación de α

Log t	log log 1/1-y
0.477	-1.1119
0.698	-0.659
0.845	-0.335
0.954	-0.304
1	-0.263

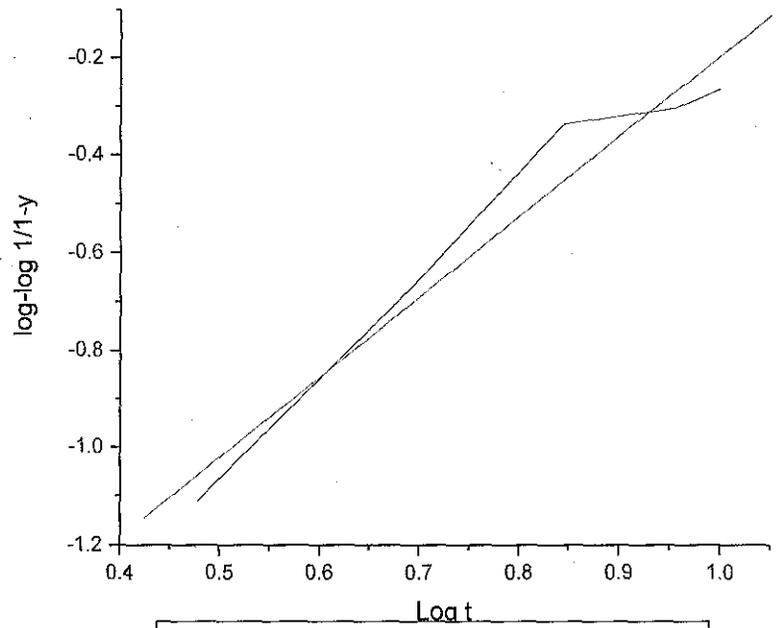


Fig. 20. Gráfica log-log de rapidez de formación de η

3.2.- DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA FASE β .

3.2.1.- Difracción de Rayos-X a Alta Temperatura.

La técnica principal para la determinación de la estructura cristalina de los materiales es la difracción de rayos-X. La teoría se fundamenta en la difracción de los rayos-X por los planos atómicos de los materiales; para que exista difracción se debe cumplir la ley de Bragg. La interacción de los rayos-X con la materia esencialmente ocurre por medio de dos procesos:

1. Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía. Ellos constituyen la radiación dispersada con exactamente la misma longitud de onda de la radiación incidente. Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía; ellos constituyen la radiación Compton con longitud de onda ligeramente mayor que la longitud de onda de la radiación incidente.
2. Los fotones pueden ser absorbidos por los átomos de un "blanco" y aumentará su temperatura. Las discontinuidades en las curvas de absorción son causadas por el efecto fotoeléctrico. En éste caso a energía del fotón es usada para remover uno de los electrones de las capas internas del material absorbedor. Este átomo puede volver a su estado de mínima energía por emisión de un fotón X cuya longitud de onda es característica de el átomo (radiación fluorescente).

En las referencias [63 y 64] se tratan ampliamente los fundamentos teóricos de la difracción de rayos-X.

La estructura de una substancia determina su patrón de difracción, ó más específicamente, la forma y tamaño de la celda unitaria determina las posiciones angulares de las líneas de difracción, y el arreglo de los átomos dentro de la celda unitaria determina las intensidades relativas de las líneas. Ya que la estructura determina el patrón de difracción, debe ser posible ir en la otra dirección y deducir la estructura del patrón. Es posible pero no de una manera directa. Dada una estructura se puede calcular su patrón de difracción de una manera directa, pero el problema contrario, aquella de calcular directamente la estructura del patrón observado, nunca ha sido resuelto. El procedimiento adoptado es esencialmente de ensayo y error. Sobre las bases de una estructura supuesta, es calculado su patrón de difracción y comparado con el observado. Si los dos concuerdan en todo detalle, la estructura supuesta es correcta; si no es así, el proceso es repetido cuantas veces sea necesario para encontrar la solución correcta.

La determinación de una estructura desconocida procede en tres grandes etapas.

- 1) La forma y tamaño de las celdas unitarias son deducidas de posiciones angulares de líneas de difracción. Primero se hace la suposición a cual de los siete sistemas cristalinos pertenece la estructura desconocida, después, sobre las bases de ésta suposición, los índices de Miller correctos son asignados a cada reflexión. Esta etapa es denominada indexando el patrón de difracción y es posible únicamente cuando se ha hecho la elección correcta del sistema cristalino. Una vez hecho esto, la forma de la celda cristalina es conocida, y su tamaño es calculable de las posiciones e índices de Miller de las líneas de difracción.
- 2) Después, el número de átomos por celda unitaria es calculado de la forma y tamaño

de la celda unitaria, la composición química de la muestra y su densidad medida.

- 3) Finalmente, las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria son deducidas de las intensidades relativas de las líneas de difracción.

Únicamente cuando éstas tres etapas han sido cumplidas está completa la determinación de la estructura. La tercera etapa es generalmente la más difícil y existen muchas estructuras las cuales son conocidas de manera incompleta en el sentido de que esta etapa final aún no ha sido hecha. Como la fase de alta temperatura estudiada en éste trabajo se forma a partir de una solución sólida, las posiciones atómicas en su estructura serán ocupadas indistintamente por átomos de un elemento u otro. Este trabajo se realizó con el objetivo de conocer el tipo de estructura de la fase de alta temperatura .

Los experimentos de rayos-X para conocer la estructura cristalina de la fase β del sistema Zn-Al se realizaron con radiación $\text{CuK}\alpha$ en un difractómetro Rigaku DMAX2200 equipado con una cámara de alta temperatura y calibrado con un certificado estándar de silicio a 370 °C la cual fue la temperatura de trabajo. Antes de los experimentos de difracción, la muestra de Zn-Al fue calentada hasta 370 °C a una rapidez de calentamiento de 5 °C/min y se mantuvo a ésta temperatura durante 9 horas para asegurar la transformación de fase; el paso fue de 0.2°.

La Fig. 21a muestra un difractograma típico tomado después de la estabilización de 9 horas. Los picos observados coinciden con el patrón de aluminio. Una observación detallada de los picos difractados muestran la presencia de reflexiones extra. A fin de obtener una separación relativa de los picos de difracción, se decidió analizar algunos picos de Bragg seleccionados usando un programa de identificación de picos [65]. Se definió la aparición de multipletes en cada reflexión como se muestra en las Figs. 21b-f donde las reflexiones (111) y (200) del patrón de aluminio se dividen en 4 y en 3 picos respectivamente y las reflexiones (220), (331) y (222) de ángulos grandes se dividen en más de 6 picos. El análisis muestra que la estructura corresponde a una **estructura triclinica** con los parámetros de la celda dados en la Tabla 1, Fig. 21g. Los valores de d observados y calculados para la fase triclinica β son reportados en la Tabla 2, junto con los índices e intensidades correspondientes. Los cálculos de la intensidad y de d fueron hechos con el software CaRIne Crystallography 3.1, [69].

TABLA 1
Parámetros de Celda Triclinica de la fase β

Constantes de Red (pm)	Error Probable	Error Estándar
$a=285.857$	0.002	0.003
$b=285.283$	0.002	0.003
$c=285.847$	0.002	0.003
$\alpha=59.602$	0.0052	0.0288
$\beta=59.869$	0.0060	0.028
$\gamma=59.716$	0.0050	0.000

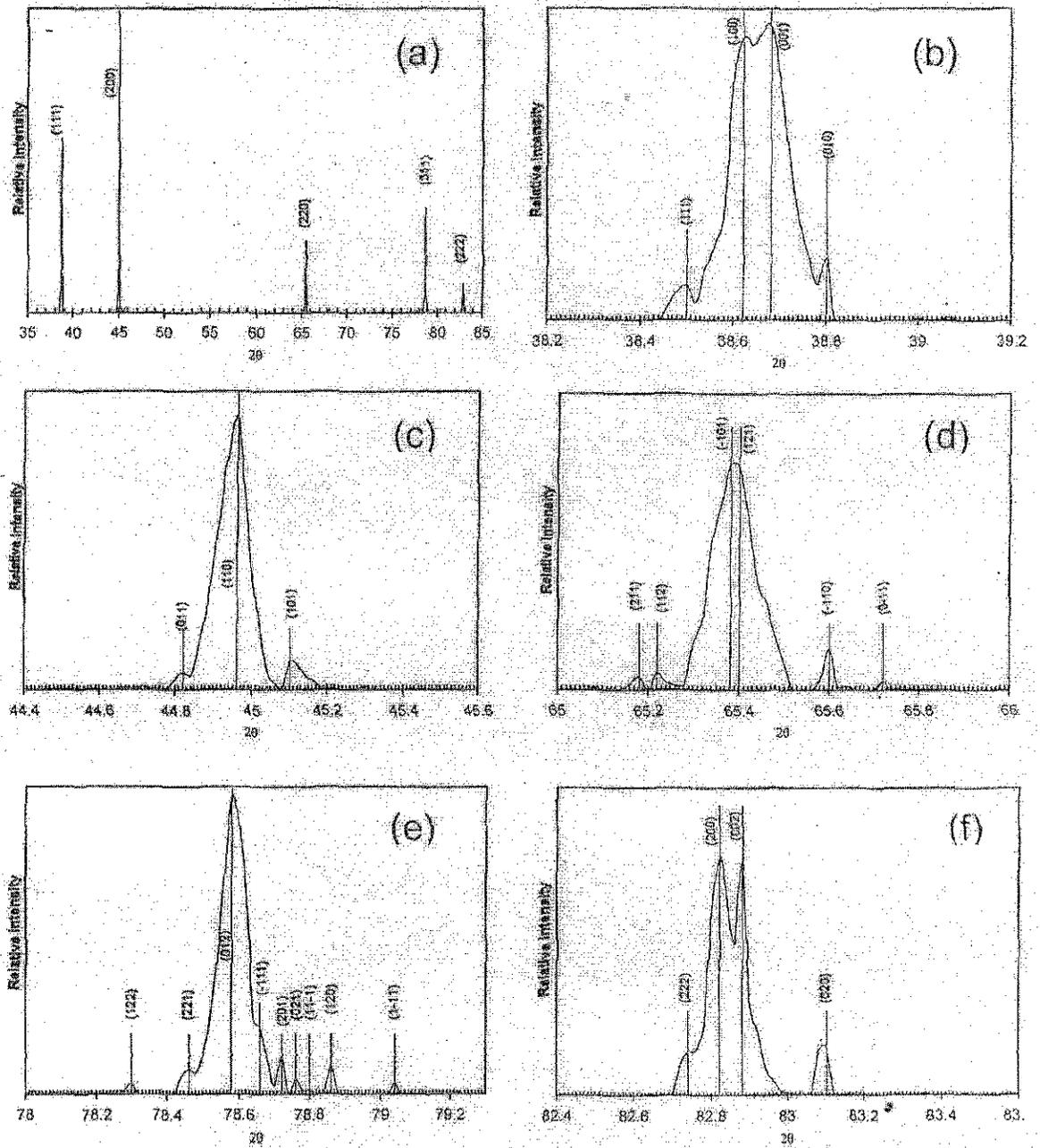


Fig. 21. Difractograma de rayos-X a 370 °C de la aleación Eutectoide Zn-Al.

TABLA 2
 Datos de rayos-X para fase β

Índices de planos (triclinica)	d Calculada (nm)	d Medida (nm)	Intensidad Relativa I/Imax	
			Calculada (%)	Medida (%)
(111)	0.2337	0.23364	34	10.71
(100)	0.2329	0.23294	100	58.17
(001)	0.2326	0.23260	100	69.69
(010)	0.2318	0.23191	99	38.37
(011)	0.2019	0.20206	65	10.17
(110)	0.2015	0.20146	64	100
(101)	0.2013	0.20087	64	46.31
(211)	0.1429	0.14301	20	3.46
(112)	0.1429	0.14293	20	3.77
(-101)	0.1426	0.14262	20	25.32
(121)	0.1426	0.14258	20	26.03
(-110)	0.1422	0.14220	19	15.59
(0-11)	0.1419	0.14197	19	2.85
(122)	0.1219	0.1220	11	6.78
(221)	0.1218	0.1218	11	6.78
(212)	0.1218	no observada	11	no observada
(012)	0.1218	0.12164	22	31.53
(210)	0.1217	no observada	22	no observada
(-111)	0.1216	0.12154	11	6.78
(201)	0.1215	0.12146	22	6.78
(021)	0.1214	0.12141	22	6.78
(11-1)	0.1214	0.12136	11	6.78
(102)	0.1214	no observada	22	no observada
(120)	0.1212	0.12128	22	6.78
(1-11)	0.1210	0.12105	11	6.78
(222)	0.1169	0.11655	3	3.39
(200)	0.1164	0.11643	10	9.82
(002)	0.1163	0.11639	10	9.49
(020)	0.1159	0.11641	9	4.75

3.2.2.- Microscopía Electrónica de Transmisión a Alta Temperatura.

El análisis de la estructura cristalina usualmente está basado en fenómenos de difracción causados por la interacción de la materia con electrones, con rayos-X y con neutrones. Si el material se estudia usando difracción de electrones, es decir, microscopía electrónica de transmisión (MET), además de las características cristalográficas (parámetros de red y simetría), se pueden conocer las características microestructurales, como son morfología, tamaño, distribución y orientación de granos; también número de fases y algunos defectos cristalinos.

Este subcapítulo está centrado en el estudio de la microestructura de la fase de alta temperatura y sus patrones de difracción de electrones ya que éstos están asociados necesariamente con la estructura cristalina. La teoría de difracción de electrones está dada ampliamente en [66 y 67]. Con la difracción de electrones se obtienen solamente posiciones de puntos ignorándose las intensidades. La razón por la que las intensidades de los haces de electrones no son medidas en el MET es que aquéllos son difractados muchas veces. Algunos conceptos de difracción de electrones coinciden con los de difracción de rayos-X, principalmente la ley de Bragg, pero también existen diferencias muy importantes, entre ellas:

- Los electrones tienen longitudes de onda mucho más cortas que los rayos-X.
- Los electrones son dispersados más intensamente debido a que interactúan con el núcleo y con los electrones de los átomos dispersantes a través de fuerzas de Coulomb.
- Los haces de electrones son fácilmente dirigidos debido a que los electrones son partículas cargadas.

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se hicieron en muestras transformadas in situ; la temperatura experimental fue mayor a la de transformación de fase. El procedimiento de calentamiento para cada tipo de microestructura se describió en el capítulo correspondiente a la cinética de las transformaciones de fase; para asegurar transformación de fase total las muestras se calentaron hasta 380 °C, pero debido a problemas de sublimación dentro del MET la temperatura promedio de trabajo fue de 350 °C. El tiempo de estabilización de las muestras a la temperatura de trabajo varió de 2 a 6 horas; al no observarse diferencias en la microestructura se eligió el periodo de 2 horas para el estudio de la fase de alta temperatura.

El MET se calibró con patrones de oro y aluminio a tres longitudes de cámara: 60, 80 y 100cm, a las cuales se tomaron los patrones de difracción.

Las imágenes de campo claro de la microestructura se tomaron a varias ampliaciones en regiones al azar; la microestructura de la fase de alta temperatura es granular poligonal equiaxial con tamaño de grano variable. En las Figs. 22 a 25 se muestran microestructuras típicas de alta temperatura en las cuales se observan varios tamaños de grano, desde 50 nm hasta mayores de 500 nm.

Los patrones de difracción se tomaron en varias direcciones; las mediciones de ángulos y distancias de éstos patrones se hicieron con el programa Adobe Photoshop [68], con una exactitud de 0.2 mm en distancias y 0.2° en ángulos.

Los patrones de difracción característicos de la fase β se analizan con el programa CaRIne 3.1, [69]. En las Figs. 26 a 33 se muestran patrones de difracción de la fase de alta temperatura. Tomando como referencia el punto del haz incidente, se obtienen ángulos y

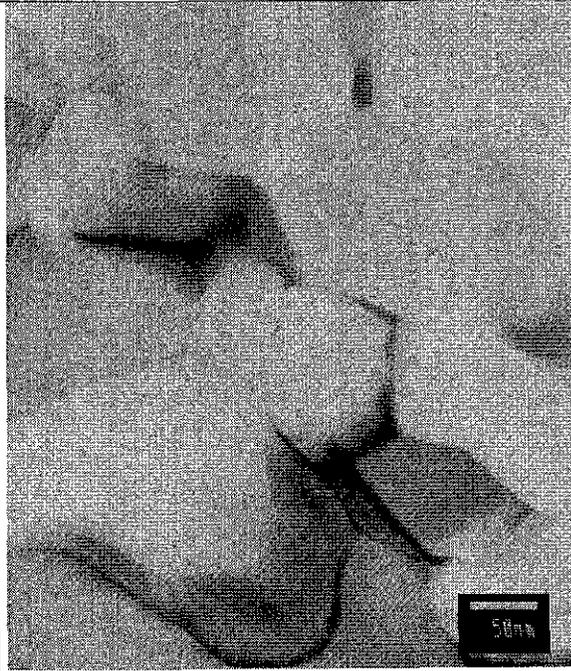


Fig. 22.- Microestructura de alta temperatura (A. T.) o fase β , sistema Zn-Al.

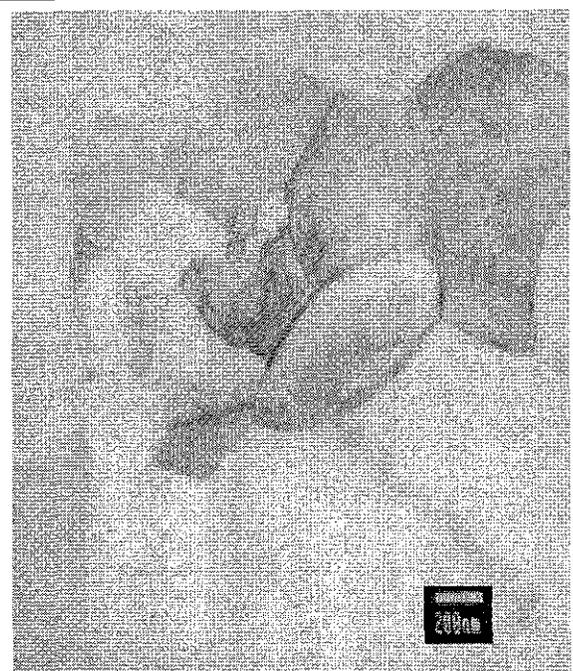


Fig. 23.- Microestructura de la fase β , sistema Zn-Al.

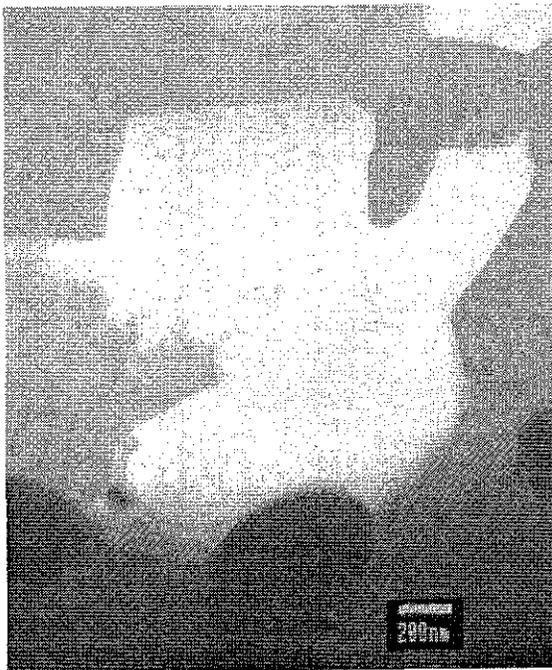


Fig. 24.- Microestructura de la fase β , sistema Zn-Al.

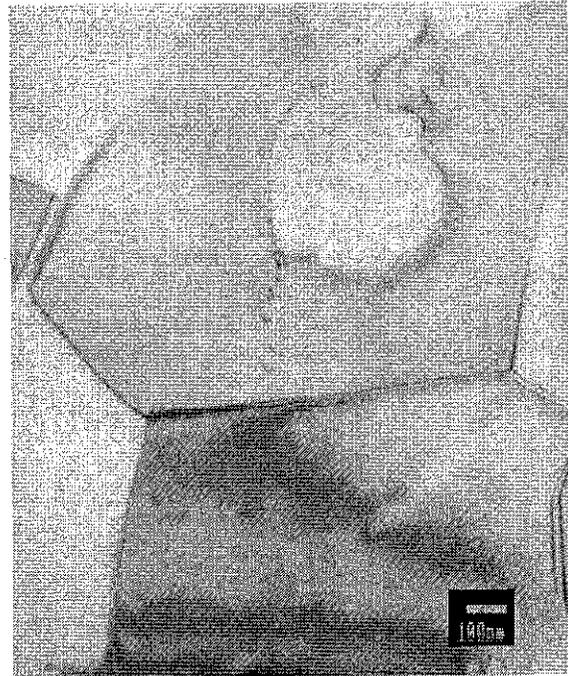


Fig. 25.- Microestructura de la fase β , sistema Zn-Al.

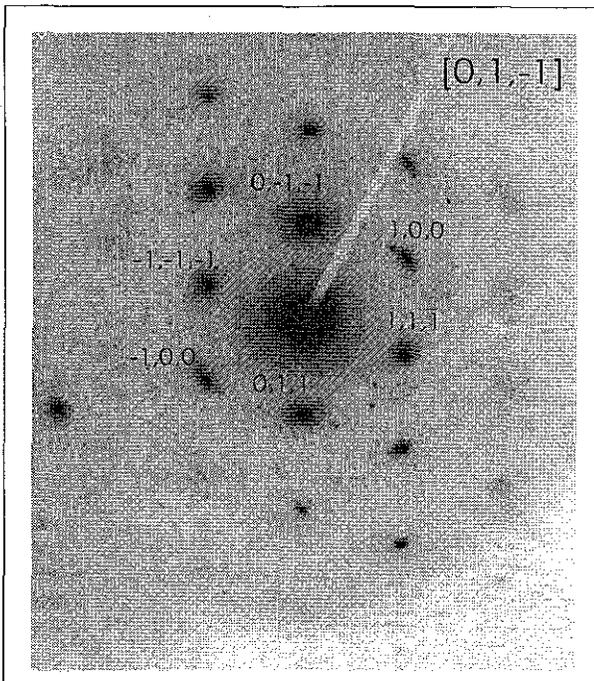


Fig. 26.- Patrón de difracción de fase β , sistema Zn-Al.

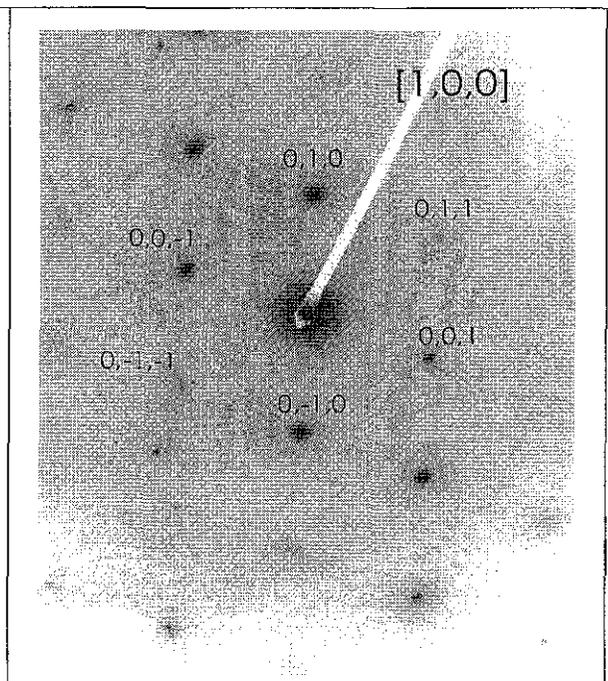


Fig. 27.- Patrón de difracción de fase β , sistema Zn-Al.

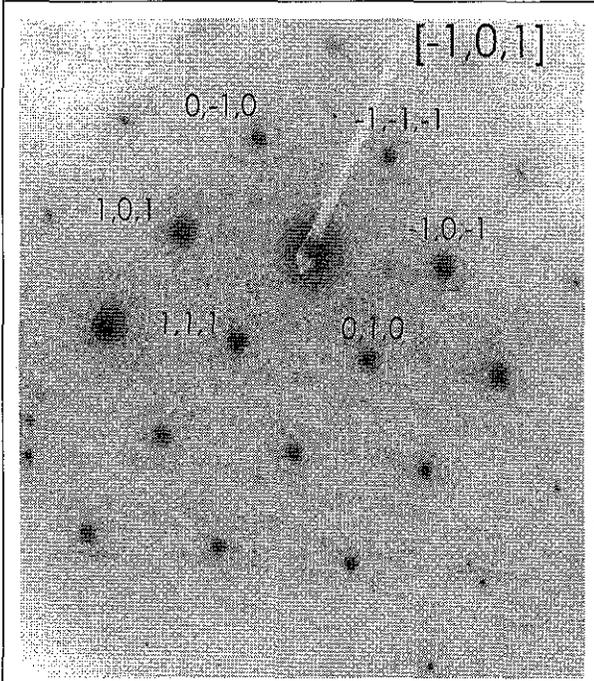


Fig. 28.- Patrón de difracción de fase β , sistema Zn-Al.

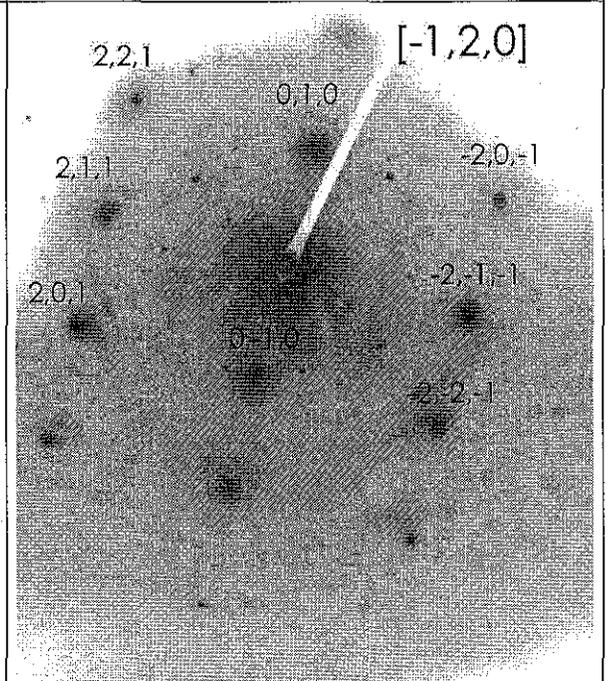


Fig. 29.- Patrón de difracción de fase β , Sistema Zn-Al.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

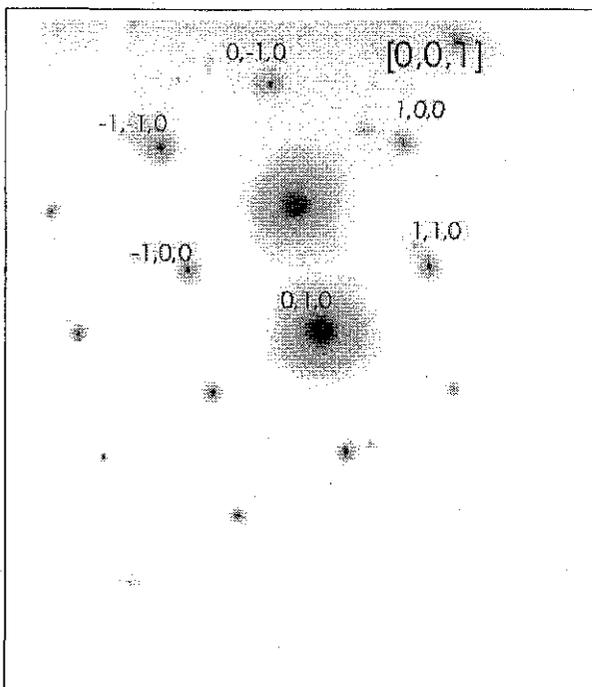


Fig. 30.- Patrón de difracción de fase β , sistema Zn-Al.

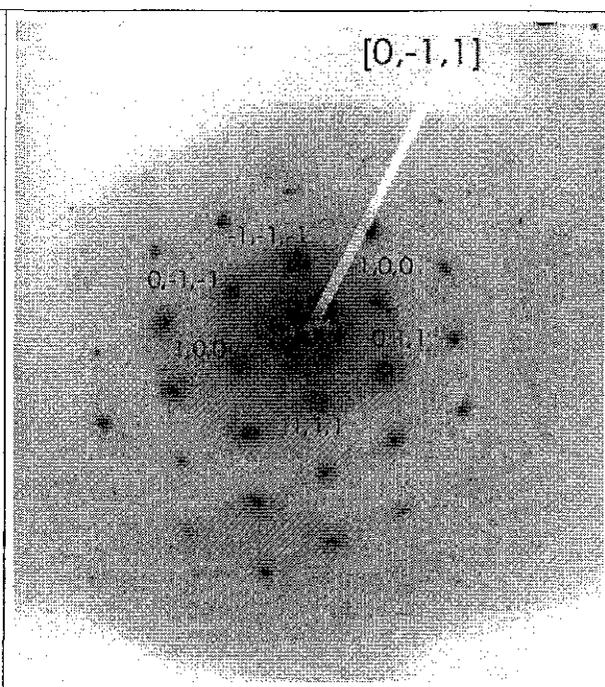


Fig. 31.- Patrón de difracción de fase β , sistema Zn-Al.

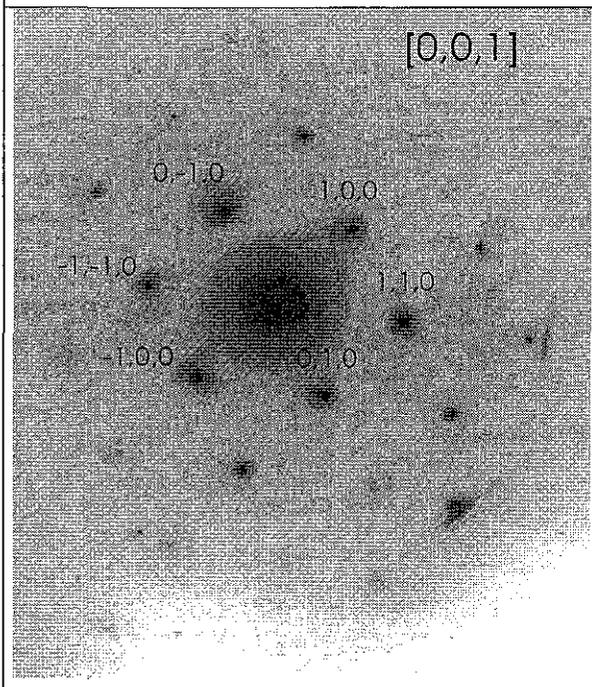


Fig. 32.- Patrón de difracción de la fase β , sistema Zn-Al.

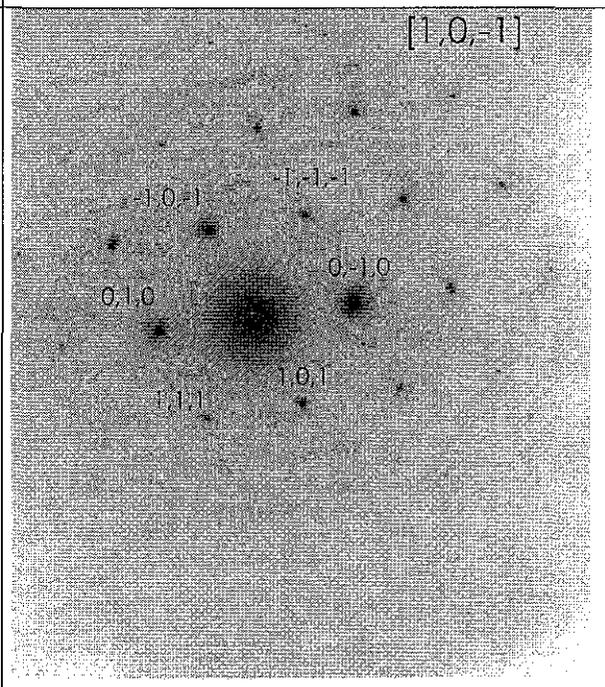


Fig. 33.- Patrón de difracción de la fase β , sistema Zn-Al.

distancias de los puntos cercanos; éstos datos, además de los parámetros de red y sus respectivos ángulos obtenidos por rayos-X (Tabla 1) se proporcionan al programa CaRIne Cristallographie considerando una estructura triclinica.

El voltaje de operación, la longitud de cámara y la constante de cámara son datos del MET que se proporcionan al programa Ca.R.Ine para realizar los cálculos. Los resultados que se obtienen con éste programa son los planos cristalinos, distancias interplanares, ángulos entre planos, % de error y ejes de zona de la estructura cristalina propuesta. Si el % de error es bajo se considera que la estructura cristalina calculada coincide con la propuesta.

Al analizar los patrones de difracción, entre los resultados se obtuvo que para la zona [110] de la fase de alta temperatura las medidas de los ángulos entre las reflexiones 1 y 2 es 54.85° y entre las reflexiones 3 y 4 es 54.2° , con un error el cual varía entre 0.8 y 10%, los cuales no están de acuerdo con la simetría cúbica de la fase a temperatura ambiente (54.74°). Si se realizan los cálculos considerando una simetría c. F., el error es de 30%.

Para éste caso de estudio las estructuras cristalinas calculadas con los datos de los patrones de difracción coinciden con la estructura cristalina propuesta, por consiguiente, se considera que la fase β de alta temperatura del sistema Zn-Al tiene una **estructura cristalina triclinica**.

En el Apéndice C se presentan los resultados de la aplicación de CaRIne con datos de los patrones de difracción de alta temperatura, además las redes recíprocas de los ejes de zona representativos, los cuales se ajustan a los patrones de difracción experimentales.

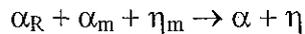
3.3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.3.1. Transformaciones de Fase

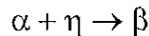
El proceso de solidificación rápida aplicado a la aleación Zn-Al preparada para esta investigación generó una microestructura globular-granular de fases sobresaturadas ricas en Al unas y otras ricas en Zn, homogéneamente dispersas; las zonas claras son ricas en Al y las oscuras ricas en Zn, la fase clara contiene precipitados ricos en Zn. La microestructura se transforma durante un tratamiento térmico de envejecido a temperatura ambiente, primero se disuelven los precipitados, después cambia a perlita fina y ésta se transforma a perlita gruesa;

Las transformaciones morfológicas indican que la microestructura de solidificación rápida es metaestable. El análisis de los patrones de difracción obtenidos de diferentes zonas confirman la existencia de fases de equilibrio características de las aleaciones Zn-Al y de otras estructuras cristalinas. Para algunos patrones de difracción, el análisis realizado con el programa CaRIne da un % de error considerable referido a estructuras c. F. y h. c., pero son las estructuras que mejor ajustan a ellos, por lo que se considera que pertenecen a fases metaestables, es decir, a α_m con alto contenido de soluto y a η_m con composición fuera del equilibrio; esto es efecto del enfriamiento rápido. Otros patrones de difracción coinciden con la estructura rombohedral, es decir, también se tiene la fase α_R metaestable.

Considerando que la microestructura globular-granular está formada por las fases de equilibrio y metaestables, los cambios a temperatura ambiente se deben a reacciones de precipitación discontinua y engrosamiento discontinuo de las fases metaestables, y se representan por:



En calentamiento, las fases metaestables alcanzan el equilibrio a una temperatura menor a los 200 °C siguiendo la misma reacción. La transformación de fase se realiza a 285 °C, la reacción es la siguiente:



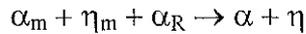
La transformación de fase se registró a una temperatura ligeramente superior a la reportada en la literatura; esto se debe posiblemente a las impurezas de los materiales base.

Los datos de fracción transformada contra tiempo, de la transformación de fase de la microestructura globular-granular, se ajustan a una gráfica sigmoideal característica de las reacciones autocatalíticas representadas por una ecuación del tipo Johnson-Mehl; sustituyendo la constante de rapidez de reacción $k=0.12 \text{ s}^{-1}$ y el "orden" de reacción $n=0.6$ calculados a partir de los datos experimentales se tiene la siguiente ecuación:

$$y = 1 - e^{-0.12t^{0.6}}$$

Los valores de la constante de rapidez de reacción y del orden de reacción están dentro de los rangos comunes para las reacciones autocatalíticas ($0.5 < n < 2.5$ y $k < 1$); si $k > 1 \text{ s}^{-1}$ la reacción es muy rápida para ser seguida experimentalmente [61]. En éste caso la transformación de fase pudo ser registrada debido a que fue lenta.

La transformación de fase de la perlita fina se realiza en dos etapas, durante la primera etapa se tiene la transformación de la perlita fina a perlita gruesa mediante una reacción de precipitación-engrosamiento discontinuo de las fases metaestables representada por:



La perlita fina se forma a partir de la microestructura globular-granular pero manteniendo la estructura de fases metaestables; esto se conoció por el análisis de los patrones de difracción de la perlita fina los cuales no se ajustan exactamente a las estructuras c. F. y h. c. de equilibrio; algunos patrones de la perlita fina también coinciden con la rombohedral metaestable.

La etapa siguiente es la transformación de fase; la constante de la transformación de fase y el orden de reacción obtenidos de datos experimentales $k=0.05 \text{ s}^{-1}$ y $n=1.7$ se sustituyen obteniendo la siguiente ecuación particular para ésta transformación:

$$y = 1 - e^{-0.05t^{1.7}}$$

La diferencia entre la constante de reacción de la microestructura globular-granular y de la perlita gruesa indica que la transformación de fase de la microestructura globular-granular se realiza más rápido que la transformación de la perlita. Esta diferencia se debe a que la perlita está formada por fases estables y se requiere más energía para sacarlas del equilibrio.

La transformación de fase en enfriamiento sigue el modelo de nucleación y crecimiento; los sitios ideales para la nucleación son los defectos cristalinos; las intersecciones de tres o mas granos y los vértices de los ángulos formados en fronteras de grano también son sitios de nucleación. Durante el enfriamiento se observa el crecimiento de "domos" de fases de baja temperatura en las fronteras de grano de las fases de alta temperatura en transformación, deformando las fronteras de grano en forma de "S". De los domos crecen las placas de la fase α de equilibrio separadas por una placa de fase η formando la perlita; la reacción es precipitación discontinua. La constante de rapidez de reacción calculada de datos experimentales es $k=0.35 \text{ s}^{-1}$ y la $n=1.31$. La constante de reacción indica que la transformación de fase es lenta. El siguiente es un cuadro comparativo de los resultados de la cinética de la transformación de fase, en calentamiento y en enfriamiento.

Transformación de fase	$k \text{ s}^{-1}$	N
Granular-globular $\alpha + \eta \rightarrow \beta$	0.12	0.6
Perlita $\alpha + \eta \rightarrow \beta$	0.05	1.7
$\beta \rightarrow \alpha + \eta$	0.35	1.3

Los valores se ajustan a una reacción autocatalítica con curva sigmoïdal de acuerdo al modelo Johnson-Mehl.

3.3.2. Estructura Cristalina Obtenida por Difracción de Rayos-X a Alta Temperatura.

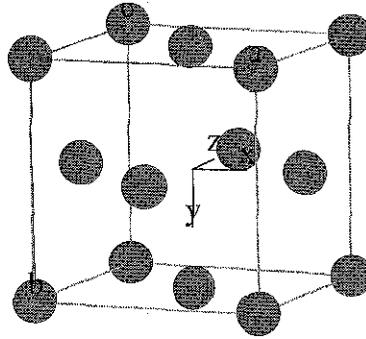
Los difractogramas de rayos-X, después de un recocido de 9 horas a 350 °C, muestran claramente la división de algunos picos de Bragg. La estructura triclinica permite una descripción del espectro con $a = 285.857$ pm, $b = 285.283$ pm y $c = 285.847$ pm, para los parámetros de red; los ángulos correspondientes son $\alpha = 59.602^\circ$, $\beta = 59.869^\circ$ y $\gamma = 59.716^\circ$. Esta estructura corresponde a una pequeña distorsión de la celda primitiva R de la solución sólida c.F. $\alpha(\text{Al})$ a alta temperatura (350°C).

La transición de la estructura c.F. (solución sólida de aluminio de alta temperatura) a triclinica puede ser originada por una ligera distorsión de la fase cúbica cuando el contenido de Zn alcanza el 49.77 % atómico (70.6 % peso). Cuando esto ocurre la celda unitaria rombohedral primitiva ($a = 285.671$ pm; $\alpha = 60^\circ$) de la estructura c.F. también es distorsionada, **originando una celda triclinica**, Fig. 34. De acuerdo a las medidas obtenidas de los parámetros de la celda triclinica (Tabla 1), la distorsión correspondiente de los parámetros de la celda de la estructura del aluminio de alta temperatura son: $a = 405.057$ pm, $b = 403.466$ pm, $c = 403.437$ pm; $\alpha = 90.225^\circ$, $\beta = 89.99^\circ$ y $\gamma = 90.23^\circ$, originando la nueva celda unitaria triclinica basada en la distorsión de la celda rombohedral primitiva contenida en esta estructura c.F. distorsionada. Ellwood [6] observó una disminución en el parámetro de red de la fase α de alta temperatura de $a = 404.09$ pm a 49.22 % atómico Zn (70 % peso Zn) a $a = 403.71$ pm en 56.65 % atómico Zn (76 % peso Zn). Este último valor es cercano a los parámetros de la celda de la fase cúbica α distorsionada aquí descrita. Los valores de d calculados están en total concordancia con el patrón experimental. Se observa una diferencia significativa entre las intensidades medidas y calculadas. Esto es debido probablemente al desarrollo de la textura de recocido. Los patrones de difracción tomados después de una hora de recocido a 370 °C muestran un pico 111 (notación de Al) de intensidad mayor que el pico 200 de acuerdo con las intensidades calculadas, enseguida la intensidad del pico 200 empieza a aumentar con el tiempo. Este hecho es interpretado como un fenómeno de textura.

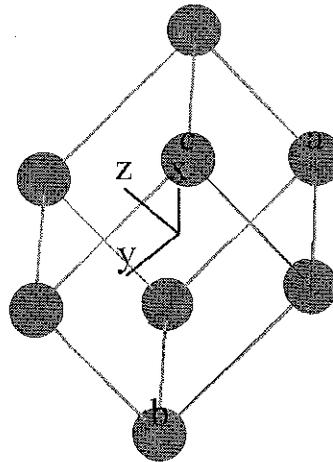
De acuerdo a la teoría de fases electrónicas, el cambio de una celda grande a una celda pequeña da una primera zona de Brillouin mucho mayor, con la posibilidad de contener una cantidad mayor de electrones con baja energía. Así esta es una transformación que reduce la energía del sistema.

3.3.3. Estructura Cristalina Obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión a Alta Temperatura.

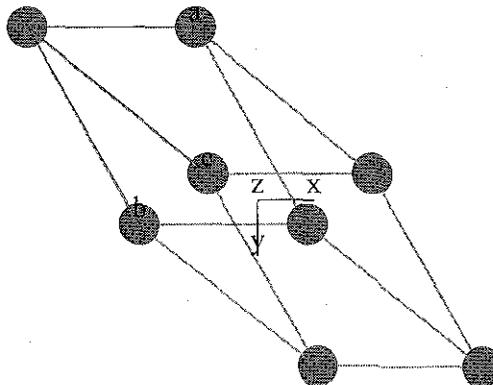
En los patrones de difracción de electrones de alta temperatura se detecta una asimetría la cual no se presenta en los patrones de difracción con estructura c.F. a temperatura ambiente, esto permite afirmar que las estructuras cristalinas son distintas ya que éstas diferencias se manifiestan en los parámetros de red y en los ángulos entre ellos. El cálculo de las distancias interplanares y de los ángulos entre los planos permiten asegurar que no corresponde a una estructura c.F.



a). Estructura cúbica $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.



b) Estructura rombohedral $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$.



c) Estructura triclinica $a \neq b \neq c$; $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$.

Fig. 34. Transformación de la estructura c. F. a Triclinica en el sistema Zn-Al.

El tratamiento con el programa CaRIne se realizó para todos los patrones de difracción obtenidos por microscopía electrónica de transmisión. Los resultados que se obtienen son consistentes; el error indicado en las distancias interplanares permiten asegurar que los patrones de difracción analizados corresponden a la estructura la cual se utilizó como referencia, y ésta es una **estructura cristalina triclinica**.

Las imágenes de la microestructura de alta temperatura se tomaron en distintas zonas al azar; como se observa en las imágenes de campo claro, la microestructura es granular equiaxial de polígonos irregulares, parecida a las microestructuras de procesos de recristalización. De cada zona se obtuvieron patrones de difracción en distintas direcciones y en cantidad suficiente para asegurar datos consistentes. El análisis de los patrones de difracción indica que la fase de alta temperatura tiene una **estructura cristalina triclinica** ya que los parámetros de red son distintos entre sí; los ángulos correspondientes también son distintos entre sí, lo cual es característico de la estructura triclinica.

Los resultados del análisis de los difractogramas de rayos X a alta temperatura y de los patrones de difracción obtenidos por microscopía electronica de transmisión coinciden, lo cual confirma que la fase β del sistema Zn-Al tiene una **estructura cristalina triclinica**.

Con éstos resultados queda aclarada la controversia sobre la existencia de la fase β del sistema Zn-Al; es decir, **se propone la existencia de la fase β con estructura triclinica** con los parámetros y ángulos determinados por difracción de rayos-X a alta temperatura.

CAPITULO 4

4.1. CONCLUSIONES.

A)- Los objetivos de éste trabajo se cumplieron. Los resultados de los experimentos de difracción de rayos-X y difracción de electrones a alta temperatura permiten afirmar **la existencia de la fase β con una estructura triclinica**, por consiguiente se considera aclarada la controversia sobre el diagrama de fases del sistema Zn-Al con la reacción peritética, el cual había sido aceptado y usado para investigaciones metalúrgicas sin una total identificación de la fase β de alta temperatura.

Los parámetros de la red triclinica calculados a partir de los difractogramas de rayos-X a alta temperatura son:

$$\begin{array}{ll} a = 285.857 \text{ pm} & \alpha = 59.602^\circ \\ b = 285.283 \text{ pm} & \beta = 59.869^\circ \\ c = 285.847 \text{ pm} & \gamma = 59.716^\circ \end{array}$$

De acuerdo a los parámetros de la celda triclinica anteriores, los parámetros de la celda de aluminio a alta temperatura son:

$$\begin{array}{ll} a = 405.057 \text{ pm} & \alpha = 90.225^\circ \\ b = 403.466 \text{ pm} & \beta = 89.99^\circ \\ c = 403.437 \text{ pm} & \gamma = 90.23^\circ \end{array}$$

Los datos anteriores permiten afirmar que no corresponden a una estructura c. F.; los valores corresponden a una **estructura cristalina triclinica**.

El análisis de los patrones de difracción obtenidos por MET realizado con el programa Ca.RI.ne, tomando como base los parámetros de la celda triclinica obtenidos por rayos-X, indica que la estructura es triclinica.

B)- Los resultados de los estudios de la cinética de transformación de fase, indican que la transformación de fase en calentamiento se realiza por una reacción de disolución discontinua (el Zn se disuelve en la red de Al); el aumento del contenido de Zn deforma lentamente la red c. F. de la fase α de baja temperatura en función del aumento de temperatura, hasta que rebasa su límite de solubilidad y se registra la transformación de fase repentinamente; los datos obtenidos del análisis de la transformación de fase se ajustan a una ecuación del tipo Johnson-Mehl. En las gráficas se observa que la transformación de fase en calentamiento ocurre en tres etapas: iniciación, propagación y finalización, por consiguiente se ajustan a un modelo de nucleación y crecimiento, sin existir propiamente una etapa de nucleación.

La transformación de fase en enfriamiento sigue los mecanismos de nucleación y crecimiento establecidos para la transformación eutectoide ampliamente estudiados.

El diagrama de fases adecuado a los resultados obtenidos en éste trabajo es el publicado por Mondolfo.

- **Recomendación:**

Se recomienda establecer los límites de existencia de la fase β en el sistema Zn-Al.

4.2. REFERENCIAS.

- 1.- Shepard E. S.; Journal of Chemical Physics, **9** (1905) 504-512.
- 2.- Ewen D. and Turner T.; Journal Institute of Metals **4** (1910) 140-156.
- 3.- Owen E. A. and Pickup L; Philosophical Magazine **20** (1935) 761-767.
- 4.- Presnyakov A. A., Gorban Y. A. and Chervyakova V. V.; Tr. Russ Journal of Physics Chemistry **36** No. 6 (1961) 632.
- 5.- Goldak G. R. and Parr G.; Journal Institute of Metals **92** (1963) 230.
- 6.- Ellwod E. C.; Journal Institute of Metals **80** (1951) 217-224.
- 7.- Gervais E., Barnhurst R. J. and Long C. A.; Journals of Metals **11** (1985) 43.
- 8.- Mondolfo L. F.; "Aluminum Alloys: Structure and Properties; Butterworths, London, 1976.
- 9.- Hansen y Anderko; "Constitution of Binary Alloys"; McGraw Hill, 1958
- 10.- Elliot R. D.; First Supplement; McGraw Hill, 1965
- 11.- Murray J. L.; Bulletin of Alloy Phase Diagrams **4** No. 1 (1983) 55-73.
- 12.- Massalski T. B.; Binary Alloy Phase Diagrams, ASM **1** (1986).
- 13.- Yang C. F., Sarkar G. and Fournelle R. A.; Acta Metallurgica, **36** No. 6 (1988) 1511-1520.
- 14.- Smith A. E. W. And Hare G. A.; Journal of the Institute of Metals, **102** (1973) 320-328.
- 15.- Jones R. D. and Thomas K. G.; Philosophical Magazine; (1970) 427-430.
- 16.- Cheetham D. and Sale F. R.; Acta Metallurgica, **22** (1974) 333-337.
- 17.- Boswell P. G. and Chadwick G. A.; Acta Metallurgica, **25** (1977) 779-792.
- 18.- Razik N. A. and Maksoud S. A.; Applied Physics, **19** (1979) 331-335.
- 19.- Zieba P.; Defect and Diffusion Forum, **143-147** (1997) 1557-1560.
- 20.- Abdou S., Solórzano G., El-Boragy M., Gust W. And Predel B.; Scripta Materialia, **34**, No. 9 (1996) 1431-1436.
- 21.- Li Q., Johnson E., Johansen A. and Sarholt-Kristensen L.; Journal of Materials Science, **28** (1993) 691-699.
- 22.- Yi H-G and Park J. K.; Scripta Metallurgica et Materialia **25** (1991) 1799-1804.
- 23.- Durman M., Sawalha K. and Murphy S.; Materials Science and Engineering, **A130** (1990) 247-256.
- 24.- Savaskan and Murphy; Materials Science and Technology **6** (1990) 695-703.
- 25.- Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V. S.; Acta Metallurgica, **30** (1982) 1147-1156.
- 26.- Tunca N. and Smith R. W.; Journal of Materials Science, **23** (1988) 111-120.
- 27.- Cheetham D. and Ridley N.; Journal of the Institute of Metals, **99** (1971) 371-376.
- 28.- Dutkiewicz J., Pawlowski A. and Zieba P.; Journal of Materials Science **23** (1988) 2768-2771.
- 29.- Solórzano I. G. and Lopes M. F.; Proceedings Phase Transformations, Institute of Metals, Edit. Lorimer, London 1987.
- 30.- Abdou S., El-Boragy M., Gust W. and Predel B.; Proceedings Phase Transformations Institute of Metals, Edit. Lorimer, London 1987.
- 31.- Ju C. P. and Fournelle R. A.; Acta Metallurgica, **33** No. 1 (1985) 71-81.
- 32.- Solórzano I. G., Purdy G. R. and Weatherly G. C.; Acta Metallurgica **32** No. 10 (1984) 1709-1717.

- 33.- Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V. S.; *Acta Metallurgica* **32** No.9 (1984) 1371-1380.
- 34.- Sutton A.P.; *International Metals Reviews* **29** No. 5 (1984) 377-402.
- 35.- Petersen N.L.; *International Metals Reviews* **28** No. 2 (1983) 65-91.
- 36.- Balluffi R.W.; *Metallurgical Transactions A* **13A** (1982) 2069-2095.
- 37.- Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V. S.; *Materials Science and Engineering*, **52** (1982) 249-256.
- 38.- Pawlowki A. and Truszkowski W.; *Acta Metallurgica* **30** (1982) 37-50.
- 39.- Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V.S.; *Journal of Materials Science* **17** (1982) 126-134.
- 40.- Manna I., Gust W. and Predel B.; *Scripta Metallurgica et Materialia* **24** (1990) 1635-1640.
- 41.- Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan; *Scripta Metallurgica* **15**, No.9 (1981) 985-988.
- 42.- Satyanarayana K. G.; *Journal of Materials Science* **16** (1981) 1233-1239.
- 43.- Williams D.B. and Butler E.P.; *International Metals Reviews* No. 3 (1981).
- 44.- Acuña R.J.; *Journal of Materials Science* **15** (1980) 20-24.
- 45.- Pawlowski A.; *Scripta Metallurgica* **13** No. 9 (1979) 785-790.
- 46.- Carpay F.M.A.; *International Metals Reviews* No. 1 (1978).
- 47.- Simerská M., Bartuska P. and Synecek V.; *Acta Crystallographica A* **34** S 4 (1978) S 304.
- 48.- Satyanarayana K.G. and Hirano K.; *Trans JIM* **18** (1977) 403-411.
- 49.- Simerská M. and Synecek V.; *Acta Crystallographica A* **31** S 3 (1975) S 185.
- 50.- Melton K.N. and Edington J.W.; *Acta Metallurgica* **22** (1974) 1457-1462.
- 51.- Melton K.N. and Edington J.W.; *Journal of Materials Science* **9** (1974) 543-546.
- 52.- Anantharaman T.R., Ramaswamy V. and Butler E.P.; *Journal of Materials Science* **9** (1974) 240-244.
- 53.- Anantharaman T.R. and Satyanarayana K.G.; *Scripta Metallurgica* **7** (1973) 189-192.
- 54.- Fournelle R.A. and Clark J.B.; *Metallurgical Transactions* **3** (1972) 2757-2767.
- 55.- Malhotra U. and Rundman K.; *Metallurgical Transactions* **3** (1972) 1521-1528.
- 56.- Anantharaman T.R.; *Scripta Metallurgica* **3** (1969) 899-904.
- 57.- Rundman K.B. and Hilliard J.E.; *Acta Metallurgica* **15** (1967) 1025-1030.
- 58.- Simerská M. and Synecek; *Acta Metallurgica* **15** (1967) 223-230.
- 59.- Krishna K., Herman H. and Parthé E.; *Materials Science and Engineering* **1** (1966) 162-166.
- 60.- Kaur I., Mishin Y. And Gust W.; *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, John Wiley, New York (1995) 350.
- 61.- Burke J.; *The Kinetics of Phase Transformations in Metals*; Pergamon Press, First Edition (1965) 46.
- 62.- Origin 7.0; programa para gráficos.
- 63.- Cullity B. D.; *Elements of X-Ray Crystallography* Ed. Pueblo y Educación, La Habana, 1980.
- 64.- Giacobozzo C., Monaco H. L., Viterbo D. etc.; *Fundamentals of Crystallography*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1995.
- 65.- Rigaku IBM PC Software for Dmax B Controller, versión 3.0, 1992.

- 66.- Hirsch P. B., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D. W. and Whelan M. J.; "Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths (1965) 357.
- 67.- Williams D. B., Carter C. B.; Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York, 1996.
- 68.- Adobe Photoshop 4.0.1, Adobe System Inc., Mountain View, CA 94039-9873.
- 69.- CaRIne Crystallography 3.1, Cyrille Boudias and Monceau, 17, rue du Moulin du Roy, 60300, Senlis, France.

Mon Aug 10 12:11:46 1998

Zn22AlSRFN

Livetime : 100.0 Sec.
Technique: Least Squares Fit

Elements Present:
Zn(30), Al(13), Cu(29)
Possible Additional Elements:
B(5)

Energy (keV)	Intensity (counts)	Elements Present	Elements Possible
*0.131	134		B Ka
1.015	996	Zn La1	
1.478	181	Al Ka	
7.997	127	Cu Ka1	
8.591	1129	Zn Ka1	
9.532	138	Zn Kb1	

* Check peak labels manually, or acquire additional data for better statistics and re-run Automatic Ident.

** Warning ** Undefined detector subtype. Using default value--subtype= 2.

Mon Aug 10 12:12:12 1998

Zn22AlSRFN

Filter Fit Method
Chi-sqd = 2.13 Livetime = 100.0 Sec.
Standardless Analysis

Element	Net Counts	Error (1-Sigma)
Al-K	144 +/-	17
Zn-K	1798 +/-	81
Zn-L	1008 +/-	40

Adjustment Factors	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

Metallurgical and Biological Thin Section Correction
Acceleration Voltage =15 kV Take-off Angle = 90.00 deg

Element	Counts	K-Rel x, Si	K-Std x, Si	Wt %	Atom %
Al-K	144	1.042	---	2.04	4.80
Zn-K	1798	4.013	---	97.96	95.20
Total				100.00	100.00

** Warning ** Undefined detector subtype. Using default value--subtype= 2.

Mon Aug 10 12:28:18 1998

Zn22AlSRFB

Filter Fit Method

Chi-sqd = 1.36 Livetime = 100.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Net Counts	Error (1-Sigma)
Zn-L	146 +/-	17
Al-K	491 +/-	25
Zn-K	439 +/-	42

Adjustment Factors

	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

Metallurgical and Biological Thin Section Correction

Acceleration Voltage =15 kV Take-off Angle = 90.00 deg

Element	Counts	K-Rel x,Si	K-Std x,Si	Wt %	Atom %
Al-K	491	1.042	---	22.50	41.29
Zn-K	439	4.013	---	77.50	58.71
Total				100.00	100.00

Mon Aug 10 12:07:30 1998

Zn22AlSRPPDO

Livetime : 100.0 Sec.

Technique: Least Squares Fit

Elements Present:

Zn(30), Al(13)

Possible Additional Elements:

B(5)

Energy (keV)	Intensity (counts)	Elements Present	Elements Possible
*0.133	148		B Ka
1.016	286	Zn La1	
1.484	547	Al Ka	
8.593	426	Zn Ka1	

* Check peak labels manually, or acquire additional data for better statistics and re-run Automatic Ident.

** Warning ** Undefined detector subtype. Using default value--subtype= 2.

Mon Aug 10 12:07:52 1998

Zn22AlSRPPDO

Filter Fit Method

Chi-sqd = 1.33 Livetime = 100.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Net Counts	Error (1-Sigma)
Al-K	520 +/-	27
Zn-K	689 +/-	54
Zn-L	329 +/-	24

Adjustment Factors

	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

Metallurgical and Biological Thin Section Correction
Acceleration Voltage =15 kV Take-off Angle = 90.00 deg

Element	Counts	K-Rel x, Si	K-Std x, Si	Wt %	Atom %
Al-K	520	1.042	---	16.38	32.19
Zn-K	689	4.013	---	83.62	67.81
Total				100.00	100.00

** Warning ** Undefined detector subtype. Using default value--subtype= 2.

Wed Mar 7 10:17:52 2001

Grano blanco con perlita fina Zn22AlSR

Filter Fit Method

Chi-sqd = 303.24 Livetime = 100.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Net Counts	Error (1-Sigma)
Al-K	18128 +/-	222
Zn-K	30545 +/-	529

Adjustment Factors

	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

Metallurgical and Biological Thin Section Correction

Acceleration Voltage =200 kV Take-off Angle = 90.00 deg

Element	Counts	K-Rel x, Si	K-Std x, Si	Wt %	Atom %
Al-K	18128	1.085	---	33.09	54.51
Zn-K	30545	1.303	---	66.91	45.49
Total				100.00	100.00

** Warning ** Undefined detector subtype. Using default value--subtype= 2.

Wed Mar 7 10:24:40 2001

Grano negro Zn22AlSR

Filter Fit Method

Chi-sqd = 775.17 Livetime = 86.0 Sec.

Standardless Analysis

Element	Net	Error
	Counts	(1-Sigma)
Al-K	6025 +/-	415
Zn-K	148177 +/-	1360
Si-K	2597 +/-	379

Adjustment Factors

	K	L	M
Z-Balance:	0.0000	0.0000	0.0000
Shell:	1.0000	1.0000	1.0000

Metallurgical and Biological Thin Section Correction

Acceleration Voltage =200 kV Take-off Angle = 90.00 deg

Element	Counts	K-Rel	K-Std	Wt %	Atom %
		x, Si	x, Si		
Al-K	6025	1.085	---	3.24	7.37
Zn-K	148177	1.303	---	95.48	89.81
Si-K	2597	1.000	---	1.28	2.81
Total				100.00	100.00

APENDICE B.
CINETICA DE REACCIONES EN ESTADO SOLIDO.

1. Definición de Velocidad de Reacción.

Velocidad (ó rapidez) de Reacción: Es la rapidez de cambio de la fracción transformada y . También se define como la rapidez de cambio de la concentración de uno de los reactantes ó productos.

Considerando la reacción general:



La rapidez al tiempo t puede ser especificado por: $-dc_X/dt$; $-dc_Y/dt$; dc_C/dt ; dc_D/dt . c_X , c_Y , c_C y c_D son las concentraciones de los componentes al tiempo t .

La fracción transformada $y(t)$ puede ser definida en términos de cualquier componente, por ejemplo:

$$y(t) = \frac{c_X(0) - c_X(t)}{c_X(0) - c_X(\infty)} \dots\dots\dots(2)$$

donde $c_X(0)$, $c_X(t)$ y $c_X(\infty)$ son las concentraciones de X, inicial, al tiempo t y de reacción completa, respectivamente. Por consiguiente, la relación entre dy/dt y dc_X/dt es:

$$dy/dt = -\frac{1}{c_X(0) - c_X(\infty)} \cdot dc_X/dt \dots\dots\dots(3)$$

En general las expresiones para la rapidez de reacción tienen diferentes valores numéricos. Sin embargo, todas ellas son proporcionales, por ejemplo, x moles de X desaparecen por cada y moles de Y:

$$dc_X/dt = \frac{x}{y} \cdot \frac{dc_Y}{dt}$$

2. Medición de Velocidades de Reacción.

Para transformaciones en metales sólidos y aleaciones, la determinación de la rapidez de reacción consiste de la determinación de la concentración, o de otra cantidad unitaria, de una fase como función del tiempo, dando dc/dt directamente. Pueden ser usados métodos cuantitativos ó técnicas de rayos-X; una alternativa es observar el cambio de alguna propiedad como función de la concentración de una de las fases; las medidas de cambios en dimensiones lineales o de volumen, ó en resistividad eléctrica ó propiedades magnéticas son comunes. También se usan cambio en propiedades mecánicas (dureza). Es generalmente supuesto que existe una relación lineal entre el valor de la propiedad observada y la fracción transformada ó concentración de uno de los componentes. Sobre las bases de ésta suposición la rapidez de reacción es igual a la rapidez de cambio de la propiedad física. Para el caso particular de éste trabajo se considera una variación de área con respecto al tiempo.

3. La Ecuación de Rapidez y la Constante de Rapidez.

A valores fijos de la temperatura la rapidez de reacción es una función del tiempo debido a que la rapidez de reacción depende de la concentración de los reactantes y estos cambios continúan de acuerdo a como la reacción procede. Es inconveniente usar los valores numéricos de velocidad en discusiones cinéticas debido a que es necesario referir cada valor a la fracción apropiada de transformación. Esta dificultad es superada expresando los resultados en términos de una ecuación de rapidez. Una ecuación de rapidez expresa la dependencia funcional de la rapidez sobre la concentración ó fracción transformada. La forma general es:

$$dc_x / dt = k_c f(c) \dots\dots (4a)$$

ó en términos de y :

$$dy / dt = k_y f(y) \dots\dots\dots (4b)$$

en las cuales $f(c)$ y $f(y)$ son funciones de c y y respectivamente y k_c y k_y son constantes conocidas como la *constante de velocidad ó rapidez* o la *rapidez específica de la reacción*. $f(c)$ y k_c ó $f(y)$ y k_y son determinados de datos experimentales.

Experimentalmente es y ó c ó alguna propiedad relacionada con ellas la que es medida y no dy/dt . En consecuencia la ec. (4) debe ser puesta en diferente forma; la separación de variables y la integración da:

$$g(y) = k_y t \dots\dots\dots (5a) \quad \text{ó}$$

$$g(c) = k_c t \dots\dots\dots (5b)$$

donde $g(y)$ y $g(c)$ son funciones adicionales de y y c . Las ecuaciones (5a) y (5b) son formas generalizadas de ecuaciones de rapidez integradas.

Las dimensiones de k_y son $(\text{tiempo})^{-1}$; k_c es $(\text{tiempo})^{-1}$ veces la concentración elevada a alguna potencia dependiendo de la forma de la función $f(c)$.

4. Ecuaciones de Rapidez para Reacciones Homogéneas- Primero y Segundo Orden de Reacción.

Las reacciones en fase gaseosa ó en soluciones líquidas dependen de la frecuencia con la cual las moléculas están en contacto en el curso de movimientos al azar. La frecuencia de colisión es proporcional a la probabilidad del número necesario de partículas estando en el mismo elemento de volumen en el mismo instante. La probabilidad de una molécula totalmente libre de una especie particular estando en un elemento de volumen es proporcional al número de aquella especie por unidad de volumen, es decir, a la concentración c . La probabilidad de encontrar x moléculas de X y y moléculas de Y en el mismo elemento de volumen es proporcional a $c_X^x \cdot c_Y^y$. Para aquellas reacciones incluyendo colisiones entre partículas moviéndose libremente es creíble suponer la rapidez

de reacción ser proporcional a la concentración de los reactantes elevado a varias potencias. En éste caso la ecuación de rapidez toma la forma general:

$$-dc_x / dt = k_c c_x^x \bullet c_y^y \dots\dots\dots(6)$$

Para éste tipo de expresión está definido el *orden de reacción* o igual a la suma de las potencias de las concentraciones apareciendo en la ecuación de rapidez empírica. La potencia de un componente es el orden con respecto a aquel componente. La rapidez de la ec. (6) es de orden $(x + y)$ y de orden x con respecto a X.

Para una reacción de primer orden la ecuación de rapidez es:

$$-dc / dt = k_c c \dots\dots\dots(7)$$

Separando variables e integrando usando la condición $c = c_0$ a $t = 0$, se tiene:

$$\ln(c / c_0) = -k_c t \dots\dots\dots(8)$$

En términos de la fracción transformada y :

$$\ln(1 - y) = -k_y t \dots\dots\dots(9)$$

La aplicabilidad de éstos resultados es verificado graficando el logaritmo de los valores c/c_0 contra el tiempo. Si la reacción es de primer orden la gráfica es lineal de pendiente $-k$. Si son usados logaritmos comunes el gradiente es $-k/2.3$. Otro método usado es midiendo la fracción del tiempo de reacción. El tiempo para la mitad de la transformación es $1/k(\ln 2)$ y es independiente de la concentración para una reacción de primer orden. La segunda vida media en una reacción individual es $-1/k \ln(\frac{1}{4} c_0 / \frac{1}{2} c_0)$ la cual es $1/k (\ln 2)$, es decir, las sucesivas fracciones de tiempo en una reacción individual son iguales. El valor de k puede ser determinado usando alguno de los dos procedimientos. Un tercer método también es útil; las ecuaciones (8) y (9) muestran que $1/k$ es igual al tiempo en el cual la concentración de reactantes llega a $1/e = 36.79\%$ de su valor inicial.

$$\ln(c/c_0) = -k_c t \Rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{-k_c t} ; \text{ si: } t = 1/k \Rightarrow \frac{c}{c_0} = e^{-1} = \frac{1}{e} = 0.36788 \approx 36.79\%$$

Para una reacción de *segundo orden* considerando solamente un solo reactante la ecuación de rapidez es:

$$-dc/dt = k_c c^2 \dots\dots\dots(10)$$

la cual integrada es:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_c t \dots\dots\dots(11)$$

usando las mismas condiciones a la frontera como el el caso de primer orden. En términos de la fracción transformada, es:

$$y/(1-y) = k_y t \dots\dots\dots(12)$$

con $k_y = k_c/c_0$.

Para una reacción de segundo orden una gráfica de $1/c$ ó $(y/1-y)$ contra t es una línea recta de pendiente k_c ó k_y , respectivamente.

5. La Ecuación de Rapidez para una Reacción Autocatalítica.

Cuando uno de los productos de una reacción es un catalizados para la reacción, la velocidad de reacción es función de las concentraciones de reactantes y productos. El fenómeno es llamado *autocatálisis*. Este puede ocurrir en reacciones homogéneas y heterogéneas. La situación a menudo es encontrada a menudo en transformaciones el el estado sólido, debido a que tales transformaciones usualmente son aceleradas por el esfuerzo. El producto de reacción tiene, en general, un volumen específico diferente de aquel de la fase original y el cambio de volumen es acomodado por deformación elástica y plástica de las fases original y producto. El nivel de los esfuerzos internos asociados es dependiente de la cantidad de fase producto presente y el módulo elástico de las dos fases. A temperaturas bajas, los metales son comparativamente rígidos y la transformación indujo esfuerzos altos.

El caso de autocatálisis más simple, cinéticamente, es cuando el proceso es de primer orden con respecto al reactante. Entonces la rapidez está dada por:

$$dy/dt = ky(1-y) \dots\dots\dots (13)$$

donde k es la constante de rapidez. Integrando se tiene:

$$\ln y/(1-y) = kt + I \dots\dots\dots (149)$$

I es una constante arbitraria. Las condiciones usuales a la frontera $y = 0$ a $t = 0$ hacen indeterminada la ecuación, lo cual quiere decir que la transformación se inicia antes de que se detectada, ó que no aplica a etapas iniciales. La curva de transformación tiene una forma de S; la rapidez aumenta de cero a un máximo a $y = 1/2$ y después disminuye a cero. Las curvas de transformación de éste tipo general son designadas *sigmoidales*. La curva sigmoidal autocatalítica difiere de otras por ser simétricas alrededor de $y = 1/2$ cuando el tiempo es graficado en una escala lineal. La aplicabilidad de la ec. (14) es verificada graficando $\log y/(1-y)$ contra t ; si la ecuación ajusta, es una línea recta de pendiente igual a la constante de rapidez $k/2.3$.

6. Ecuaciones de Rapidez Empíricas para Reacciones Heterogéneas.

Los sistemas heterogéneos consisten de una mezcla de fases y la reacción en estos sistemas ocurre por el crecimiento de una o más fases a expensas de otras. En general, cada fase no es establecida como una entidad individual sino como una dispersión de pequeños dominios. La transformación incluye la formación de nuevos dominios de producto referido como *nucleación* y el avance de las fronteras de fase llamado *crecimiento*. La rapidez de la transformación depende de la rapidez de la nucleación y del crecimiento de dominios individuales, y del efecto de la interferencia mutua de dominios vecinos a través de incidencia directa o por competencia de largo alcance de átomos de soluto. La cinética de muchas reacciones heterogéneas es compleja para ser tratada analíticamente y es necesario apoyarse en soluciones empíricas.

La ecuación empírica de la forma general:

$$dy / dt = k^n t^{n-1} (1 - y) \dots \dots \dots (15)$$

describe la cinética isotérmica de una amplia variedad de reacciones en metales. Además, muchas de las ecuaciones cinéticas teóricas derivadas de procesos sencillos pueden ser reducidas de hecho o aproximadamente a esta misma forma con valores específicos de k y n ; k tiene las dimensiones $(\text{tiempo})^{-1}$ pero no es una constante de rapidez verdadera debido a que está definida por una ecuación que incluye y y t .

La rapidez de reacción es pequeña al inicio, aumenta a un máximo y después disminuye a cero debido a los efectos de incidencia. El factor $(1-y)$ puede ser considerado como una tolerancia para el retardo en la reacción debido a incidencia. Suponiendo k y n ser constantes verdaderas independientes de y (y de t), a temperatura constante la ec. (15) permite ser integrada:

$$\ln \frac{1}{1-y} = (kt)^n \dots \dots \dots (16)$$

en la cual el término $1/n$ ha sido tomado dentro de la constante. La ec. (16) da una curva de rapidez sigmoideal. Una forma equivalente es:

$$y = 1 - e^{-(kt)^n} \dots \dots \dots (17)$$

Ocasionalmente la ec. (15) es escrita:

$$dy / dt = kt^{n-1} (1 - y)$$

y la forma correspondiente a la ec. (17) siendo:

$$y = 1 - e^{-kt^n}$$

En ésta forma k tiene dimensiones de $(\text{tiempo})^{-1}$.

La ec. (17) es conocida como la ecuación de Johnson-Mehl. El exponente del tiempo n y la constante de rapidez k son parámetros empíricos útiles dando una descripción concisa de la cinética de reacciones isotérmicas cuando la ec. (17) es seguida. K puede tomar cualquier valor positivo. En la práctica, si $k > 1 \text{ s}^{-1}$ la reacción es muy rápida para ser seguida experimentalmente. N también puede tomar cualquier valor positivo; el rango más común es 0.5 a 2.5, pero valores de hasta 5 ó 6 son ocasionalmente encontrados.

Muchas transformaciones en metales tienen un período de incubación ó inducción durante el cual no ocurre transformación detectable. En éstos casos t en la ec. (17) debe ser medida estrictamente desde el final del período de incubación. Sin embargo, en la práctica es muy difícil establecer un tiempo de inicio de reacción con precisión y es mas significativo y conveniente medir t de un cero común, usualmente el tiempo en que la muestra alcanza la temperatura de reacción. Aparte de ligeras distorsiones al inicio de la curva esto causa errores despreciables. Si las curvas de reacción para un proceso particular son semejantes, se dice que es un proceso *isocinético*; si se ajusta a la ecuación de Johnson-Mehl tiene el mismo valor de n .

Convirtiendo la e. (16) a logaritmos comunes:

$$\log \frac{1}{1-y} = \frac{1}{2.3} (kt)^n \dots\dots(18)$$

y tomando logaritmos nuevamente:

$$\log \log \frac{1}{1-y} = n \log t + n \log k - \log 2.3 \dots\dots(19)$$

Por lo tanto, si una reacción se ajusta a la ecuación de Johnson-Mehl, una gráfica $\log \log [1/(1-y)]$ contra $\log t$ es lineal. El valor de n es obtenido de la pendiente y k de la intersección con el eje del tiempo. Sin embargo, es mejor obtener k directamente de los datos o de la curva de la transformación. Rearreglando la ec. (17) muestra que $1/k$ es igual al tiempo en el cual $y = 0.6321$:

$$y = 1 - \frac{1}{e^{(kt)^n}} \quad \text{si: } k = 1/t, \text{ se tiene que } [kt]^n = [(1/t)t]^n = [1]^n = 1; \quad y = 1 - \frac{1}{e} = \frac{e-1}{e} = 0.6321$$

$$e = 2.718$$

En % de fracción transformada $y = 63.21$. Ahora es fácil conocer t directamente de datos experimentales; como $t = 1/k$, por lo tanto se puede calcular k también de datos experimentales.

Los fundamentos expuestos anteriormente se aplicaron para establecer las ecuaciones de la cinética de las transformaciones de fase de la aleación estudiada en éste trabajo.

APENDICE C.

RESULTADOS DEL ANALISIS DE LOS PATRONES DE DIFRACCIÓN DE ALTA TEMPERATURA APLICANDO EL PROGRAMA Ca.RI.ne 3.1; SE TOMARON COMO REFERENCIA LOS ANGULOS Y PARÁMETROS CALCULADOS POR R-X.

CaRIne v3.0

950972AT $r_1=1.54$ $r_2=1.54$ cm L=100cm 70°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,1,1	0,1,0	2.34	2.32	70.65	6.0	-1,0,1
0,1,0	1,1,1	2.32	2.34	70.65	6.0	1,0,-1
1,1,1	1,0,0	2.34	2.33	70.59	6.4	0,1,-1
1,0,0	1,1,1	2.33	2.34	70.59	6.4	0,-1,1
0,0,1	1,1,1	2.33	2.34	70.68	6.4	-1,1,0
1,1,1	0,0,1	2.34	2.33	70.68	6.4	1,-1,0

CaRIne v3.0

961547AT $r_1=1.4$ $r_2=1.2$ cm L=80cm 54°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,0,1	0,0,1	2.01	2.33	54.63	2.0	0,1,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	2.0	0,1,0
1,1,0	0,1,0	2.02	2.32	54.61	2.4	0,0,1
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	2.7	1,-1,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	2.7	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	2.8	-1,0,1
0,1,1	1,1,1	2.02	2.34	54.85	2.8	0,1,-1

CaRIne v3.0

961576AT $r_1=1.4$ $r_2=1.2$ cm L=80cm 52°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,0,1	0,0,1	2.01	2.33	54.63	5.9	0,1,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	5.9	0,1,0
1,1,0	0,1,0	2.02	2.32	54.61	6.3	0,0,1
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	6.6	1,-1,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	6.6	0,0,1
0,1,1	1,1,1	2.02	2.34	54.85	6.7	0,1,-1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	6.7	-1,0,1

CaRIne v3.0

961400AT $r_1=1.4$ $r_2=1.2$ cm L=80cm 54°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,0,1	0,0,1	2.01	2.33	54.63	2.0	0,1,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	2.0	0,1,0
1,1,0	0,1,0	2.02	2.32	54.61	2.4	0,0,1
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	2.7	1,-1,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	2.7	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	2.8	-1,0,1

CaRIne v3.0

960684AT $r_1=1.64$ $r_2=1.43$ cm L=100cm 55.2°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	10.5	-1,0,1
0,1,1	1,1,1	2.02	2.34	54.85	10.5	0,1,-1
0,1,1	0,0,1	2.02	2.33	55.04	10.6	1,0,0
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	10.6	1,-1,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	10.7	0,0,1
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	11.3	0,1,0

CaRIne v3.0

960687 $r_1=1.99$ $r_2=1.77$ cm L=80cm 59.6°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,2,1	0,1,-1	1.43	1.42	59.70	10.5	3,-1,-1
2,1,1	1,-1,0	1.43	1.42	59.96	11.0	-1,-1,3
1,0,-1	0,1,-1	1.43	1.42	60.05	11.1	1,1,1
2,1,1	1,0,-1	1.43	1.43	59.94	11.3	-1,3,-1
0,1,-1	1,2,1	1.42	1.43	59.70	11.5	3,-1,-1
1,0,-1	1,-1,0	1.43	1.42	60.23	11.6	1,1,1

CaRIne v3.0

960688AT $r_1=1.74$ $r_2=1.99$ cm L=60cm 55.8°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

2,2,2	2,0,2	1.17	1.01	55.01	9.9	1,0,-1
2,2,2	0,2,2	1.17	1.01	54.85	9.9	0,-1,1
0,0,2	0,2,2	1.16	1.01	55.04	10.0	1,0,0
2,2,2	2,2,0	1.17	1.01	54.85	10.1	-1,1,0
2,0,0	2,2,0	1.16	1.01	54.99	10.1	0,0,1
2,0,0	2,0,2	1.16	1.01	54.72	10.7	0,1,0

CaRIne v3.0

960690AT $r_1=1.7$ $r_2=2.02$ cm L=60cm 55.6°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

2,2,2	0,2,2	1.17	1.01	54.85	10.0	0,-1,1
2,2,2	2,0,2	1.17	1.01	55.01	10.1	1,0,-1
0,0,2	0,2,2	1.16	1.01	55.04	10.1	1,0,0
2,2,2	2,2,0	1.17	1.01	54.85	10.2	-1,1,0
2,0,0	2,2,0	1.16	1.01	54.99	10.3	0,0,1
2,0,0	2,0,2	1.16	1.01	54.72	10.9	0,1,0

CaRIne v3.0

961430AT $r_1=1.0$ $r_2=0.9$ cm L=60 cm 56°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

0,1,1	0,0,1	2.02	2.33	55.04	5.7	1,0,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	5.9	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	6.2	-1,0,1
0,1,1	1,1,1	2.02	2.34	54.85	6.2	0,1,-1
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	6.4	1,-1,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	6.5	0,1,0

CaRIne v3.0

961399AT $r_1=1.4$ $r_2=1.2$ cm L=80cm 54°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,0,1	0,0,1	2.01	2.33	54.63	2.0	0,1,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	2.0	0,1,0
1,1,0	0,1,0	2.02	2.32	54.61	2.4	0,0,1
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	2.7	1,-1,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	2.7	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	2.8	-1,0,1

CaRIne v3.0

961348AT $r_1=1.5$ $r_2=1.75$ cm L= 100cm 57°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,0,0	1,1,0	2.33	2.02	54.99	4.3	0,0,1
1,1,1	1,0,1	2.34	2.01	55.01	4.4	1,0,-1
0,0,1	0,1,1	2.33	2.02	55.04	4.6	1,0,0
1,0,0	1,0,1	2.33	2.01	54.72	4.7	0,1,0
1,1,1	1,1,0	2.34	2.02	54.85	4.9	-1,1,0
0,0,1	1,0,1	2.33	2.01	54.63	5.0	0,1,0

CaRIne v3.0

961294AT $r_1=1.25$ $r_2=1.4$ cm L=80cm 54°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

0,1,0	1,1,0	2.32	2.02	54.61	5.4	0,0,1
0,0,1	1,0,1	2.33	2.01	54.63	5.7	0,1,0
0,1,0	0,1,1	2.32	2.02	54.75	5.8	1,0,0
1,0,0	1,0,1	2.33	2.01	54.72	6.0	0,1,0
1,0,0	1,1,0	2.33	2.02	54.99	6.6	0,0,1
1,1,1	1,1,0	2.34	2.02	54.85	6.7	-1,1,0
0,0,1	0,1,1	2.33	2.02	55.04	6.7	1,0,0

CaRIne v3.0

961293AT $r_1=1.15$ $r_2=1.2$ cm L=80cm 70°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

1,1,1	1,0,0	2.34	2.33	70.59	4.7	0,1,-1
1,1,1	0,0,1	2.34	2.33	70.68	5.0	1,-1,0
1,1,1	0,1,0	2.34	2.32	70.65	5.3	-1,0,1
1,0,0	1,1,1	2.33	2.34	70.59	5.3	0,-1,1
0,0,1	1,1,1	2.33	2.34	70.68	5.6	-1,1,0
0,1,0	1,1,1	2.32	2.34	70.65	5.8	1,0,-1

CaRIne v3.0

961292AT $r_1=1.25$ $r_2=1.4$ cm L=80cm 54°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

0,1,0	1,1,0	2.32	2.02	54.61	5.4	0,0,1
0,0,1	1,0,1	2.33	2.01	54.63	5.7	0,1,0
0,1,0	0,1,1	2.32	2.02	54.75	5.8	1,0,0
1,0,0	1,0,1	2.33	2.01	54.72	6.0	0,1,0
1,0,0	1,1,0	2.33	2.02	54.99	6.6	0,0,1
1,1,1	1,1,0	2.34	2.02	54.85	6.7	-1,1,0

CaRIne v3.0

961288AT $r_1=1.4$ $r_2=1.2$ cm L=80cm 54°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

1,0,1	0,0,1	2.01	2.33	54.63	2.0	0,1,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	2.0	0,1,0
1,1,0	0,1,0	2.02	2.32	54.61	2.4	0,0,1
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	2.7	1,-1,0
1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	2.7	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	2.8	-1,0,1

CaRIne v3.0

961287AT $r_1=1.4$ $r_2=1.25\text{cm}$ $L=80\text{cm}$ 55°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	4.8	0,0,1
0,1,1	0,0,1	2.02	2.33	55.04	4.9	1,0,0
0,1,1	0,1,0	2.02	2.32	54.75	4.9	1,0,0
1,1,0	0,1,0	2.02	2.32	54.61	5.0	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	5.0	-1,0,1
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	5.1	0,1,0

CaRIne v3.0

960336AT $r_1=1.88$ $r_2=1.33\text{cm}$ $L=80\text{cm}$ 45°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

1,2,1	0,1,1	1.43	2.02	45.05	8.7	1,-1,1
1,1,2	1,0,1	1.43	2.01	45.06	8.8	1,1,-1
1,0,-1	1,1,0	1.43	2.02	44.95	8.9	1,-1,1
1,2,1	1,1,0	1.43	2.02	44.95	8.9	1,-1,1
1,1,2	0,1,1	1.43	2.02	45.24	8.9	1,1,-1
2,1,1	1,0,1	1.43	2.01	45.16	9.0	-1,1,1

CaRIne v3.0

960337AT $r_1=1.4$ $r_2=1.2\text{cm}$ $L=80\text{cm}$ 55°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

1,1,0	1,0,0	2.02	2.33	54.99	0.8	0,0,1
1,0,1	1,1,1	2.01	2.34	55.01	1.0	-1,0,1
0,1,1	0,0,1	2.02	2.33	55.04	1.2	1,0,0
1,0,1	1,0,0	2.01	2.33	54.72	1.2	0,1,0
1,1,0	1,1,1	2.02	2.34	54.85	1.4	1,-1,0
1,0,1	0,0,1	2.01	2.33	54.63	1.5	0,1,0
0,1,1	1,1,1	2.02	2.34	54.85	1.5	0,1,-1

CaRIne v3.0

960339AT $r_1=2.2$ $r_2=1.95\text{cm}$ $L=80\text{cm}$ 32°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle($^\circ$)E(%)Zone axis

1,2,2	1,1,2	1.22	1.43	31.74	5.5	2,0,-1
2,2,1	2,1,1	1.22	1.43	31.71	5.7	-1,0,2
2,1,2	2,1,1	1.22	1.43	31.58	6.1	-1,2,0
1,2,2	1,2,1	1.22	1.43	31.62	6.1	2,-1,0
2,1,2	1,1,2	1.22	1.43	31.54	6.2	0,2,-1
2,1,0	2,1,1	1.22	1.43	31.55	6.3	-1,2,0
2,0,1	2,1,1	1.21	1.43	31.61	6.3	-1,0,2

CaRIne v3.0

960340AT $r_1=2.2$ $r_2=1.9$ cm L=80cm 32°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,2,2	1,1,2	1.22	1.43	31.74	7.6	2,0,-1
2,2,1	2,1,1	1.22	1.43	31.71	7.7	-1,0,2
2,1,2	2,1,1	1.22	1.43	31.58	8.1	-1,2,0
1,2,2	1,2,1	1.22	1.43	31.62	8.1	2,-1,0
2,1,2	1,1,2	1.22	1.43	31.54	8.3	0,2,-1
2,1,0	2,1,1	1.22	1.43	31.55	8.3	-1,2,0

CaRIne v3.0

960345AT $r_1=1.9$ $r_2=1.4$ cm L=80cm 45°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,1,2	1,0,1	1.43	2.01	45.06	3.6	1,1,-1
2,1,1	1,0,1	1.43	2.01	45.16	3.8	-1,1,1
1,0,-1	1,1,0	1.43	2.02	44.95	3.8	1,-1,1
1,2,1	1,1,0	1.43	2.02	44.95	3.9	1,-1,1
1,2,1	0,1,1	1.43	2.02	45.05	4.0	1,-1,1
2,1,1	1,1,0	1.43	2.02	45.24	4.1	-1,1,1
1,1,2	0,1,1	1.43	2.02	45.24	4.3	1,1,-1

CaRIne v3.0

950973AT $r_1=1.53$ $r_2=1.53$ cm L=100cm 70°

(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,1,1	0,1,0	2.34	2.32	70.65	4.2	-1,0,1
0,1,0	1,1,1	2.32	2.34	70.65	4.2	1,0,-1
1,1,1	1,0,0	2.34	2.33	70.59	4.6	0,1,-1
1,0,0	1,1,1	2.33	2.34	70.59	4.6	0,-1,1
0,0,1	1,1,1	2.33	2.34	70.68	4.6	-1,1,0
1,1,1	0,0,1	2.34	2.33	70.68	4.6	1,-1,0

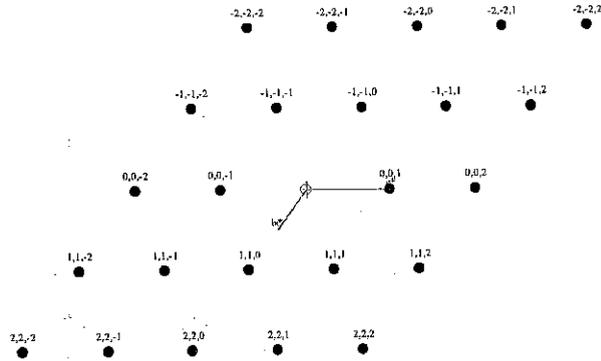
CaRIne v3.0

950971AT $r_1=1.52$ $r_2=1.54$ cm L=100cm 72°

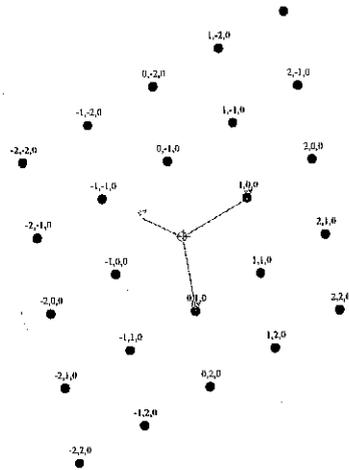
(hkl)#1(hkl)#2dhkl1 dhkl2 Angle(°)E(%)Zone axis

1,1,1	0,1,0	2.34	2.32	70.65	5.6	-1,0,1
0,1,0	1,1,1	2.32	2.34	70.65	5.6	1,0,-1
1,1,1	0,0,1	2.34	2.33	70.68	5.9	1,-1,0
0,0,1	1,1,1	2.33	2.34	70.68	5.9	-1,1,0
1,1,1	1,0,0	2.34	2.33	70.59	6.2	0,1,-1
1,0,0	1,1,1	2.33	2.34	70.59	6.2	0,-1,1

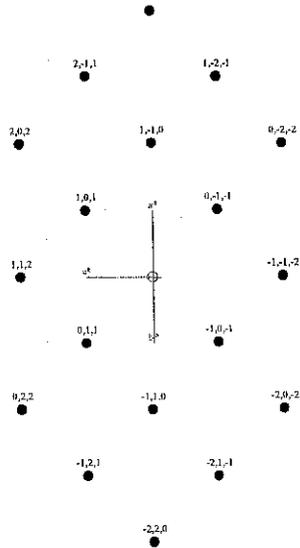
Zone axis: [1, -1, 0]



Zone axis: [0, 0, 1]



Zone axis: [1, 1, -1]



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



PII S0025-5408(99)00228-7

THE TRICLINIC HIGH TEMPERATURE MODIFICATION OF THE α PHASE OF THE Zn–Al SYSTEM

A. Sandoval-Jiménez¹, J. Negrete², and G. Torres-Villaseñor^{3*}

¹Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Depto. de Física, Apdo. Postal 18-1027, Col Escandón México D.F. 11801, México

²Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP 78210, México

³Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 70-360, México D.F. 04510, México

(Refereed)

(Received January 11, 1999; Accepted March 1, 1999)

ABSTRACT

The structure of the β phase of the Zn–Al system was reinvestigated. The X-ray diffraction (XRD) pattern of the Zn–21.8wt%Al after 9 h at 350°C clearly showed the splitting of some Bragg peaks. The triclinic structure permits a description of the spectra with $a = 285.857$, $b = 285.283$, $c = 285.847$ pm, $\alpha = 59.602^\circ$, $\beta = 59.869^\circ$, $\gamma = 59.716^\circ$. This structure corresponds to a small distortion of the primitive R cell of the high temperature fcc solid solution α -(Al) when the Zn content reaches about 69.5 wt% at 350°C.

© 2000 Elsevier Science Ltd

KEYWORDS: A. alloys, C. X-ray diffraction, C. electron microscopy, D. crystal structure

INTRODUCTION

For more than 80 years, the Al–Zn binary system has been investigated. Shepard [1] and Ewen and Turner [2] believed that a high-temperature intermetallic compound (ZnAl) existed between 49.77 at% (70.6 wt% Zn) and 63.16 at% (80.6 wt% Zn) at 340°C, with an eutectoid at 59 at% Zn (78 wt% Zn) ($T = 277^\circ\text{C}$) and a peritectic at 51.48 at% Zn (72 wt% Zn) ($T = 443^\circ\text{C}$). Owen and Pickup [3], with high-temperature X-rays, were unable to confirm the

*To whom correspondence should be addressed.

existence of a peritectic reaction. In 1938, the high-temperature phase disappeared from the phase diagrams, leaving a monotectoid reaction. Observations by Presnyakov *et al.* [4] and Goldak and Parr [5] of anomalies in high-temperature lattice parameters led to the reinstatement of a very narrow two-phase region ($\alpha + \beta$) at 51.48 at% Zn (72 wt% Zn). Controversies still exist, however, regarding the peritectic transformation, the presence of a high-temperature intermetallic phase, the presence of the two-phase region, and the maximum percentage of zinc up to which the eutectic halt is extended.

The present work is an attempt to resolve the high-temperature intermetallic phase question, using high-temperature electron diffraction and high-temperature X-ray techniques applied to flat-surfaced block specimens.

EXPERIMENTAL

Alloy Preparation. The alloy was prepared from 99.995% Zn and 99.98% Al. Melts were cast and homogenized at 380°C for 24 h, and then furnace-cooled to room temperature to obtain stable pearlite structure. Analysis of the final product showed the composition to be Zn-40.32at%Al (21.8 wt% Al).

Electron Microscopy and Diffraction. Thin foils were prepared by ion beam thinning. They were examined in the heating holder of a JEOL 1200 electron microscope working at 120 kV. It was found that the initial microstructure of the alloy was composed of bands (pearlite structure) of α phase (aluminum rich) and η phase (zinc rich). When the transformation temperature (277°C) was reached, the banded structure transformed into a one-phase structure, indicating that the high-temperature phase had been obtained. The working temperature was about 350°C. A typical transmission electron micrograph of the structure, taken after a stabilization of 2 h, is shown in Figure 1. The observed average grain size of the transformed structure was 2 μm .

Zones of the β phase were selected at random and the electron diffraction patterns recorded. A frequently observed pattern is shown in the inset of Figure 1. Careful measurements of the angle between reflections, made on this scanned pattern, show that this zone axis cannot be the [110] zone of aluminum. The measurements were done using the Adobe PhotoShop application program [6] for measuring angles and distances, with an accuracy of 0.1 mm in distance and 0.2° in angular measurements. The angle between reflections 1 and 2 is 54.8° and between 3 and 4 is 54.2°, which is not in accord with cubic symmetry.

X-ray Diffraction. High-temperature X-ray experiments were performed using Cu $K\alpha$ radiation in a Rigaku Dmax 2200 diffractometer equipped with a high-temperature chamber and calibrated with a certified standard of silicon at the working temperature (370°C). The Zn-Al specimen was heated up to 370°C, at a heating rate of 5°C/min. The specimen was maintained at 370°C for 9 h to assure complete transformation before the diffraction experiments were begun.

Figure 2 shows the diffraction patterns after a stabilization of 9 h. The observed peaks almost match those of an aluminum pattern. A detailed examination of the diffraction peaks revealed the presence of extra reflections. In order to obtain a relative separation of the diffraction peaks, we explored selected Bragg peaks, using a peak identification program [7]. We observe multiplets at each reflection in Figure 2, where the (111) and (200) reflections of the "aluminum" pattern (Fig. 2a) split up into four and three peaks, respectively, and at

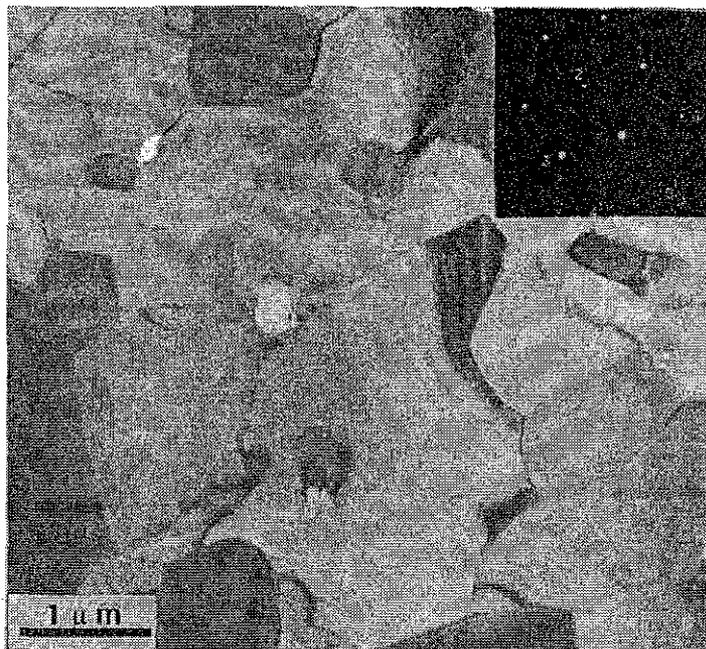


FIG. 1

A representative transmission electron micrograph of the microstructure of the high-temperature phases taken at 350°C. Inset shows a frequently observed pattern.

higher angles, the (220), (331), and (222) reflections split into more than six peaks. The analysis showed that the structure corresponded to a triclinic structure with cell parameters given in Table 1. The observed and calculated d values for the triclinic β phase are reported in Table 2, together with corresponding indices and intensities. Intensity and d calculations were made with CaRIne Crystallography version 3.1 software [8].

DISCUSSION

The structure transition from fcc (aluminum solid solution at high temperature) to triclinic could be caused by a weak distortion of the cubic phase when the Zn content reaches 49.77 at% (70.6 wt%). When this occurs, the primitive rhombohedral unit cell ($a = 285.671$ pm, $\alpha = 60^\circ$) of the fcc structure is also distorted, forming a triclinic cell. According to measured triclinic cell parameters (Table 1), the cell parameters of the high-temperature aluminum structure are $a = 405.057$, $b = 403.466$, $c = 403.437$ pm, $\alpha = 90.225^\circ$, $\beta = 89.99^\circ$, $\gamma = 90.23^\circ$, giving a new triclinic unit cell based on the distortion of the rhombohedral primitive cell contained in this distorted fcc structure. Ellwood [9] observed a decrease in the cell parameter a of the high-temperature α phase from 404.09 pm at 49.22 at% Zn (70 wt% Zn) to 403.71 pm at 56.65 at% Zn (76 wt% Zn). The latter value is close to the cell parameter of the distorted cubic α phase described here. The calculated d values are in close agreement with the experimental pattern.

A significant difference was observed between the calculated and measured intensities. The difference was probably due to the development of annealing texture. Diffraction patterns taken after 1 h of annealing at 370°C show a 111 peak intensity (Al notation)

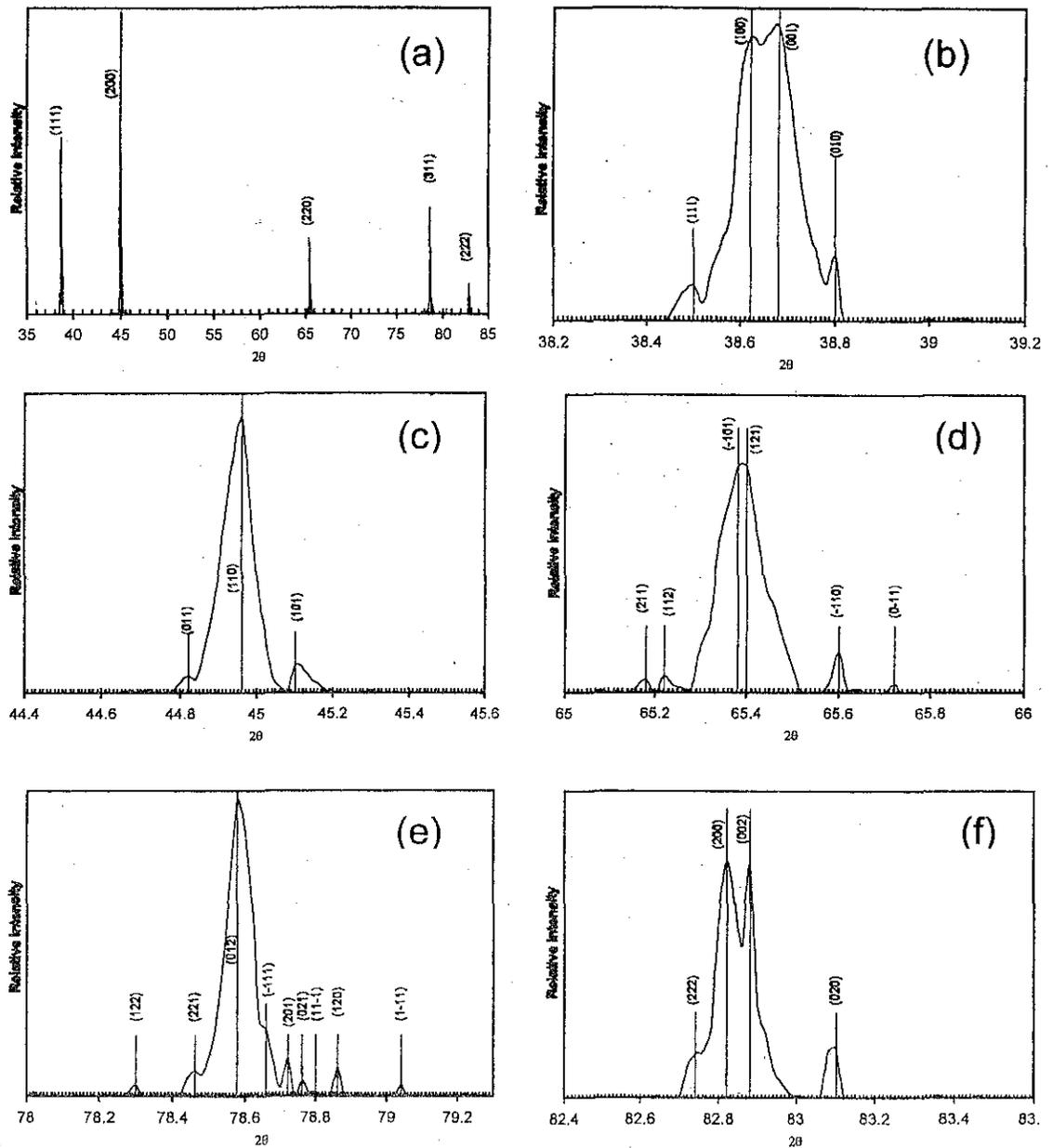


FIG. 2

High-temperature diffractometer traces from Zn-40.32at%Al alloy. The peaks at (a) are indexed according to an aluminum pattern to facilitate reference. The corresponding indices in terms of the triclinic cell are given in (b) to (f).

greater than that of the 200 peak, in accordance with the calculated intensities; then the intensity of the 200 peak starts to increase with time. This fact is interpreted as texture phenomena.

According to the theory of electronic phases, the change from a large unit cell to a smaller one gives a larger first Brillouin zone, with the possibility to store a greater number of electrons with low energy. Thus, this transformation reduces the energy of the system.

TABLE 1
Cell Parameters of the β Phase

Lattice constant (pm)	Probable error	Standard error
$a = 285.857$	0.002	0.003
$b = 285.283$	0.002	0.003
$c = 285.847$	0.002	0.003
$\alpha = 59.602$	0.0052	0.0288
$\beta = 59.869$	0.0060	0.028
$\gamma = 59.716$	0.0050	0.000

TABLE 2
X-ray Data for β Phase

Plane indices (triclinic)	d Calculated (nm)	d Measured (nm)	Relative intensity I/I_{\max}	
			Calculated (%)	Measured (%)
(111)	0.2337	0.23364	34	10.71
(100)	0.2329	0.23294	100	58.17
(001)	0.2326	0.23260	100	69.69
(010)	0.2318	0.23191	99	38.37
(011)	0.2019	0.20206	65	10.17
(110)	0.2015	0.20146	64	100
(101)	0.2013	0.20087	64	46.31
(211)	0.1429	0.14301	20	3.46
(112)	0.1429	0.14293	20	3.77
(-101)	0.1426	0.14262	20	25.32
(121)	0.1426	0.14258	20	26.03
(-110)	0.1422	0.14220	19	15.59
(0-11)	0.1419	0.14197	19	2.85
(122)	0.1219	0.1220	11	6.78
(221)	0.1218	0.1218	11	6.78
(212)	0.1218	Not observed	11	Not observed
(012)	0.1218	0.12164	22	31.53
(210)	0.1217	Not observed	22	Not observed
(-111)	0.1216	0.12154	11	6.78
(201)	0.1215	0.12146	22	6.78
(021)	0.1214	0.12141	22	6.78
(11-1)	0.1214	0.12136	11	6.78
(102)	0.1214	Not observed	22	Not observed
(120)	0.1212	0.12128	22	6.78
(1-11)	0.1210	0.12105	11	6.78
(222)	0.1169	0.11655	3	3.39
(200)	0.1164	0.11643	10	9.82
(002)	0.1163	0.11639	10	9.49
(020)	0.1159	0.11641	9	4.75

CONCLUSION

The phase diagram with the peritectic reaction has commonly been used and accepted for metallurgical research [10,11], without full identification of the high-temperature β phase. The present work, based on high-temperature electron and X-ray diffraction observations, provides some evidence that the high-temperature β phase of the Zn-Al system has a triclinic structure. This structure forms when the fcc high-temperature structure α suffers a small distortion just after the Zn content reaches 48.46 at% (70.6 wt%). This small deformation produces a distortion of the primitive rhombohedral unit cell contained in the fcc structure originating a triclinic cell with cell parameters reported in Table 1.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to L. Narváez Hernández for her help in the X-ray work. Financial assistance for this research was provided by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under grants 1208 PA and SC-980007. The support received through Convenio de Intercambio Académico UNAM-UASLP and Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI-UASLP) is also gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. E.S. Shepard, *J. Chem. Phys.* **9**, 504 (1905).
2. D. Ewen and T. Turner, *J. Inst. Met.* **4**, 140 (1910).
3. E.A. Owen and L. Pickup, *Philos. Mag.* **20**, 761 (1935).
4. A.A. Presnyakov, Y.A. Gorban, and V.V. Chervyakova, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **35** (6), 632 (1961).
5. G.R. Goldak and J.G. Parr, *J. Inst. Met.* **92**, 230 (1963).
6. Adobe Photoshop 4.0.1, Adobe Systems Inc., Mountain View, CA 94039-9873.
7. Rigaku IBM PC software for Dmax B controller, version 3.0, 1992.
8. CaRIne Crystallography 3.1, Cyrille Boudias and Monceau, 17, rue du Moulin du Roy, 60300 Senlis, France.
9. E.C. Ellwood, *J. Inst. Met.* **80**, 217 (1951).
10. E. Gervais, R.J. Barnhurst, and C.A. Loong, *J. Metals* **37** (11), 43 (1985).
11. L.F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, London (1976), p. 938.