

00378

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

“ ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DEL
SISTEMA AL-CU-MG “

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES

P R E S E N T A:

ING. OMAR NOVELO PERALTA

ASESOR DE TESIS
DR. GONZALO GONZÁLEZ REYES

MÉXICO D.F.

MARZO 2004





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.

DEDICADA A:

A MIS PADRES

JUAN JOSÉ NOVELO R. Y LUCÍA PERALTA A.

Con cariño y admiración. Por enseñarme que para conquistar el mar primero se tiene que perder de vista la playa. Por el amor, confianza y respeto que me han brindado en mi vida. Y por que siempre han estado conmigo en las adversidades.

A MIS HERMANOS

JUAN IGNACIO Y ANA LAURA

Por su amistad y por darme su apoyo para seguir adelante luchando en las buenas y en las malas.

A LULÚ Y TONALLI

Por ser mi combustible interno y darme las fuerzas para luchar y cumplir mis metas.

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Gonzalo González Reyes, director de esta tesis. Por compartir sus conocimientos, su amistad y por la confianza que siempre me ha brindado. Con respeto y admiración.

A mis sinodales: Dr. Gabriel Torres Villaseñor, Dr. Arturo Barba Pingarrón, Dr. José Reyes Gasga y al Dr. Carlos González Rivera por sus valiosas observaciones y comentarios hechos a este trabajo.

A mis tutores: Dr. Guillermo Pulos Cárdenas y al M. en C. Alejandro García Hinojosa por su apoyo durante la elaboración de esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por los conocimientos adquiridos durante mi formación.

AGRADECIMEINTOS

A mi familia: A mi abuelita Josefina, a mis tías Martita, Coco, Anita y Lupita; a mis primos Víctor, David, Yasmín, Cristina, Lety, Faby, Enrique, Edgar y Lety A. Porque me han acompañado en este largo camino

A mis amigos y compañeros del Instituto Fernando, Francisco, Gabriel, Oscar, Souza (Toño), Nelly, Said, Socorro, Israel, Daniel. Alejandro F, Miguel; a los del lab. Miguel Angel, Violeta, Eréndira, Carlos P., León, Daniel por los momentos que compartimos y por el apoyo incondicional que me han brindado.

A mis amigos Mauricio, Yesica, Ernesto, Elías, Alejandro, Marco, Erika, Rosa, Paulina, Arlette porque siempre me han acompañado en las buenas y en la malas.

Un agradecimiento al personal del Instituto de Investigaciones en Materiales:

Al personal de la biblioteca en especial al Sr. Roberto Pérez.

A Rosario Santibañes, secretaria del departamento de materiales metálicos y cerámicos por su atención y ayuda brindada.

A Leticia Baños por su profesionalismo y ayuda brindada en los estudios de Rayos X.

Al M en I. Gabriel Lara por su apoyo en la elaboración de las muestras.

Un especial agradecimiento:

Al Dr. Roberto Zenit por sus comentarios y ayuda brindada en el análisis de deformaciones por el método de correlación de imágenes.

Al I.Q. Samuel Tehuacanero Nuñez, responsable del laboratorio de procesamiento de imágenes (IF-UNAM) por las observaciones y ayuda brindada para el análisis de imágenes de HREM.

Al Dr. Ahmed Charaï y la Dra. Anne Marie Zahra de la Université d'Aix Marseille por sus comentarios y apoyo brindado durante la elaboración de esta tesis.

A CONACyT por el apoyo económico brindado a lo largo del desarrollo de esta tesis.

SOLAMENTE AQUEL
QUE CONSTRUYE EL FUTURO
TIENE DERECHO A JUZGAR
EL PASADO.

FRIEDRICH NIETZSCHE

INDICE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | I |
| CAPITULO 1. BASES TEÓRICAS | |
| 1.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS | |
| 1.1.1 Nucleación | 1 |
| 1.1.2. Nucleación homogénea en estado sólido..... | 1 |
| 1.1.3. Influencia de las deformaciones elásticas en la nucleación | 4 |
| 1.1.4. Nucleación heterogénea en estado sólido..... | 5 |
| 1.2 PRECIPITACIÓN | |
| 1.2.1. Endurecimiento por precipitación..... | 6 |
| 1.2.2. Fases metaestables | 7 |
| 1.2.3.Mecanismos de endurecimiento..... | 10 |
| CAPITULO 2. ALEACIÓN AL-CU-MG | |
| 2.1 GENERALIDADES | 13 |
| 2.2. PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES AL-CU-MG | |
| Cúmulos..... | 14 |
| Zonas GPB..... | 15 |
| Fase S"..... | 16 |
| Fase S' y S..... | 17 |
| 2.3. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO EN AL-CU-MG..... | 19 |
| 2.4. DIAGRAMA DE FASES..... | 20 |
| CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES | |
| 3.1 FABRICACIÓN DE ALEACIONES..... | 23 |
| 3.2 DIFRACCIÓN DE RX | 25 |
| 3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA..... | 28 |
| 3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN..... | 32 |
| 3.4.1 Espectroscopia por dispersión de energía (EDS)..... | 35 |
| 3.5 ANÁLISIS DE DEFORMACIONES POR CORRELACIÓN DE IMÁGENES DIGITALES..... | 37 |
| CAPÍTULO 4: RESULTADOS | |
| 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X..... | 41 |
| 4.2 MICROSCOPIA | |
| 4.2.1 Microscopia fuerza atómica..... | 47 |
| 4.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)..... | 48 |
| 4.2.3 Microscopia electrónica de alta resolución (HREM)..... | 50 |
| 4.3 ANÁLISIS EDS..... | 69 |
| 4.4 CORRELACIÓN DE IMÁGENES..... | 77 |

| | |
|----------------------------|-----|
| CAPITULO 5. DISCUSIÓN..... | 81 |
| CONCLUSIONES..... | 92 |
| ANEXO | 94 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 100 |

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones del sistema Al-Cu-Mg constituyen una parte importante de las aleaciones de aluminio de la serie 2xxx, las cuales son ampliamente utilizadas como materiales estructurales en la industria aeroespacial y automotriz así como en otras aplicaciones debido a su bajo peso, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión.

El fenómeno de endurecimiento por precipitación en las aleaciones Al-Cu-Mg se descubrió a principios del siglo XX y condujo al desarrollo de varios tipos de *duraluminios*. La secuencia de precipitación observada durante el envejecimiento a altas temperaturas en la región ($\alpha + S$) depende de la relación Cu/Mg. Sin embargo, la secuencia de precipitación en aleaciones con una relación Cu/Mg \approx 2.2 (aleaciones pseudo-binarias) es aún controvertida.

En gran medida, debido a la capacidad de los actuales microscopios electrónicos de transmisión de alta resolución, es posible observar y analizar zonas menores de 2 nm. Es por ello que comienza a ser posible validar o refutar los modelos que explican las primeras etapas de precipitación, a partir de su observación directa por métodos de microscopía.

Actualmente, se tienen dos modelos predominantes que intentan explicar lo que sucede en las primeras etapas de precipitación de aleaciones Al-Cu-Mg con una relación Cu/Mg \approx 2.2. El primer modelo consta de cuatro etapas, mientras que el segundo consta de seis. Los dos modelos parten de una solución sólida supersaturada. Después de un templado, estos modelos proponen la formación de anillos de dislocaciones junto con una coalescencia de sitios vacantes. Estas últimas ayudarían a la formación de cúmulos de Cu y/o Mg. A pesar de que dichos cúmulos son identificados en ambos modelos, la estructura y composición de éstos aún no ha sido bien establecida.

Otro punto en común entre los dos modelos es la presencia de las zonas GPB (Guinier-Preston-Bagaryatsky), pero los modelos difieren entre sí por las temperaturas de aparición y disolución de dichas zonas, y el efecto que tienen éstas sobre las propiedades mecánicas de la aleación. Otra diferencia es que en el segundo modelo, se propone la aparición de una fase metaestable conocida como fase S". Muchos investigadores han confirmado la presencia de dicha fase, mientras que otros no apoyan su existencia. Por otro lado, se menciona que la fase metaestable S' es tan sólo una versión ligeramente distorsionada de la fase de equilibrio S(Al₂CuMg), por lo que pueden ser consideradas como la misma fase. Otros autores piensan que esta distorsión o diferencia de parámetros de red es significativa por lo cual se le considera como una fase distinta. Por lo tanto, la secuencia de precipitación de estas aleaciones no ha sido bien establecida.

Para aportar información adicional que ayude a comprender dicha secuencia en esta tesis se plantearon los siguientes objetivos:

1. Determinar la presencia o no de cúmulos primarios y el papel que estos desempeñan dentro del proceso de envejecimiento

Una de las interrogantes aún existentes es la estructura y composición de los cúmulos, así como el papel que desempeñan dentro del proceso de envejecimiento. Se cree que estos cúmulos actúan directamente como sitios de nucleación de la fase de equilibrio S.

2. Las zonas GPB, su temperatura de formación y disolución

Una de las cuestiones que aún existen es el papel que desempeñan las zonas GPB en el proceso de envejecimiento. Se cree que estas zonas intervienen directamente en la formación de la fase S'' y no intervienen en el crecimiento de la fase S. El crecimiento de dichas fases se relaciona con una segunda etapa de endurecimiento. Por otro lado, se tiene varias cuestiones acerca de estructura de dichas capas ya que unos investigadores apoyan la idea de que estas estructura tiene una morfología cilíndrica, mientras que otros apoyan la idea de que estas estructuras son monocapas.

3. Confirmar o negar la existencia de la fase S''.

Se especula sobre la existencia de esta fase por resultados obtenidos por microscopía de alta resolución y calorimetría, sin embargo su existencia es aún controversial.

4. Determinar los factores que influyen en la morfología de la fase de equilibrio S.

Se ha reportado que la morfología de la fase S depende de la cantidad total de solutos (Cu y Mg) en la matriz, pero no se ha reportado nada acerca de la influencia que tiene la temperatura de envejecimiento en la morfología de dicha fase.

5. Determinar si es posible medir u observar el efecto global de los precipitados sobre la matriz

Una de las finalidades de esta tesis es determinar el efecto que tienen los precipitados sobre la matriz empleando técnicas novedosas como la AFM y la correlación de imágenes.

Tomando en cuenta los objetivos planteados para el desarrollo de esta tesis, dicho trabajo se dividió de la manera siguiente:

Capítulo 1. Bases teóricas. En este capítulo se explica el fenómeno de endurecimiento por precipitación en función de los aspectos termodinámicos y variables que se involucran en dicho fenómeno. Tomando en cuenta estas variables se explica el por qué de la existencia de fases metaestables en el proceso. También se detalla el tratamiento térmico necesario para provocar una precipitación a partir de una solución sólida y el efecto de los precipitados en las propiedades mecánicas de la aleación.

Capítulo 2. Aleación Al-Cu-Mg. En este capítulo se da un panorama general de dichas aleaciones, y de las diferentes fases presentes en el diagrama ternario Al-Cu-Mg así como de las fases metaestables reportadas en la literatura.

Capítulo 3. Técnicas experimentales. En este capítulo se detallan las técnicas experimentales empleadas para dar respuesta a los objetivos planteados en este trabajo. Se explica manera en que se prepararon las aleaciones, y las predicciones de las fases presentes según los tratamientos térmicos empleados, los principios físicos de la técnicas, la información que es posible obtener de ellos, la interpretación de los resultados, así como, la preparación de la muestras.

Capítulo 4. Resultados. En este capítulo se muestran los principales resultados obtenidos de acuerdo a las técnicas experimentales siguientes:

- ◆ Difracción de rayos X
- ◆ Microscopía
 - Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)
 - Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
 - Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)
- ◆ Análisis EDS
- ◆ Correlación de imágenes

Capítulo 5. Discusión. En este capítulo se discuten los resultados de los análisis llevados a cabo en este estudio y se discuten tomando en cuenta los objetivos planteados y los modelos de precipitación existentes en la literatura.

Conclusiones. Aquí se enuncian de manera puntual los principales resultados obtenidos en este trabajo. También se incluyen las perspectivas para continuar este estudio.

Anexo. Energía libre de Gibbs, equilibrio térmico y teorías de nucleación. En este anexo se explica el concepto de energía libre de Gibbs y del equilibrio térmico entre fases. Por otra parte, se explican de manera más detallada las teorías de nucleación en estado sólido.

CAPÍTULO 1

BASES TEÓRICAS

1.1 Aspectos termodinámicos

- 1.1.1. Nucleación
- 1.1.2. Nucleación homogénea en estado sólido
- 1.1.3. Influencia de las deformaciones elásticas en la nucleación
- 1.1.4. Nucleación heterogénea en estado sólido

1.2 Precipitación

- 1.2.1. Endurecimiento por precipitación
- 1.2.2. Fases metaestables
- 1.2.3. Mecanismos de endurecimiento

CAPÍTULO 1. BASES TEÓRICAS

En este capítulo se comentarán los aspectos teóricos del fenómeno de precipitación en sólidos. Para abordar el fenómeno de precipitación primero se explicarán los aspectos termodinámicos necesarios para entender el fenómeno de nucleación en estado sólido. Posteriormente se dará una descripción de las teorías de nucleación en estado sólido y la precipitación en los materiales. También se describirá el tratamiento térmico necesario para provocar un endurecimiento por precipitación, se explicará el por qué existen fases metaestables y los mecanismos de endurecimiento de los precipitados. ^[1-6]

1.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS

1.1.1 NUCLEACIÓN

Para su estudio, las transformaciones de fase en estado sólido son divididas en tres procesos: la nucleación, el crecimiento y la coalescencia de precipitados. En esta tesis únicamente se abordarán los aspectos fundamentales de la nucleación, con el fin de conocer las variables que intervienen en la aparición de las fases metaestables y la fase de equilibrio.

La nucleación juega un papel fundamental en el fenómeno de precipitación. *El tipo de nucleación es importante en cuanto al efecto de la precipitación sobre el endurecimiento estructural.* En efecto, es generalmente admitido que una nucleación homogénea conduce a un mayor endurecimiento que una nucleación heterogénea. Como se explicará con mayor detalle en este capítulo, el tipo de nucleación depende principalmente de dos factores: la composición y la temperatura de envejecimiento.

La nucleación de una fase puede ser homogénea o heterogénea. Se tiene una **nucleación homogénea** cuando existe la aparición de núcleos de manera espontánea debido a fluctuaciones en la composición de solutos. Los núcleos formados aparecen de manera aleatoria a través de todo el sistema. En los cristales reales, la energía de un grupo de átomos es mayor cuando estos se encuentran en la vecindades de un defecto (dislocaciones, partículas de impurezas, límites de grano, etc.) que cuando se encuentran en una red perfecta, por lo tanto, la energía requerida para formar un núcleo es menor en estas regiones de alta energía, en consecuencia, la nucleación se efectúa preferencialmente en estos sitios y se denomina **nucleación heterogénea**. ^{[2] [3]}

1.1.2. NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA EN ESTADO SÓLIDO

De la teoría clásica de nucleación, desarrollada por Volmer y Weber, sabemos que la energía requerida para formar un núcleo consiste en: a) La energía de la interfase; b) La energía de deformación elástica provocada por el cambio de volumen que acompaña a un cambio en la

estructura atómica y c) La energía de deformación de la red asociada a la distorsión producida por la coherencia parcial o total entre las dos redes.

De acuerdo con dicha teoría, la energía libre de formación de un embrión de radio r está determinada por:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1.1)$$

Donde ΔG_v es la diferencia de energía libre entre fases, γ es la energía de la interfase por unidad de superficie. Debido a las fluctuaciones térmicas los núcleos continuamente ganan y pierden átomos, por lo tanto, la nucleación se da cuando los núcleos ganan más átomos de los que pierden. Esto se cumple cuando el cambio en la energía libre es negativo.

Para que el cambio en la energía libre sea negativo se debe cumplir que $r > r_c$. Es decir, por encima de r_c el crecimiento del núcleo disminuye la energía libre como se observa en la figura 1.1.

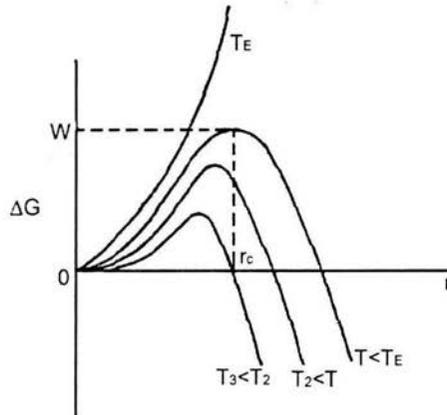


Figura 1.1. Gráfica de la energía libre de formación de un núcleo en función del radio r .

r_c se conoce como *radio crítico* y tiene un valor de:

$$r_c = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1.2)$$

Por lo tanto, la energía libre W requerida para formar un núcleo de radio r_c es:

$$W = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} \quad (1.3)$$

Estas ecuaciones son válidas para la solidificación, posteriormente Becker realizó una extensión de la teoría clásica de nucleación para transformaciones en sistemas binarios. En su teoría trató el caso de una transformación en la cual únicamente intervienen cambios de la composición, tal es el

caso de la precipitación de una fase sólida a partir de una solución sobresaturada. *Este caso es de particular interés en este estudio.*

Becker supone que las dos fases tienen las mismas estructuras pero composiciones distintas, en consecuencia, los efectos debidos a la energía de deformación son despreciados; esto se justifica si la fase madre está a alta temperatura por lo que es capaz de soportar las tensiones, o si las dos fases tienen un volumen específico similar, es decir, los mismos parámetros de red de manera que los cambios de volumen que acompañan a la transformación sean pequeños. En cualquier caso real, esto no se puede saber a priori.^[3]

Posteriormente, Borélius elaboró un modelo en donde un cierto grupo de átomos de tamaño determinado se vuelve estable por las fluctuaciones en su composición. Borélius también desprecia los efectos debidos a la energía de deformación.^[3]

Más tarde, Hobstetter y Scheil combinaron las teorías de Becker y Borélius. En su modelo se supone que el núcleo más probable es aquel que combina el tamaño y la composición. En este modelo se toma en cuenta la energía volumétrica ΔG_v y la energía superficial γ , las cuales conducen a una disminución en la energía libre de formación. En esta teoría se introduce un factor geométrico α el cual es estrictamente variable, si se considera una cierta morfología del núcleo este factor permanece constante.^[3]

Una objeción a la teoría clásica y a las modificaciones realizadas por Hobstetter y Scheil reside en el hecho de que implícitamente se supone que existe una interfase neta entre el núcleo y la matriz a nivel que la composición y la estructura cambian drásticamente, de manera que posee una energía interfacial única e independiente de la curvatura. Cahn y Hilliard trataron este problema tomando en consideración el tamaño, la composición y la repartición interna como variables, la única restricción de este modelo es que los núcleos se consideran esféricos.^{[3][4]}

De acuerdo a esta teoría, el incremento en la energía libre debido a una fluctuación en la composición en una aleación con una composición promedio N_I está determinado por:

$$\Delta G_v = \int [\Delta G(N_B) + (K_c / 2)(\nabla N_B)^2] dV \quad (1.4)$$

Donde

$$\Delta G(N_B) = G(N_B) - G(N_I) - (N_B - N_I) \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{N_I} \quad (1.5)$$

De las teorías presentadas anteriormente, las cuales se explican con mayor detalle en el anexo 1, se puede observar que existen varios factores que determinan la aparición de los núcleos, entre éstos se encuentran el tamaño y la estructura, pero sin duda los dos factores más *importantes son la composición y la temperatura. El conocimiento de estos factores es de vital importancia en este*

trabajo debido a que estas variables se tomarán en cuenta para la discusión de la secuencia de precipitación en las aleaciones Al-Cu-Mg.

1.1.3. INFLUENCIA DE LAS DEFORMACIONES ELÁSTICAS EN LA NUCLEACIÓN

Otro factor importante en la nucleación son las deformaciones elásticas en la matriz ocasionadas por la aparición de un núcleo. Los cambios de volumen tienen como consecuencia una deformación elástica en cualquiera de las fases, únicamente es posible despreciar este fenómeno si una de las fases es capaz de soportar el esfuerzo generado.

Generalmente, los sólidos cristalinos tienden a formar *interfases coherentes* o *semi-coherentes*¹ provocando tensiones en la red debidas a las deformaciones ocasionadas en dicha red en las vecindades de la interfase. Tomando en cuenta estas consideraciones la energía libre requerida para la formación de un núcleo, esta dado por:

$$\Delta G = i(\Delta G_v + \sigma)\lambda + \alpha^{2/3}\gamma \quad (1.6)$$

Donde σ es la energía de deformación por unidad de volumen, i es el número de átomos contenidos en el núcleo, λ es el volumen atómico del núcleo y α es un factor que depende de la forma del núcleo (véase figura 1.2).

Si se tiene una *interfase incoherente*², la tensión que acompaña a la aparición del núcleo en la red cristalina es similar a la presión hidrostática que provoca una inclusión de volumen V colocada en un volumen $(V+\Delta V)$ ó Δ . Si las fases α y β son rígidas, entonces la energía de deformación por unidad de volumen depende de los módulos elásticos y de la forma de la inclusión. Nabarro consideró un embrión de forma esferoidal con semi-ejes a y c ³. Suponiendo que la deformación se produce sobre todo en la matriz, entonces la energía de deformación por unidad de volumen del núcleo es:

$$\sigma = \frac{2}{3}\mu(\Delta)^2 f(c/a) \quad (1.7)$$

Siendo μ el módulo elástico a cortante de la matriz.

¹ En una *interfase coherente* los átomos de la fase secundaria están relacionados continuamente con los átomos de la fase primaria, lo que trae como consecuencia la deformación de la red cristalina de la fase primaria.

² En la *interfase incoherente* la fase secundaria forma su propia red cristalina, la cual es independiente de la red cristalina de la fase primaria, por lo tanto no existe deformación de la red cristalina de la fase primaria.

³ Si $c/a = 1$ es esférico, si $c/a \gg 1$ es una aguja y si $c/a \ll 1$ es un disco plano.

Cuando la interfase es *incoherente* el valor de γ es grande y el término de energía interfacial es predominante en la energía de formación. En las *interfases coherentes* o *semi-coherentes* esta energía es más débil y ,por lo tanto, se tiene una disminución substancial en la energía de formación de núcleo.

Por otro lado, una condición necesaria para la coherencia es que los dos cristales posean planos cristalográficos en los cuales la configuración y el espaciamento de los átomos sean casi idénticos.

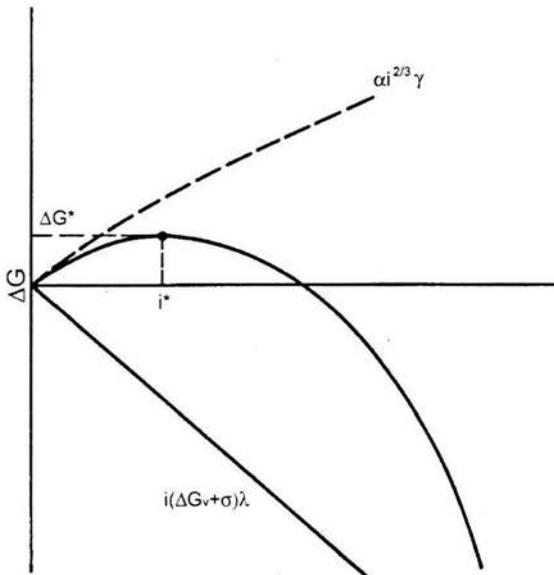


Figura 1.2. Curva Energía libre de formación – número de átomos de un núcleo

1.1.4. NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA EN ESTADO SÓLIDO

Como se mencionó, la nucleación heterogénea tiene lugar en sitios preferenciales. Una reducción de la energía libre W para formar un núcleo puede presentarse por una reducción de γ y σ ó por la contribución de un término negativo en la energía libre de formación ΔG_v como consecuencia de la desaparición de los defectos y de la liberación de sus energías libres.

Los *límites de grano* funcionan como sitios preferenciales, la nucleación puede llevarse a cabo en estos sitios debido a que la difusión en dichos límites es mayor ó debido a que ciertos átomos en solución se segreguen a estos límites y faciliten la unión de un número suficiente de átomos para formar un núcleo. Cuando un núcleo se forma en los límites de grano, una pequeña parte de la unión entre los granos desaparece y la energía liberada reduce la energía de formación del núcleo.

Las *dislocaciones* también son sitios preferenciales para la precipitación. Cahn supuso un modelo de dislocación elástica y una interfase incoherente entre las fases. Según Cahn, la energía libre de formación de un núcleo se compone de tres términos: un término de energía volumétrico, el término de energía superficial y un término de energía de deformación (el cual es negativo como consecuencia de la relajación de la energía de deformación de la dislocación). El valor de ΔG para un núcleo cilíndrico de longitud unitaria y de radio r es:

$$\Delta G = -A \log r + 2\pi\gamma r + \pi r^2 \Delta G_v \quad (1.8)$$

Donde A está dada por la teoría de dislocaciones en función de las constantes elásticas.

En este estudio veremos que los modelos predominantes que explican la precipitación en aleaciones Al-Cu-Mg presuponen una precipitación en parte ubicada en anillos de dislocaciones.

1.2 PRECIPITACIÓN

1.2.1. ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

En el endurecimiento por precipitación ó envejecimiento se pretende producir la dispersión de una segunda fase (precipitados) fina, dura y coherente en una matriz dúctil. Para que exista endurecimiento por precipitación se requiere que el sistema cumpla las siguientes características:^{[5][6]}

- La fase secundaria debe ser soluble a elevadas temperaturas, pero debe presentar una disminución en la solubilidad cuando se disminuye la temperatura. Las líneas en el diagrama de fases que cumplen con esta característica son las líneas de *solvus*, figura 1.3. En las líneas de *solvus* se tiene la máxima solubilidad en una solución sólida. Este requerimiento limita el número de aleaciones que pueden ser endurecidas por precipitación.

- La matriz debe ser relativamente suave y dúctil mientras que el precipitado debe ser duro y frágil.
 - La aleación debe ser templeable.
 - Para desarrollar una máxima resistencia y dureza es necesario que el precipitado sea coherente con la matriz.

El tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación consta de 3 etapas^[6]: (ver figura 1.3)

1. *Tratamiento de solución (1)*. Este consiste en calentar la aleación por encima de la temperatura de *solvus* (T_0), de manera que los átomos de soluto se disuelven para formar una solución sólida homogénea.

2. *Templado (2)*. La solución es templada o enfriada rápidamente hasta una temperatura (T_1), los átomos no tienen tiempo de difundir hacia sitios de nucleación. En consecuencia, se inhibe la formación de la fase secundaria y por lo tanto se tiene una situación de no equilibrio en la cual aparece una *solución sólida sobresaturada*. En el caso de las aleaciones Al-Cu no se permite la formación de la fase θ y por lo tanto se tiene una solución sólida sobresaturada α que contiene exceso de átomos de Cu.

3. *Tratamiento de precipitación o envejecimiento (3)*. Finalmente, la solución sólida sobresaturada es llevada a una temperatura (T_2) dentro de la región bifásica, esta temperatura es llamada *temperatura de envejecimiento*. A la temperatura de envejecimiento, los átomos en exceso son capaces de difundir cortas distancias y comienzan a formarse partículas finamente dispersas. En las aleaciones Al-Cu, debido a que α no es estable, los átomos de Cu en exceso difunden a diversos sitios de nucleación para formar y crecer los precipitados.

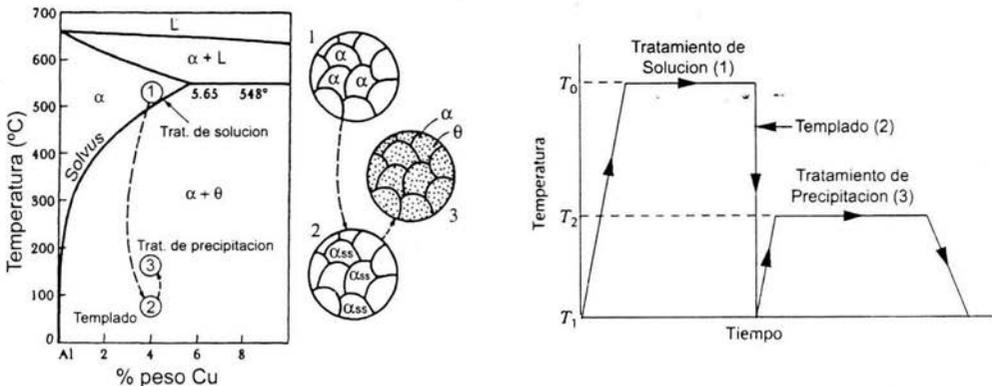


Figura 1.3. Diagrama en donde se muestran los pasos seguidos para producir un endurecimiento por precipitación en una aleación Al-Cu

Cuando el envejecimiento se realiza a temperatura ambiente se denomina envejecimiento natural, mientras que si eleva la temperatura se denomina envejecimiento artificial.

1.2.2. FASES METAESTABLES

Como se mencionó en la sección 1.1, los núcleos que se producen en abundancia son aquellos para los cuales W es mínima, y cabe recordar que W está determinado por un equilibrio entre ΔG_v y γ . Aunque los embriones de la fase estable tienen un valor máximo (negativo) de ΔG_v , no necesariamente tienen un valor mínimo de W . Es posible que una composición diferente tenga una energía interfacial γ más baja, suficiente para compensar la disminución de ΔG_v ; en este caso, aparece una fase de *transición metaestable*.

Un producto metaestable se forma preferencialmente si este puede nuclear a una mayor rapidez, es decir, si el valor de W es mucho menor y por lo tanto su aparición conduce a una reducción más rápida de la energía total. Ya que ΔG_v es menor para una fase de transición que para la fase estable, entonces la fase de transición no podrá formarse a menos que su energía superficial sea menor que la asociada a la fase estable. Una fase metaestable tiene una estructura y una composición tal que facilitan la nucleación coherente con un valor de γ mucho menor.

Por ejemplo, si tenemos una aleación de composición x_0 , la aleación se homogeneiza y después es enfriada a dos temperaturas T_h y T_L . Al principio se tiene únicamente una solución sólida sobresaturada (fase α) con la composición inicial x_0 , la energía libre por mol de esta fase esta se representa como la curva $G(\alpha)$ en la figura 1.4 a las temperaturas T_h y T_L . Así mismo, para la fase estable es la curva $G(\beta)$ y para una fase intermedia $G(\text{int})$. La curva para las zonas de Guinier-Preston (zonas GP en aleaciones Al-Cu) se asume como la de la fase α ($\Delta G_v(\alpha) = \Delta G_v(\text{GP})$), debido a que se cree que ambas tienen la misma estructura cristalina. Construyendo una línea tangente a la composición x_0 es posible determinar el valor de ΔG_v .

Se puede observar que $\Delta G_v(\beta)$ para la fase estable (III) es más negativa a la temperatura T_L . Tanto para el precipitado intermedio $\Delta G_v(\text{int})$, señalado con II, como para zonas GP $\Delta G_v(\text{GP})$, señalado con I, tienen valores negativos a la temperatura T_L y valores positivos a la temperatura T_h . A la temperatura de templado T_h no es posible que se formen las zonas GP o el precipitado intermedio porque sus ΔG_v son positivos y por lo tanto, no hay energía suficiente para su formación. Cuando la temperatura de templado es reducida ΔG_v para el precipitado intermedio y para las zonas GP se vuelve negativo. Consecuentemente, estos precipitados pueden formarse únicamente a bajas temperaturas, como se muestra en la figura 1.5.^{[1][3]}

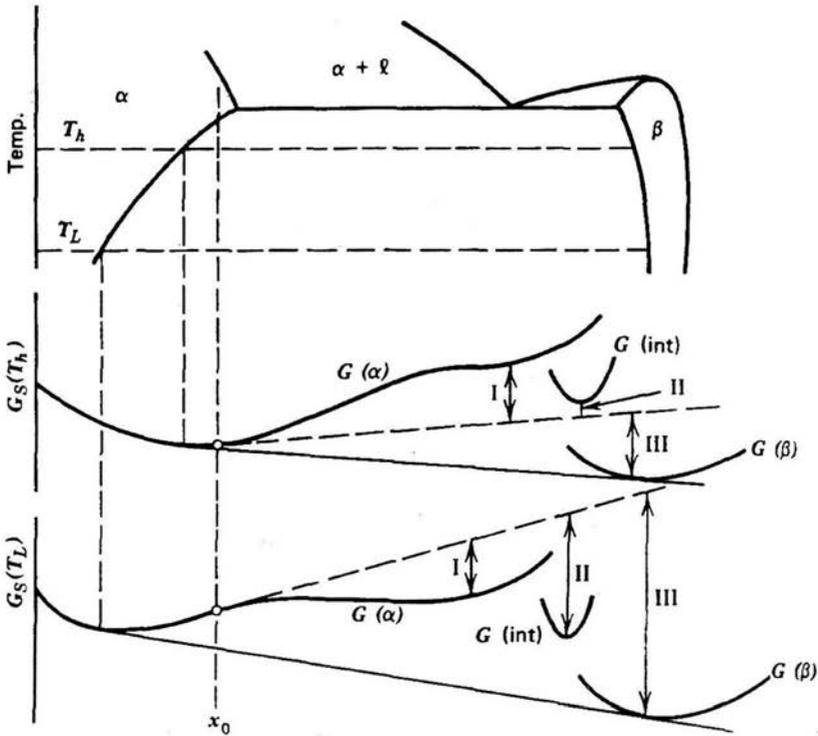


Figura 1.4. Diagrama de energía libre en función de la composición para una aleación a dos temperaturas distintas T_L y T_h .

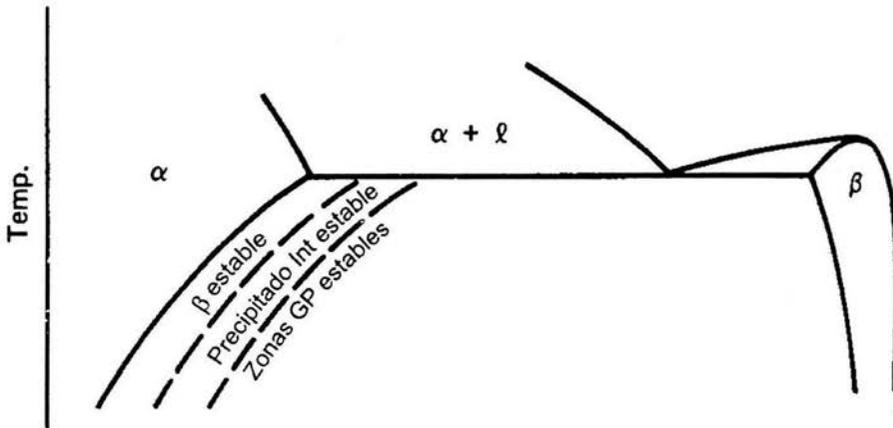


Figura 1.5. Diagrama de equilibrio donde se muestran las líneas correspondientes a las fases metaestables

La formación de un producto más estable tiene como resultado la re-disolución de las fases menos estables formadas anteriormente. En la tabla 1.1 se muestran los factores que intervienen en la secuencia de precipitación (aleaciones Al-Cu).

| Precipitado | Energía libre del precipitado [ΔG_v] | | Factores que inhiben la precipitación | | Modo de formación |
|-------------|--|--|--|---|--|
| | Temperatura baja (dentro de los puntos espinoidales) | Temperatura alta (debajo de la línea de solvus) | Energía de deformación [σ] | Energía superficial [γ] | |
| Zonas GP | Baja-Negativa | Positiva | Baja (frecuentemente alrededor de ciertas direcciones $\langle hkl \rangle$) | Baja | Descomposición espinoidal o nucleación y crecimiento homogéneo |
| Intermedio | Intermedia- Negativa | Positiva | Media-alta (puede disminuir con la precipitación en dislocaciones) | Baja-media | Nucleación y crecimiento heterogéneo |
| Equilibrio | Alta-Negativa | Negativa | Baja | Alta (disminuye por precipitación en superficies (<i>fronteras de grano</i>)) | Nucleación y crecimiento heterogéneo |

Tabla 1.1. Tabla en donde describen los factores que intervienen en la formación de precipitados, esta tabla se extrajo de la referencia [1]

1.2.3. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

El incremento en la resistencia de las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación se debe principalmente a la interacción de las dislocaciones con átomos en solución sólida, precipitados de transición (fases metaestables) y precipitados. En este trabajo se describirán dos mecanismos que intervienen en el endurecimiento estructural, *endurecimiento por solución sólida* y *endurecimiento por partículas de fases secundarias*.

Endurecimiento por solución sólida

El endurecimiento provocado por los átomos de soluto se da debido a la diferencia entre el tamaño de los átomos de soluto y solvente y por la diferencia en sus módulos elásticos. De manera general, el endurecimiento por solución sólida es proporcional a la concentración c de solutos y a un factor de tamaño η .

Existen dos tipos de interacción entre los átomos en solución sólida y las dislocaciones: Una *fuerte* o *localizada*, es a corta distancia y es dependiente de la temperatura; y otra débil o *deslocalizada*, a larga distancia e independiente de la temperatura. Generalmente en los metales las interacciones son esencialmente *deslocalizadas*.

Existen muchas expresiones para calcular σ_{ss} asociada a las interacciones deslocalizadas, aquí se presentarán únicamente dos expresiones: la primera en la cual los átomos de soluto detienen débilmente las dislocaciones y la segunda en la cual el anclaje es mayor.

$$\sigma_{ss} = \frac{\mu\eta b}{2\lambda} c^{\frac{2}{3}} \quad (1.9)$$

$$\sigma_{ss} = \frac{1}{4} \mu(\eta c)^{\frac{4}{3}} \quad (1.10)$$

Donde λ es la longitud de la línea de dislocación, b es el vector de Burgers, μ es el módulo a cortante de la matriz, η es el factor de tamaño y c es la concentración de los elementos en solución sólida.

Endurecimiento por partículas de fases secundarias

El principal incremento en la resistencia de las aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento es ocasionado por la interacción de las dislocaciones con los pre-precipitados y precipitados de transición formados durante el envejecimiento. Durante el flujo plástico las dislocaciones penetran los precipitados siendo estos coherentes y/o parcialmente coherentes con la matriz. Existen varios mecanismos particulares que actúan al tener presente un precipitado, entre los cuales están:

Endurecimiento ocasionado por la coherencia del precipitado está asociado con el esfuerzo elástico generado alrededor de la partícula, la cual no coincide exactamente con la matriz.

Endurecimiento superficial el cual está asociado con la energía necesaria para crear una interfase partícula-matriz adicional cuando la partícula es cortada por la dislocación.

Endurecimiento químico o de orden, el cual está asociado al trabajo adicional requerido para crear una interfase interna o una frontera de antifase en el caso de precipitados internamente ordenados.

Endurecimiento por fallas de apilamiento, el cual es asociado con la diferencia en energías de fallas de apilamiento entre la matriz y el precipitado.

Endurecimiento por módulo, ocasionado por la diferencia en módulos elásticos entre los precipitados y la matriz.

Conforme los precipitados crecen, las deformaciones provodadas por la coherencia crecen y finalmente desaparecen cuando los precipitados se vuelven incoherentes. Estas transformaciones van acompañadas de un cambio en la interacción precipitado-matriz; a este mecanismo se le conoce como el endurecimiento de Orowan. El esfuerzo cortante crítico está representado por:

$$\tau = \frac{0.8Gb(f)^{\frac{1}{2}}}{2\pi[2(1-\nu)r]^{\frac{1}{2}}} \ln \frac{1.6}{r_0} r \quad (1.11)$$

Donde G es el módulo cortante; b el vector de Burgers; ν relación de Poisson y r_0 es el radio del atajo interno de la dislocación. Esta ecuación nos indica que la resistencia disminuye con el incremento del tamaño de la partícula.

Los precipitados pueden ser cortados o rodeados por las dislocaciones durante la deformación plástica dependiendo de su tamaño, espaciamiento y grado de coherencia. Los precipitados incoherentes, los cuales son rodeados por las dislocaciones, tienden a homogeneizar la deformación. Este incremento en la homogeneización de la deformación normalmente mejora la ductilidad y la resistencia a la corrosión por esfuerzo, pero generalmente disminuye la resistencia a la fractura y la resistencia a la propagación de grietas por fractura.

CAPÍTULO 2

ALEACIÓN AL-CU-MG

2.1 Generalidades

2.2. Precipitación en aleaciones Al-Cu-Mg

Cúmulos

Zonas GPB

Fase S

Fase S' y S

2.3. Mecanismos de endurecimiento en Al-Cu-Mg

2.4. Diagrama de fases

CAPÍTULO 2. ALEACIÓN Al-Cu-Mg

En este capítulo se describirán las generalidades de las aleaciones Al-Cu-Mg. Se comenzará con una breve reseña histórica del descubrimiento e importancia de dichas aleaciones. Después, se describirán las fases presentes precipitadas en estas aleaciones, se detallarán los modelos propuestos para dichas fases, y se hará patente la enorme información no fácilmente comparable que existe en la literatura. Por último, se presentan los diagramas de fase del sistema Al-Cu-Mg.

2.1 GENERALIDADES

En 1906, Alfred Wilm descubrió en Alemania el fenómeno de endurecimiento por precipitación a temperatura ambiente (envejecimiento natural). Dicho fenómeno no fue explicado hasta 1919 por Merica, Waltenberg y Scott.^[8] La aleación de aluminio que fue empleada por Wilm contenía 4% Cu, 0.5% Mg, 0.5% Mn y un contenido usual de impurezas de Fe y Si. La producción experimental de hojas de esta aleación comenzó en 1908 por la empresa Durener Mettewerke-A.G., la cual tenía la patente y llamaron a este material *Duraluminio*. El Duraluminio fue empleado en la elaboración de elementos estructurales para la construcción de Zeppelines en 1911. En 1919 se empleó en la construcción del primer avión hecho completamente de metal: el Junker F-13. En la actualidad, las aleaciones de Al-Cu-Mg continúan siendo una de las aleaciones de aluminio más empleadas en la industria aeroespacial (serie 2000), debido a su bajo peso, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión.

El principal beneficio de agregar Mg a la aleación binaria Al-Cu es el incremento en la resistencia que es posible obtener después del tratamiento de solución y templado. Además, la adición de un segundo elemento aleante frecuentemente incrementa la energía de formación para la nucleación y/o reduce la energía de activación para la nucleación. Por ejemplo, si el primer elemento aleante tiene un radio atómico menor que el Al, el segundo elemento debe tener un radio atómico mayor, y viceversa, debido a que esto tiende a disminuir la energía de deformación en la red cristalina, por lo tanto, se reduce la energía de activación requerida para la nucleación. Algunas de las aleaciones que satisfacen este criterio son: Al-Mg-Zn, Al-Mg-Cu, Al-Mg-Si y Al-Li-Cu.^[6]

Las propiedades mecánicas de las aleaciones Al-Cu-Mg están basadas en la dispersión de los precipitados de la fase S (Al_2CuMg), los cuales alteran el modo de deformación.^[22] Actualmente, la secuencia de precipitación de estas aleaciones es aún controversial. A continuación se describirán algunos de los modelos propuestos basándose en distintas técnicas de análisis.

2.2. PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES AL-CU-MG

La naturaleza de la precipitación en el sistema Al-Cu-Mg está determinado por la relación Cu/Mg en la aleación. Cuando la relación se encuentra alrededor de 2 la fase que precipita predominantemente es la fase S (Al_2CuMg); mientras que con relaciones mayores a 8 la principal fase que precipita es θ (Al_2Cu).^[13] A continuación se describen cada una de las fases observadas en la precipitación de una aleación Al-Cu-Mg con una relación Cu/Mg cercana a 2.

Cúmulos

En la literatura se ha reportado que en las aleaciones Al-Cu-Mg se forman cúmulos de Cu y Mg en las primeras etapas de precipitación.^[25] Sin embargo, no siempre se está hablando del mismo tipo de cúmulo.

Por ejemplo, empleando la técnica de microscopía de campo iónico FIM (field ion micrograph por sus siglas en inglés), y habiendo obtenido perfiles de concentración, Ringer determinó que había cambios abruptos en las concentraciones de Cu y Mg en algunas zonas de la matriz, lo cual interpretó como una precipitación de cúmulos de dichos átomos.^[16] Varios autores han reportado que los cúmulos son distintos de las zonas GPB en tamaño, forma, composición, grado de orden y que su estructura es menos definida que las zonas GPB, aunque esto todavía no se ha determinado con certeza. Dichos cúmulos de soluto se cree que tienen un alto contenido de sitios vacantes y tanto el Cu como el Mg tienen interacciones positivas con dichos sitios vacantes.^[16]

En un trabajo importante, Radmilovic *et al.* observaron la aparición de otro tipo de cúmulos los cuales tienen un tamaño ligeramente mayor comparado con el tamaño de las zonas GPB propuestas en los primeros trabajos (Silcock). Ellos observaron que ocurre una aglomeración principalmente en las direcciones $(110)_{\text{Al}}$ y que éstos tienen un ordenamiento periódico en las direcciones $\langle 102 \rangle$. Basándose en estos resultados, Radmilovic *et al.* apoyan la idea propuesta por Flower y Gregson^[10] de que los cúmulos actúan como núcleos para la formación de la fase S'.^[11]

Por otro lado, Zahra *et al.* observaron cúmulos formados por átomos de Cu, Mg y sitios vacantes similares a los observados por Radmilovic. Los cúmulos observados tienen un diámetro en el plano $(001)_{\text{Al}}$ de 2 nm, aproximadamente. Por otra parte, tienen forma elipsoidal con su eje mayor paralelo al eje c del Al. Basándose en resultados preliminares de espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) determinaron que la relación Mg/Cu varía de un cúmulo a otro, sin embargo, éstos cúmulos tienen un enriquecimiento de Mg respecto a la matriz.^[23] Vietz y Polmear proponen que los cúmulos pueden ser estabilizados por el alto contenido en Mg.^[11]

Zonas GPB

En 1952, Bagaryatsky encontró que en las aleaciones envejecidas Al-Cu-Mg se forman zonas denominadas actualmente zonas GPB (Guinier-Preston-Bagaryastky). Se considera que estas zonas están asociadas con ordenamientos de corto alcance a lo largo de los planos $\{100\}_{Al}$.^[12,16]

En los primeros estudios, Silcock, basándose en resultados de difracción de rayos X, demostró que las zonas son cilíndricas y tienen 1-2nm de diámetro y 4nm de longitud y se forman en las direcciones $\langle 100 \rangle_{Al}$.^[11,12,18,23]

Según Shchegoleva, las zonas GPB tiene distintos tamaños y formas.^[12] Gerold y Haberkorn sugieren que las zonas GPB pueden tener una estructura del tipo CuAl también considerada por Silcock.^[12] Zahra *et al* proponen que las zonas GPB son plaquetas delgadas (monocapas) totalmente coherentes con la matriz de Al en los planos $\{001\}$.

Al aplicar un filtro de Fourier en los patrones de difracción numéricos (FFT) obtenidos a partir de imágenes de microscopía de alta resolución, se observa la existencia de una frecuencia (001), la cual es provocada probablemente por un ordenamiento de átomos de Cu y Mg alternando en los planos (002) del Al.^[23] Los patrones de difracción de las zonas GPB se caracterizan por presentar una dispersión difusa a lo largo de los planos $\{001\}_{Al}$.^[25]

En estudios recientes, Gouma *et al* encontraron la presencia de proyecciones extras a través de la zona de dispersión difusa lo que sugeriría que las zonas posiblemente están en una etapa de disolución/transformación. Se cree que la mayoría de estas zonas pueden actuar como sitios de nucleación para la formación de precipitados de la fase S.

También en el patrón de difracción obtenido en una aleación envejecida a 180 °C durante 8h, encontraron puntos extras en las posiciones (110) Al. Estos fueron atribuidos a un proceso de ordenamiento que se lleva a cabo en la matriz. Aplicando un filtrado a estas reflexiones, se encontraron pequeños dominios "ordenados" en la matriz. Se tiene la hipótesis de que la formación de zonas GPB involucra el ordenamiento de "cúmulos" de Mg y Cu en la matriz. Es posible que estas zonas ordenadas sean los precursores de la formación de zonas GPB.^[25]

Por otro lado, Zahra *et al* encontraron que la formación de zonas GPB ocurre a tiempos de envejecimiento cortos y en un intervalo de temperaturas de envejecimiento menores a 200 °C.^[19] Esto también fue afirmado por Cho quien encontró que la velocidad de crecimiento de estas zonas es máxima entre 70 y 120 °C.^[12] Sin embargo, Ringer menciona que las zonas GPB sólo son detectadas a tiempos muy grandes en el tratamiento de envejecimiento ($\geq 100h$ a 150 °C).^[17,18]

En estudios de calorimetría (DSC), Jena *et al* observaron la aparición de un pico exotérmico en el intervalo de 25–170 °C, el cual es atribuido a la formación de zonas GPB. Menciona que las zonas GPB son formadas por sitios vacantes originados durante el templado y difusión de solutos. La aparición de un pico endotérmico entre 140–240 °C es atribuido a la disolución de las zonas

GPB, el proceso de disolución es por difusión radial controlada de los cilindros.^[12] El área del pico de disolución es menor que el pico de precipitación de las zonas, lo cual indica que no todas las zonas GPB son disueltas entre 140–240 °C, es decir, que algunas zonas GPB son estabilizadas.^[12] En un estudio similar Zahra *et al* atribuyen la aparición de un pico exotérmico (50–150 °C) y un endotérmico (150–280 °C) a la formación y disolución de las zonas GPB.^[18] Las zonas GPB aparecen por el mecanismo de nucleación y crecimiento y presentan un fenómeno de reversión.^[17]

Fase S''

Para explicar la aparición en difracción de rayos X de una dispersión angular asociada a la fase S, en 1952, Bagaryatsky introdujo la posibilidad de un estado S'', sin embargo, la existencia de esta fase es aún discutida. Cuisiat propone que la fase S'' tiene tres variantes de orientación, se presenta en forma de agujas dirigidas sobre las direcciones $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$, estas orientaciones son compatibles con las propuestas por Bagaryastky. En el modelo de Cuisiat se supone una coherencia completa con la matriz sin distorsión angular, contrario a lo que supone Bagaryastky. El patrón de difracción de la fase S'' da lugar a proyecciones dispuestas en forma de cruz alrededor de las posiciones 110 del Al. Para explicar estas proyecciones Cuisiat propone una estructura formada por antifases periódicas, y afirma que la existencia de lóbulos difusos en el estado de zonas GPB corresponde a un primer estado de la fase S''.^[9]

Basándose en estudios de microscopía electrónica de alta resolución, Charai *et al* suponen que la fase S'' tiene forma elongada en donde la dirección más larga es paralela a la dirección $[100]_{\text{Al}}$.^[12,17] Proponen que la fase S'' tiene celda unitaria monoclinica con un ángulo $\beta = 91.7 \pm 0.5^\circ$. Los patrones de difracción obtenidos exhiben un maclaje de S'' en los planos paralelos a $(020)_{\text{Al}}$, considerando que la fase es semi-coherente proponen que los parámetros de la red son $a_{\text{S}} = 0.320 \pm 0.008 \text{ nm}$, $b_{\text{S}} = a_{\text{Al}}$ y $c_{\text{S}} = 0.254 \pm 0.003 \text{ nm}$. Los resultados obtenidos excluyen la posibilidad de que la fase S'' sea una variante de la fase S como lo sugiere Ringer. Se plantea la hipótesis de que dicha fase se forma por la aglomeración de las monocapas de las zonas GPB. Esto se afirma debido a que los espectros obtenidos en las zonas GPB y los obtenidos en la fase S'' tienen la misma posición con respecto a los espectros del aluminio.^[23] Ratchev *et al* observaron la aparición de pequeñas zonas "desordenadas" en las hélices y anillos de dislocaciones las cuales fueron identificadas como la fase S''.^[18] Shin menciona que la fase S'' es tan sólo una versión parcialmente ordenada de las zonas GPB.^[23]

En estudios de DSC, Zahra *et al* interpretan una desviación en la curvas entre 220–250 °C dentro del pico de disolución de las zonas GPB, como el pico de la formación de la fase S'', es decir, esta desviación es atribuida a la transformación zonas GPB \rightarrow S''.^[18,23] Jena *et al* atribuye

esta desviación a la disolución de las zonas GPB (140–240 °C), sin embargo, observa un pico entre 200 y 275 °C el cual identifica como el pico de disolución de complejos zonas GPB–dislocaciones. Estos complejos pueden ser relacionados con la fase S'.^[12] Este pico, observado por Jena *et al*, es identificado por Zahra *et al* como el pico de disolución de las zonas GPB (150–280 °C).^[17]

Fases S' y S (Al₂CuMg)

Es aceptado por algunos autores que la fase S' es tan sólo un versión ligeramente distorsionada de la fase estable S(Al₂CuMg)^[12,14,17,18] En la fase S' se presenta un contraste oscuro en microscopía debido a su semi-coherencia, mientras que la fase S no presenta contraste debidas a la distorsión.^[23]

Perlitz y Westgren determinaron empleando difracción de rayos X que la fase estable S tiene una estructura cristalina ortorrómbica, con un grupo espacial Cmcm (No. 63), y parámetros de red $a = 0.430 \pm 0.001$ nm, $b = 0.930 \pm 0.013$ nm y $c = 0.780 \pm 0.01$ nm (modelo PW). En estudios recientes empleando microscopía electrónica de alta resolución Radmilovic *et al* (modelo RaVel) proponen un modelo idéntico al PW con la única diferencia de que los átomos de Cu y Mg están intercambiados. Este intercambio lleva a un cambio en las coordenadas atómicas y consecuentemente un cambio en la longitud de los enlaces.^[22]

Se han observado dos morfologías de la fase S, el tipo I y tipo II, los dos tienen forma de listones con eje longitudinal a lo largo de $\langle 100 \rangle$ Al y manteniendo sus planos hábito {021}Al.

El tipo I tiene una relación de orientación observada por Bagaryastky dada por^[22,18]

$$\begin{aligned} & [100]S \parallel [100]Al \text{ (eje del listón)} \\ & [001]S \parallel [021]Al \text{ (plano hábito)} \quad [010]S \parallel [01\bar{2}]Al \end{aligned}$$

Los precipitados tipo I no son equiaxiales en la sección transversal, pero tienden a ser alargados en el plano (001)S (plano hábito) y permanecen atómicamente planos en este plano.

El precipitado tipo II sigue una relación de orientación diferente, tiene el mismo plano hábito {021}Al pero se distingue del tipo I porque su plano hábito conjugado es seccionado (stepped), paralelo a (043)S y no a (001)S. Este cambio en el plano hábito esta acompañado por un pequeña pero sistemática diferencia de 5° en la relación de orientación.^[22]

La forma de listón de la fase S está gobernada por el grado de emparejamiento de la red cristalina. Las dimensiones del precipitado tienden a ser inversos a la magnitud de las deformaciones de transformación. Por lo tanto, los precipitados están alargados en **a**, el eje principal con la menor distorsión. La fase S puede ser entendida como una falla de apilamiento irregular de los planos {021}Al con una repetición periódica de 8 planos, teniendo un

espaciamiento espacial promedio que es sólo 2.69% más largo que el correspondiente a los planos del Al. Estos planos tienen un arreglo atómico idéntico al de los planos (001)S.^[22]

Wheatherly y Nicholson, y más tarde Khireddine y Gupta, mencionaron que las relaciones de orientación de precipitados del tipo I en una matriz cúbica tienen 12 variantes posibles. Y existen 12 variantes adicionales posibles para precipitados tipo II aunque los dos tipos de precipitados sean paralelos a los planos hábito {012}Al. Por lo tanto, existirían 24 orientaciones cristalográficas distintas para la fase S.^[22]

Se han observado dos mecanismos de nucleación de la fase S:

El primer mecanismo se entiende como una aglomeración de Cu y Mg en anillos y hélices de sitios vacantes. Estas regiones (ricas en Mg) son del orden de 2 a 4 nm. El segundo mecanismo involucra la nucleación heterogénea de la fase S en las fronteras y sub-fronteras de grano.^[11] Los precipitados de la fase S frecuentemente nuclean heterogéneamente en los anillos de dislocaciones^[15], cambiando únicamente en espesor y desviación relativa una con respecto de otra. Esta desviación o relación de antifase resultaría en un "splitting" de los espectros de difracción en el difractograma de la fase S, estas reflexiones son típicas de estructuras con dominios de antifase.^[22]

La nucleación heterogénea rápida de la fase S a lo largo de las dislocaciones sugiere que los solutos difunden a las dislocaciones durante las primeras etapas de envejecimiento. La presencia de zonas libres de precipitados (PFZ) cerca de las dislocaciones indicaría en este esquema que existe una disminución de solutos en sus vecindades.^[21] La fase S' no dependería del contenido de sitios vacantes originados durante el templado, debido a que esta fase precipita en las dislocaciones.^[20]

Se cree que los planos de la red sufren desplazamientos a través del precipitado, excepto en los planos (020)Al los cuales permanecerían perfectamente sin distorsión a través de la partícula. Esto se especula a partir del empleo de patrones de Moiré digitales. La interpretación de los análisis de Moiré de las estructuras de interfases de dislocación señala que la nucleación de precipitados de la fase S está asociada con desplazamientos en el plano (020) y forma un ángulo agudo con el plano hábito (021).^[22]

Se sugiere que el mecanismo de crecimiento de los precipitados S' es por migración de límites. Los límites crecerían sobre las direcciones (102). La similitud entre los nuevos límites y las áreas inmediatamente enfrente de otros límites bien desarrollados parecen indicar que la nucleación de nuevas etapas o el avance de las etapas maduras involucra un cierto desorden de átomos de Cu y Mg. Por lo tanto, es posible que la etapa final en el avance de los límites es la correcta colocación del soluto en la posición apropiada en S' y no la difusión hacia la partícula.^[11]

Según Jena *et al* la precipitación de la fase S' ocurre entre 253 y 367 °C, el crecimiento de los precipitados sucedería por crecimiento radial con difusión controlada, la disolución de esta fase ocurre entre 380.36 y 398.91 °C.^[12] De la misma manera Zahra *et al* sugiere que la forma asimétrica de los últimos picos (endotérmico y exotérmico), en los intervalos 270–350 °C y 350–450 °C, indican la presencia de las fases S' y S.^[18] La asimetría de estos picos es el resultado del traslape de dos picos (precipitación y disolución de las fases S' y S, respectivamente).^[23]

2.3. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO EN AL-CU-MG

El endurecimiento ocurre en dos distintas etapas separadas por una etapa en la cual la dureza puede permanecer constante por muchas horas. La primera etapa de endurecimiento ocurre rápidamente, al menos 60% del endurecimiento total durante el envejecimiento ocurre durante esta primera etapa.^[16,18] El tiempo que permanece la dureza constante es de 5 min a 100h.^[19,21]

Ringer propone un mecanismo llamado "cluster hardening", en el cual el endurecimiento rápido está asociado con la formación de cúmulos mientras que las zonas GPB se forman considerablemente después y contribuyen a la segunda etapa de endurecimiento.^[16,18,19] Al aplicar deformación plástica se observó un endurecimiento adicional en la primera etapa, lo cual sugiere que la fuente de endurecimiento puede estar asociada con la interacción soluto-dislocación. Si los átomos solutos son segregados en las dislocaciones, y existe una fuerte interacción entre las dislocaciones y los átomos segregados, entonces las dislocaciones son bloqueadas y el endurecimiento puede preceder a la precipitación heterogénea.^[21] Es bien sabido que los átomos de Mg tienden a difundir hacia las dislocaciones provocando un efecto dinámico deformación-envejecimiento.^[21]

Zahra *et al* menciona que después de un tratamiento térmico apropiado, los cúmulos inducen un efecto de endurecimiento inicial en el cual el tamaño de los átomos de Mg es el factor crucial. En las primeras etapas de envejecimiento (superior a 1h) principalmente el contenido de Mg controla el incremento en el módulo de resistencia. Por lo tanto, a tiempos de envejecimiento mayores, la influencia del contenido de Cu es dominante.^[23] El endurecimiento rápido es debido a la precipitación de zonas GPB,^[21] mientras que la segunda etapa de endurecimiento observada por Ringer es resultado de la formación de la fase S" y S'.^[17]

Ratchev *et al*, basándose en experimentos de redisolución, atribuyen que el endurecimiento en las primeras etapas de envejecimiento es provocado por dos tipos de precipitados: cúmulos Cu/Mg y la fase S". La contribución de los cúmulos se apegan al mecanismo "cluster hardening" propuesto por Ringer, mientras que la contribución de la fase S" puede ser relacionado con la precipitación de esta fase en las hélices y anillos de dislocaciones, provocando que el movimiento de las dislocaciones sea bloqueado.^[18,21,24] Gouma menciona que probablemente el proceso de

ordenamiento asociado con la formación de zonas GPB es el responsable del incremento en la dureza observado. La disolución de las zonas GPB pueden contribuir al reblandecimiento del material.^[25]

En resultados recientes, Reich *et al* y más tarde Nagai *et al*, basándose en resultados obtenidos por 3DAP (three-dimensional atom-probe) y TEM, piensan que ni la precipitación ni la formación de cúmulos son el origen del rápido incremento inicial de la dureza. Las zonas GPB se forman en la segunda etapa de endurecimiento y la precipitación heterogénea de la fase S y la formación de cúmulos de Cu-Mg ocurren durante la región en donde la dureza permanece constante después del endurecimiento rápido. Resultados obtenidos por CBD sugieren que los átomos de Cu y Mg son atrapados en las dislocaciones, y la interacción dislocaciones–solutos es posiblemente el origen del endurecimiento rápido.^[24]

En la condición de sobre-envejecimiento (400 h), los precipitados S estarían formados dentro de los granos. Estos precipitados incoherentes pueden inducir un gran número de defectos para liberar la energía de deformación provocada por la coherencia.^[24]

2.4. DIAGRAMA DE FASES

La solubilidad en estado sólido del cobre (Cu) en el aluminio (Al) decrece por la adición del magnesio (Mg). Esto se puede observar en la figura 2.1 en donde se muestra el campo del aluminio en solución sólida a distintas temperaturas.

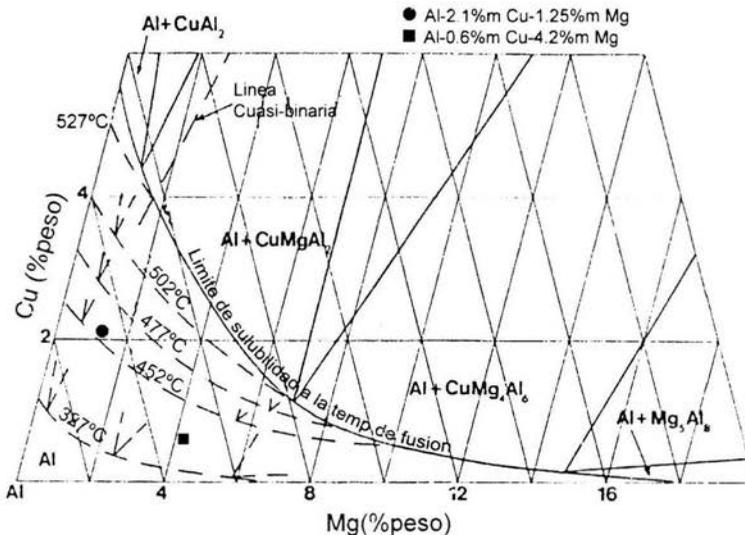


Figura 2.1. Esquina del Al en el diagrama ternario Al-Cu-Mg en donde se muestran la distribución de fases en el sólido y la solubilidades sólidas a varias temperaturas.

En este diagrama se muestra en donde están ubicadas las aleaciones empleadas en este estudio. Para la aleación Al-2.1% Cu-1.25% Mg (serie C y K) la temperatura de solubilidad del Cu y el Mg es $\approx 455^{\circ}\text{C}$, mientras que para la aleación Al-0.6% Cu-4.2% Mg (serie R) la temperatura de solución sólida es $\approx 400^{\circ}\text{C}$. Dadas las temperaturas de solubilización que se emplearon (525°C), es claro que las series analizadas se encuentran en un comienzo en completa solución sólida

En la figura 2.2 se muestra la esquina rica en aluminio del diagrama de fases Al-Cu-Mg mostrando las fases presentes como función de la composición después de un envejecimiento a 190°C . La línea gruesa representa los límites de la región (α +S) a 500°C .^[45]

Como se puede observar en este diagrama de fases la aleación Al-2.1% Cu-1.25% Mg se encuentra dentro de la región bifásica (α +S), mientras que la aleación Al-0.6% Cu-4.2% Mg cae dentro de la región trifásica (α +S+T). Siendo α la solución sólida de Al, S es Al_2CuMg , mientras que T se piensa que es $(\text{Al}_x\text{Cu}_{1-x})_{49}\text{Mg}_{32}$. La selección de estas composiciones se hará con más detalle en el capítulo 3.

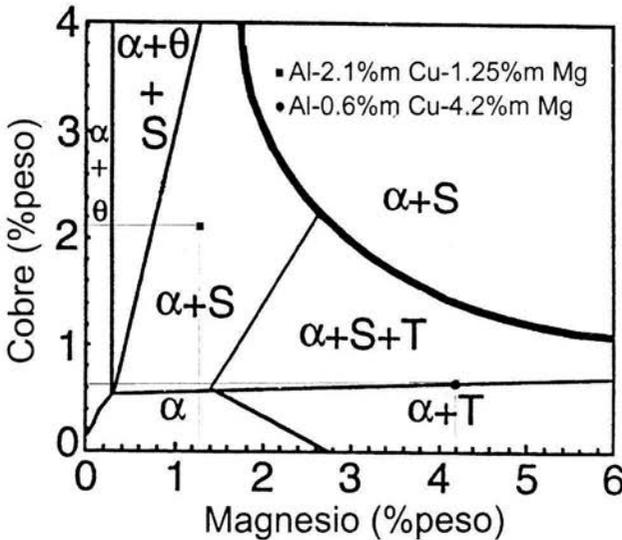


Figura 2.2. Esquina rica en aluminio del diagrama de fase Al-Cu-Mg en donde se muestran las fases presentes después de un envejecimiento a 190°C . Diagrama extraído de la referencia [45]

En la figura 2.3 se muestra el diagrama de fases Al-Cu-Mg en una isoterma a 673K ($\approx 400^{\circ}\text{C}$). En este diagrama de fases se puede observar que las dos aleaciones empleadas en este estudio se encuentran en solución sólida a esta temperatura.^[46]

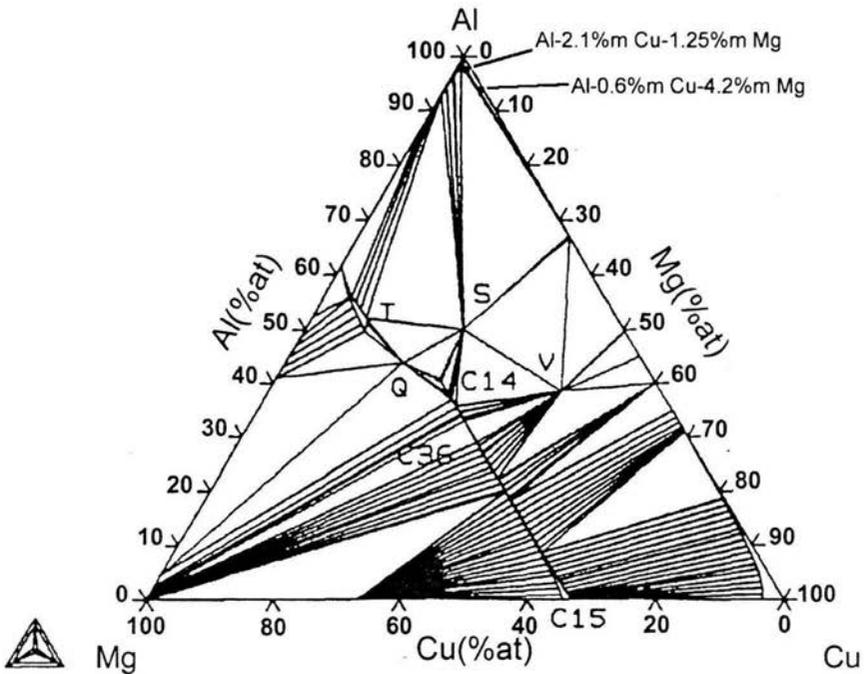


Figura 2.3. Isotherma a 673 K en el sistema Al-Cu-Mg, diagrama extraído de la referencia [46]

Como se puede apreciar en este capítulo, las muestras que serán estudiadas, de acuerdo a las previsiones termodinámicas, se encuentran en una región bifásica y otra trifásica. Sin embargo, como se discutirá en capítulos posteriores existe controversia sobre la ubicación exacta de estas fronteras y en ese sentido solamente el análisis experimental refutará o confirmará lo aquí dicho.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

- 3.1 Fabricación de Aleaciones**
- 3.2 Difracción de RX**
- 3.3 Microscopía de fuerza atómica (MFA)**
- 3.4 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)**
 - 3.4.1 Espectroscopia por dispersión de energía (EDS)
- 3.5 Análisis de deformaciones por Correlación de Imágenes Digitales (DIC)**

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describirá como fueron elaboradas las aleaciones, las composiciones empleadas y los tratamientos térmicos realizados a cada una. También se describirá el modo de operación, limitaciones, elaboración de la muestras e interpretación de resultados con las técnicas empleadas para el análisis de cada aleación.

3.1 FABRICACIÓN DE ALEACIONES

Algunas muestras empleadas en este estudio fueron elaboradas en el Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM y otras fueron proporcionadas por la empresa Pechiney (FRANCIA). Las aleaciones empleadas tienen las composiciones mostradas en la tabla 3.1.

Se seleccionó la aleación Al-2.1%*m* Cu-1.25%*m* Mg correspondiente a las series C y K, debido a que la relación Cu/Mg es aproximadamente de 2. En efecto, en el diagrama de fase de la figura 2.2 se puede observar que dicha aleación se encuentra dentro de la región bifásica (α +S).

La aleación Al-0.6%*m* Cu-4.2%*m* Mg correspondiente a la serie R es de particular interés debido a que se ha observado que las aleaciones Al-Mg cumplen con las características requeridas por la industria automotriz. Sin embargo, dichas aleaciones pierden gran parte de sus propiedades mecánicas al permanecer entre 20-30 minutos a una temperatura de 160-180 °C (temperatura y tiempo de ciclos de pintado). Se ha observado que agregando pequeñas cantidades de Cu se pueden mejorar la propiedades mecánicas debido a un endurecimiento por precipitación durante el ciclo de pintado. Como se comentó en el capítulo anterior esta aleación cae dentro de una región trifásica (α +S+T). Sin embargo, en muchos estudios referentes al envejecimiento de aleaciones Al-Mg-Cu comerciales (Cu/Mg 0.11-0.29) se ha observado que la fase T no aparece y la precipitación podría ser similar a la correspondiente a la serie C y K.

Una vez determinada la cantidad de Al, Cu y Mg los elementos fueron fundidos. Los lingotes fundidos se homogeneizaron por un día a 500 °C. Posteriormente, fueron laminados en frío hasta llevarlos a un espesor de 1mm. Las laminas fueron cortadas en forma de discos de 1.5 cm de diámetro. Dichos discos se sometieron a un tratamiento de solución durante 30 minutos a una temperatura de 525 °C seguida por un enfriamiento en agua a 20 °C. Después del enfriamiento la muestras fueron sometidas a tratamientos de envejecimiento artificial a distintas temperaturas y tiempos de permanencia, los tratamientos realizados se muestran en la tabla 3.1.

| Serie | Composición | Historia Térmica | Cu/Mg |
|-------|---|--|-------|
| K | Al-2.1% <i>m</i> (0.9% <i>at</i>) Cu-1.25% <i>m</i> (1.4% <i>at</i>) Mg | 525°C--> agua 20°C-->4días/150°C | 1.68 |
| C | Al-2.1% <i>m</i> (0.9% <i>at</i>) Cu-1.25% <i>m</i> (1.4% <i>at</i>) Mg | 525°C-->agua 20°C-->4h/200°C | 1.68 |
| R | Al-0.6% <i>m</i> (0.38% <i>at</i>) Cu-4.2% <i>m</i> (4.7% <i>at</i>) Mg | 525°C --> agua 20°C → 3 meses/ Temperatura ambiente | 0.143 |

Tabla 3.1. Clasificación, composición y tratamientos térmicos de las aleaciones empleadas en este estudio

La selección de los tratamientos térmicos se hizo conforme a datos reportados en trabajos anteriores.^[23] En la figura 3.1 se muestra un espectro obtenido por calorimetría diferencial de barrido de dos aleaciones Al-Cu-Mg con la misma composición a las series K y C empleadas en este estudio.

En esta gráfica de DSC se pueden observar varios picos, dada la escala negativa como límite superior, los picos que están por encima de la línea de referencia son reacciones exotérmicas las cuales son asociadas a la formación de alguna fase. Mientras que, los picos que se encuentran por debajo de la línea de referencia son reacciones endotérmicas que se asocian a la disolución de una fase.

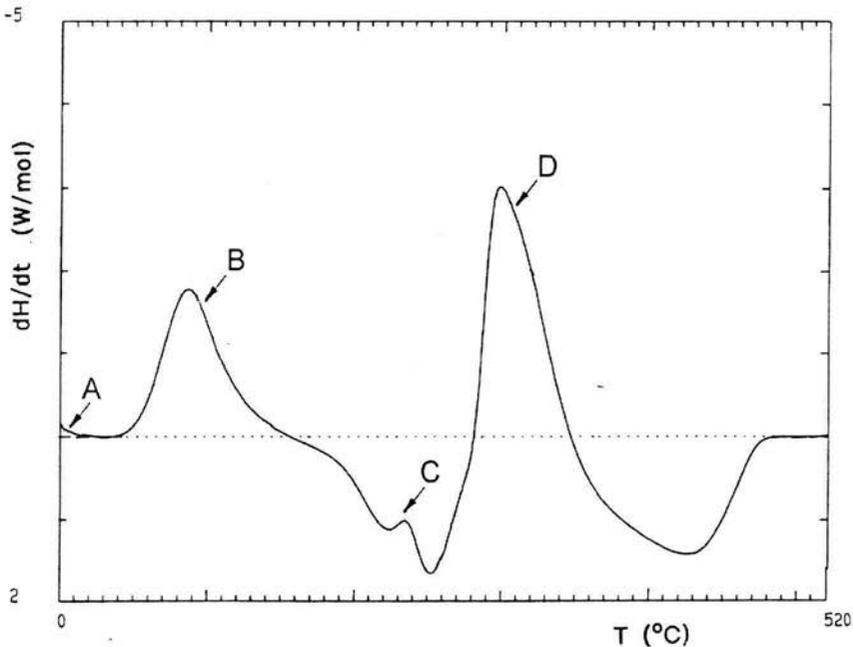


Figura 3.1. Gráfica de calorimetría diferencial de barrido DSC obtenida en una muestra de composición similar a las series C y K empleadas en este estudio. [23]

El primer pico exotérmico alrededor de los 100 °C se atribuye a la formación de zonas GPB mientras que la disminución de dH/dt es relacionada con la disolución de las zonas GPB (pico B). Sin embargo, alrededor de los 230 °C se presenta otro cambio el cual es interpretado como la transformación parcial de zonas GPB en la fase S'' (pico C). El segundo pico exotérmico que se presenta alrededor de 310 °C se atribuye a la formación de la fase S' mientras que la desviación seguida a este pico se interpreta como la transformación de la fase S' en la fase de equilibrio S

(pico D). La primera desviación que se muestra al principio se interpreta como la formación de los cúmulos de Cu y/o Mg (pico A).

En base a lo anterior, se seleccionaron los tratamientos térmicos con el fin de obtener las fases descritas en la tabla 3.2.

| Serie | Fases Esperadas |
|-------|---------------------------------|
| K | Cúmulos, zonas GPB, S'' y S' |
| C | Cúmulos, zonas GPB, S'', S' y S |
| R | Cúmulos |

Tabla 3.2. Fases esperadas en cada una de la aleaciones empleadas en este estudio

3.2 DIFRACCIÓN DE RX

La difracción de rayos X por el método de polvos es una técnica que nos permite identificar fases cristalinas con base en la identificación de picos que satisfacen la llamada ley de Bragg.

Una manera sencilla de entender la difracción de rayos X es la siguiente, si se envían rayos X de una longitud de onda dada (1.5406 Å para el cátodo de Cu) hacia un material colocado como lo muestra la figura 3.2, y se coloca un detector en un ángulo igual al ángulo de incidencia, entonces se producirá el efecto de difracción cada vez que se cumpla la ley de Bragg. Según esta ley si el haz de rayos X incide con un ángulo arbitrario contra un conjunto de planos cristalinos, generalmente no habrá un haz reflejado, debido a que los rayos difractados por los planos del cristal deben viajar diferentes distancias y tenderán a estar fuera de fase y cancelarse entre sí. Sin embargo, a un ángulo específico conocido como ángulo de Bragg θ , los rayos reflejados estarán en fase debido a que la distancia que recorren será un número entero de las longitudes de onda.

Matemáticamente la ley de Bragg está representada por la ecuación (3.1):

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre planos del cristal, θ ángulo de incidencia del haz de rayos X.

Los rayos difractados son recibidos por el detector y son transformados en pulsos eléctricos los cuales se registran análogamente, con los datos obtenidos y con la ayuda de una computadora se obtienen gráficas de intensidad relativa en función del ángulo 2θ ^[26].

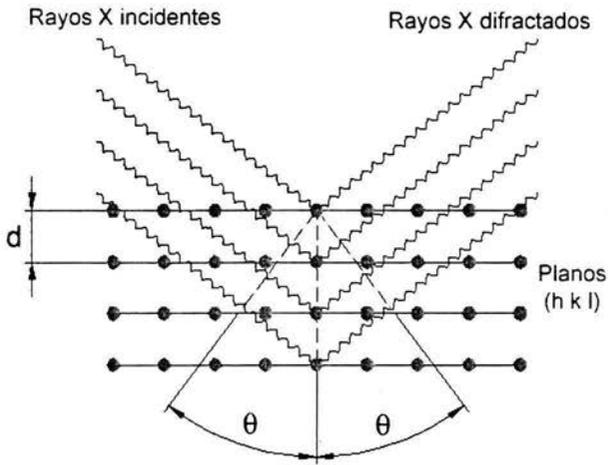


Figura 3.2. Esquema en donde se muestra la relación entre el ángulo de Bragg y la distancia entre planos atómicos (Ley de Bragg)

Como es bien conocido, existen varios factores que contribuyen en el ensanchamiento de los picos de difracción, entre los cuales está la microestructura del material. Tanto el tamaño de grano como los esfuerzos internos contribuyen al ancho de pico medido, (existe también un efecto instrumental que debe ser restado pues no depende de la muestra). Si llamamos β al ancho integral del pico (Si A es el área bajo el pico, y se construye un rectángulo de igual altura y área, entonces el ancho del rectángulo se define como el ancho integral o ancho de Laue). Entonces, si $\beta \cos \theta = \text{constante}$, el ensanchamiento se atribuye a tamaños de cristal pequeños; por otra parte si $\beta \cos \theta \propto \text{Sen } \theta / E_{hkl}$, siendo E_{hkl} el módulo de Young en la dirección hkl , entonces el ensanchamiento se debe a una distorsión en la red cristalina.

Mazur^[27] sugiere que al elaborar una gráfica $\beta \cos \theta - \text{Sen } \theta / E_{hkl}$ si la muestra presenta tamaños de cristal pequeños pero sin distorsiones en la red entonces se obtendrá una línea recta horizontal, si la gráfica es una línea recta que pasa por el origen entonces se tiene una muestra con distorsiones en la red, pero con tamaño de cristal grande. Si el ensanchamiento es provocado por los dos efectos de manera independiente, entonces se continuará obteniendo una línea recta con ordenada al origen. La intersección de dicha línea con el eje $\beta \cos \theta$ nos puede dar información del tamaño del cristal, mientras que con la pendiente se puede obtener la deformación promedio de la red cristalina.

Como se mencionó en el capítulo 1, los sólidos cristalinos tienden a formar *interfases coherentes* o *semi-coherentes* provocando tensiones en la red, debidas a las deformaciones

ocasionadas en dicha red en las vecindades de la interfase. Estas deformaciones o distorsiones en las redes cristalinas pueden ser homogéneas o inhomogéneas.

Las distorsiones *inhomogéneas* se definen como una pequeña desviación de la periodicidad estricta de la red cristalina, y puede ser determinada por el ancho integral de los picos de difracción mientras que las distorsiones *homogéneas* son aquellas en las que las desviaciones de la periodicidad estricta de la estructura son predominantes en ciertas direcciones cristalográficas, y pueden ser determinadas por la comparación de los espectros de difracción de los materiales deformados y no-deformados debido a que se presentan pequeñas diferencias en los ángulos de difracción.^[28] En este estudio, nosotros obtuvimos información sobre el estado del esfuerzos en el material, usando el método descrito por Mazur.

Una vez obtenido el espectro completo de las muestras se seleccionó únicamente el pico correspondiente a cada uno de los picos. Empleando el programa Origin, se realizó un ajuste de los picos de difracción utilizando la función Pseudo-Voigt. Como se sabe, al emplear un filamento de Cu para generar los rayos X se generan dos radiaciones la $K\alpha Cu$ y $K\beta Cu$, por lo que el pico de difracción en el espectro está formado por la convolución de la difracción de estas dos radiaciones, tomando esto en consideración se realizó el ajuste empleando dos curvas, la suma de dichas curvas debían generar el pico de difracción. Por otro parte, la energía de la radiación $K\beta Cu$ es aproximadamente la mitad de la energía de la radiación $K\alpha Cu$, por lo tanto, se busco que las curvas respetarán esta relación en sus áreas, es decir, que $A_2 \approx \frac{1}{2} A_1$, siendo A_1 el área de la curva 1 y A_2 el área de la curva 2, figura 3.3.

Una vez determinada las curvas que se ajustarán bien al pico experimental y que mantuvieran dicha relación de áreas, se calculó el ancho integral del pico. El ancho integral de pico se determino calculando el ancho que debería tener un rectángulo con área A_r igual al área de la curva 1 (generada por la radiación principal $K\alpha Cu$), esto es $A_r = A_1$ y de altura igual a la intensidad de dicha curva, como se muestra en la figura 3.3.

El módulo de elasticidad para cada dirección se determino empleando la fórmula (3.2)^[29]

$$1/E = S_{11} - 2 [(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44}] [l^2 m^2 + m^2 n^2 + l^2 n^2] \quad (3.2)$$

Siendo lo S_{ij} componentes del tensor de conformidad, C_{ij} componentes del tensor de rigidez y l, m, n los cosenos directores. Los valores de S y C se empleados en dicho cálculo se muestran en la tabla 3.3.

| | $\times 10^{10}$ Pa | | | $\times 10^{-11}$ Pa | | |
|----------|---------------------|----------|----------|----------------------|----------|----------|
| | C_{11} | C_{12} | C_{44} | S_{11} | S_{12} | S_{44} |
| Aluminio | 10.82 | 6.13 | 2.85 | 1.57 | -0.57 | 3.51 |

Tabla 3.3. Valores de las componentes del tensor de conformidad y del tensor de rigidez empleados en el cálculo del módulo de elasticidad, tabla extraída de la referencia [39]

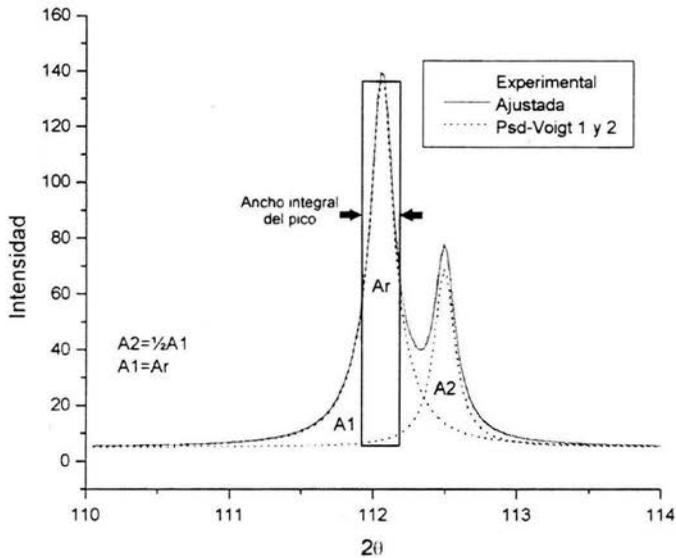


Figura 3.3. Pico de Difracción en donde se muestra como fue realizada el ajuste de las curvas y como se determinó en ancho integral del pico

Para llevar a cabo este estudio las muestras se prepararon de la siguiente manera:

Los discos pertenecientes a cada una de las series y el del Al puro fueron pulidas hasta llevarlos a un acabado espejo, esto se realizó desbastando la superficie empleando lijas de carburo de silicio del número 300, 600, 1000, 1200, 1500. Posteriormente, se empleó alúmina de $1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ y finalmente de $0.03\mu\text{m}$. Una vez llevadas hasta el pulido espejo se montaron en un portamuestras de acrílico y se analizaron por el método de polvos.

El equipo de difracción de rayos X empleado en este estudio, fue un Bruker AXS modelo B8 Advance equipado con monocromador de grafito y con radiación $K\alpha$ de Cobre. Las condiciones de empleadas fueron: Voltaje de 35KV, corriente de 30mA y un paso de $2^\circ/\text{min}$. Este equipo se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Los datos fueron adquiridos y analizados empleando el software Diffrac Plus versión 2000.

3.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

El Microscopio de fuerza atómica (MFA) fue inventado por Binnig, Quate y Gerber en 1986, empleando un concepto de instrumentación similar a su predecesor el microscopio de barrido por tunelamiento (STM por sus siglas en inglés). En el MFA, se emplea una viga flexible en voladizo

(cantilever), la cual tiene en su extremo libre una punta, la viga tiene una constante de resorte del orden de 1 N/m. La punta se acerca lo suficiente a la superficie del material como para sentir las fuerza de atracción y repulsión superficiales. Por medio de la punta se barre una superficie de la muestra, esto se logra montando la muestra sobre un escáner piezoeléctrico. Por medio de este mecanismo la muestra se desplaza en las tres direcciones (X, Y, Z), permitiendo desplazamientos de 0.5 a 125µm en las direcciones X y Y, y desplazamientos de algunas micras en la dirección Z. La fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra ocasiona pequeñas deflexiones de la viga siguiendo la ley de Hooke. Estas deflexiones son detectadas empleando distintos métodos¹. El microscopio utilizado en este estudio emplea el método de *deflexión de haz*, el cual consiste en hacer incidir un haz láser sobre la cara superior de la viga. El haz es reflejado y es captado por un fotodiodo dividido en 4 segmentos, de manera que el desplazamiento de la viga es medido al detectar la deflexión del haz. Las señales obtenidas son amplificadas y son comparadas con un valor de referencia. La diferencia de señales es nuevamente amplificada y procesada por un circuito para obtener la imagen. Para obtener una mayor resolución el sistema debe estar aislado de las vibraciones de sus alrededores^{[30][31]}. En la figura 3.4 se muestra un esquema del MFA.

En el MFA se tienen distintos modos de operación dependiendo de la manera en que la muestra y la punta interactúan, entre las más importantes tenemos:

Modo de contacto. En este modo la fuerza entre la muestra y la punta es mantenida fija, esto se logra provocando una deflexión muy pequeña y constante de la viga al apretar la punta contra la muestra. La fuerza es del orden de fuerzas interatómicas (aprox. 10^{-9} N). Se emplea principalmente para medir la topografía. Se puede tener resolución atómica y puede ser aplicado tanto a materiales conductores como no conductores.^{[32][33]}

Modo de no contacto. Incrementando la separación entre la punta y la superficie de la muestra (10-100nm) únicamente se encuentran presentes fuerzas de interacción de largo alcance (fuerzas de Van Der Waals, electrostáticas y magnéticas). Las fuerzas atractivas de Van Der Waals son substancialmente más débiles que las empleadas en el modo de contacto, sin embargo, la viga tiene pequeñas oscilaciones, por lo tanto empleando el método AC pueden ser detectadas pequeñas fuerzas entre la punta y la muestra.

¹ Los métodos empleados son: *Interferometría óptica, resonancia mecánica, tunelaje en vacío, deflexión de haz y detección de capacitancia.* El diseño más común es el sistema de *deflexión de haz*, debido a que es ruidoso es bajo, es el más estable y el más versátil. Para mayor información de los métodos de detección consúltese la bibliografía.^{[1][2]}

Cuando la viga vibrando es llevada cerca de la muestra, la amplitud de las fuerzas atómicas generadas entre la muestra y la punta cambia. En el *modo AC* la muestra es barrida en la dirección Z de manera que la amplitud y la fase de la viga es mantenida constante. La viga es obligada a vibrar cerca de su frecuencia de resonancia por medio del elemento piezoeléctrico (PZT) y los cambios en la frecuencia de resonancia como resultado de la fuerza de interacción entre la punta y la superficie son detectados. Empleando el *modo AC* es posible la observación en el rango de atracción y el intervalo crítico de atracción-repulsión^[34]. Véase figura3.5.

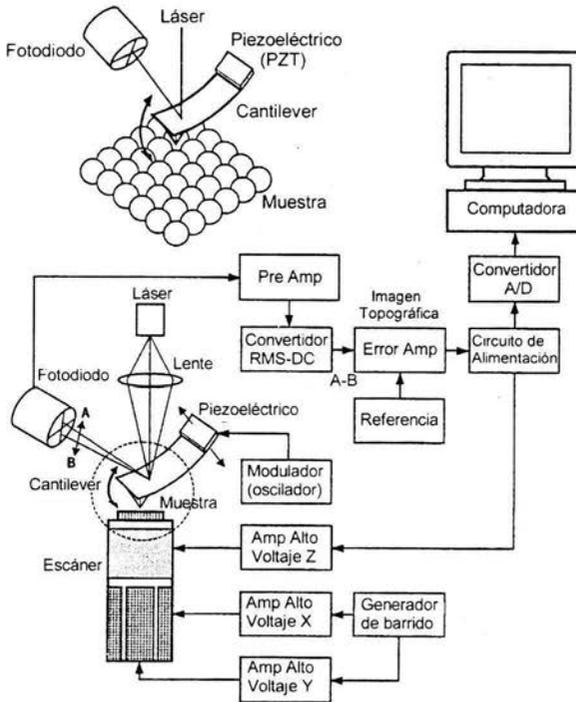


Figura 3.4. Esquema de los componentes del MFA

Como se mencionó con anterioridad, la interacción de la punta con la superficie ocasiona cambios en la amplitud. Estos cambios de amplitud son detectados y nos dan información acerca de la topografía de la superficie. A este modo de detección se le conoce como *modo de topografía* o de fuerza constante. Durante el barrido, el retraso de la fase de oscilación de la viga, en relación con la señal enviada al piezoeléctrico es simultáneamente monitoreado. El retraso de la fase es muy sensible a las variaciones en las propiedades del material (adhesión, viscoelasticidad, módulo de la superficie, etc.), de manera que este retraso va a cambiar cuando se encuentren regiones de

distinta composición, a este modo de detección se le llama *modo de fase*.^{[33][30]} Entre las aplicaciones de este modo se encuentra la identificación de contaminantes, diferenciación de componentes en materiales compuestos y diferenciación de regiones de alta o baja adhesión superficial y dureza.^[35]

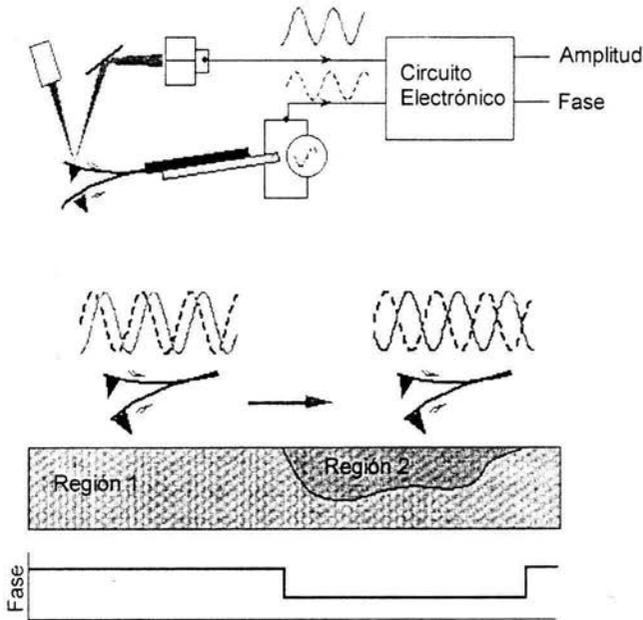


Figura 3.5. Diagrama de funcionamiento de MFA para la obtención de imágenes de fase.

El MFA se ha establecido como una técnica muy importante en la obtención de la topografía de superficies con una alta resolución. También puede ser utilizado para estudiar la microestructura de materiales estructurales en el rango de nanómetros, y para determinar el tamaño y la fracción volumétrica de partículas de fases secundarias.^{[36][37][38]}

En este estudio nosotros pretendimos explorar las posibilidades del modo fase para detectar campos elásticos en el material. Se empleó un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-4210, el cual se encuentra en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con una velocidad de barrido de 0.667 m/s. Las muestras se prepararon de manera similar a las empleadas para las muestras de DRX. Los discos pertenecientes a cada una de las series fueron cortados para obtener muestras de 0.5cm X 0.5cm empleando un disco metalográfico de carburo de silicio y enfriado con agua. Las muestras se pulieron hasta llevarlos a un acabado espejo, esto se realizó desbastando la superficie empleando lijas de carburo de silicio del número 300, 600, 1000, 1200,

1500. Posteriormente, se empleó alúmina de $1\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$ y finalmente de $0.03\mu\text{m}$. Las muestras fueron adheridas al portamuestras empleando cintas de carbono.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN.

La microscopía electrónica de alta resolución (HREM por sus siglas en inglés) es una técnica que se ha ido extendiendo cada vez más en el estudio de los materiales debido a la posibilidad de visualizar arreglos atómicos de manera directa. El microscopio electrónico de alta resolución consta básicamente de una lente objetiva y de una lente condensadora como se muestra en la figura 3.6. La resolución que se ha logrado obtener con los mejores microscopios actuales es de aproximadamente 0.15nm (utilizando un microscopio JEOL 2010 con cañón de emisión de campo), es decir resolución atómica, esta característica le da la posibilidad de seguir las primeras etapas de precipitación de una aleación, que es el fin de este estudio.

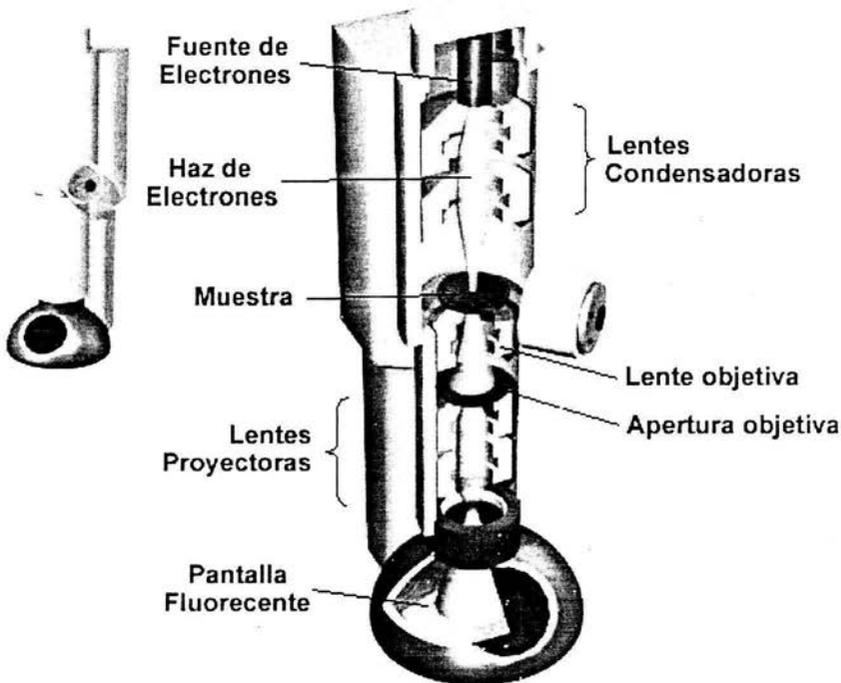


Figura 3.5. Esquema comparativo entre principales características del microscopio electrónico de alta resolución (HREM)

La lente objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido, de manera que la imagen está formada por la interferencia de dichos haces. Estos haces deben tener una coherencia espacial y temporal suficiente, mientras más grande sea el número de haces

difractados mayor será el contraste y por consiguiente, la observación de las características de la muestra serán mejores. La interacción de los electrones con las lentes da lugar a aberraciones que disminuyen la calidad de la imagen. La imagen obtenida en condiciones óptimas es una proyección de la estructura a través de una cierta orientación, es decir, la imagen será una proyección del potencial cristalino en la muestra a lo largo del eje de observación^[39].

Un concepto importante en la interpretación de imágenes en microscopía electrónica es la llamada "función de transferencia". Esta función representa la manera en que el microscopio transmite la información que le llega de la muestra. Si la muestra actúa como objeto de fase débil, (weak-phase object)², entonces la función de transferencia $T(u)$ es denominada "función de transferencia de contraste (FTC)". Como puede verse en la figura 3.7 la FTC tiene numerosos puntos de corte con el eje x , cada uno de ellos señala un cambio de contraste respecto a la zona anterior. Por ejemplo de la región entre 0–0.5 tendríamos una zona de puntos negros (representando las columnas atómicas) sobre fondo claro, sin embargo, en el intervalo entre 0.5–0.55 tendríamos una zona de puntos blancos sobre fondo negro y así sucesivamente. Este hecho dificulta la interpretación directa de las imágenes. Además la FTC posee una envolvente decreciente que hace que a partir de cierta frecuencia espacial (u) la señal ya no es detectable. La función de transferencia está dada por la ecuación (3.3)

$$T(u) = 2 A(u) \sin \chi(u) \quad (3.3)$$

Donde $A(u)$ es la función de apertura y $\chi(u)$ se conoce como función de distorsión de fase y está determinado por la ecuación (3.4):

$$\chi(u) = \pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 u^4 \quad (3.4)$$

Donde C_s es el coeficiente de aberración esférica y depende de la calidad de las lentes; Δf es el desenfoque; λ es la longitud de onda del haz y depende del voltaje de aceleración y u es la frecuencia espacial.

La función de transferencia refleja el hecho de que la aberración esférica de la lente objetiva introduce ciertos cambios de fase. Obviamente, la mejor función de transferencia es la que tiene el menor número de cortes en el eje u , el cual es el caso de una lente perfecta.

² La aproximación de objeto de fase débil implica que la muestra es muy delgada por lo que la amplitud de la función de onda transmitida va a ser relacionada linealmente con el valor del potencial de la muestra:

$$f(x,y) = 1 - i \sigma V_t(x,y)$$

donde σ la llamada constante de interacción y $V_t(x,y)$ es el potencial proyectado en la dirección z .

El enfoque óptimo, se conoce como "foco de Scherzer" y ocurre a:

$$\Delta f_{\text{sch}} = -1.2 (C_s \lambda)^{1/2} \quad (3.5)$$

En este valor de foco todos los haces tiene una fase cercana a la constante fuera del primer cruce con el eje u , este primer cruce se conoce como "limite de resolución instrumental". La resolución relacionada con el primer punto de inflexión de la función de transferencia, y que corresponde a la banda ancha de las frecuencias espaciales donde no existe cambio de fase se le denomina "resolución punto-a-punto ó interpretable"^[40]. En la figura 3.7 se muestra la gráfica de la función de transferencia del microscopio JEOL 2010F empleado en este estudio.

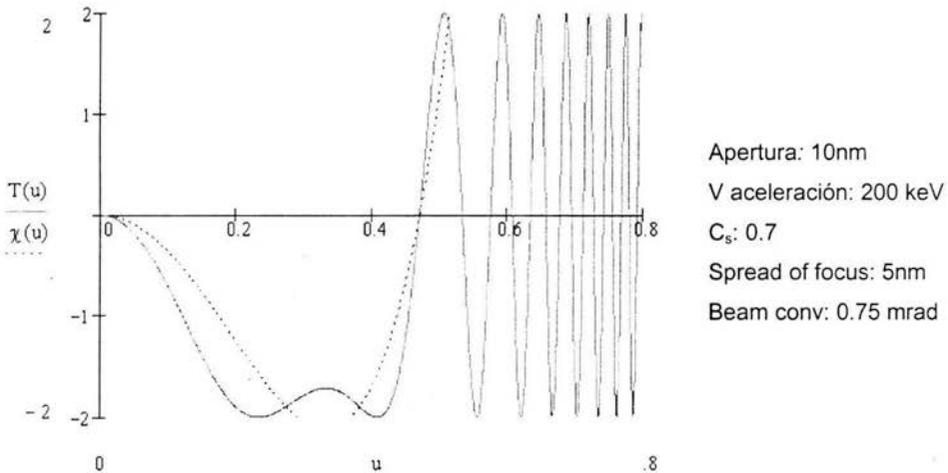


Figura 3.7. Función de transferencia del microscopio JEOL 2010F en las condiciones empleadas en este estudio, calculada para este estudio empleando Mathcad2001.

El contraste de la imagen depende tanto de la muestra como de los efectos introducidos por las lentes. Por lo tanto, cuando sea necesario se deben realizar cálculos de contraste de las imágenes de alta resolución empleando la teoría dinámica o cinemática según sea el caso. Dichos cálculos deben compararse con las imágenes experimentales.

Como se mencionó con anterioridad, la imagen es idealmente la proyección del potencial cristalino de la muestra, es decir, es un mapa de la distribución del potencial. Matemáticamente se puede decir que las lentes del microscopio electrónico actúan como transformadas de Fourier (TF), de tal manera que el patrón de difracción es la TF del potencial cristalino en la muestra y la imagen es la TF inversa de dicho potencial. Por medio del patrón de difracción podemos obtener información acerca de la simetría puntual del compuesto. De los valores de las distancias que existen entre los puntos de difracción es posible determinar los parámetros de red de la celda, para

ello es necesario obtener múltiples patrones de difracción en diferentes orientaciones de la muestra^[39].

Las transformadas de Fourier numéricas (FFT por sus siglas en inglés) de las imágenes de alta resolución fueron obtenidas empleando el programa CRISP, el cual nos permite obtener la FFT en un área seleccionada, también nos da la posibilidad de filtrar las imágenes obtenidas empleando filtros de Fourier. Mediante el empleo de filtros de Fourier es posible separar la información generada por los precipitados u otras fases de la información generada por la matriz. Esto último, nos da la posibilidad de estudiar la red de la matriz y el precipitado de una manera más detallada. El análisis de los patrones de difracción se llevo a cabo en el programa Adobe Photoshop, que nos da la facilidad de manipular las imágenes (modificar brillo y contraste), así como, de realizar la medición de las distancias y los ángulos de los puntos de difracción con respecto al punto central.

Las muestras fueron desbastadas mecánicamente hasta tener un espesor de 0.2 mm. Posteriormente, discos de 3 mm de diámetro fueron electropulidos con la ayuda de un equipo Struers Tenupol. Para formar el orificio se empleo un double jet con una solución 3:1 de metanol y ácido nítrico, respectivamente.

El microscopio empleado fue un JEOL 2010F, URP 22 operado a 200kV y equipado con un cañón de emisión de campo ($C_s=0.5$ mm y un tamaño mínimo de spot de 0.5 nm). Estos equipos se encuentran en el laboratorio TECSSEN (Thermodynamique, propriétés Electriques, Contraintes et Structures aux Echelles Nanométriques) de la Université d'Aix Marseille III en Francia.

3.4.1 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

La mayoría de los microscopios electrónicos tanto de barrido como de transmisión tienen la posibilidad de realizar análisis de tipo elemental de la muestra. El principio físico es el siguiente: si una muestra es colocada en el microscopio y bombardeada con electrones de alta energía se llevan a cabo un gran número de interacciones que involucran la excitación y desexcitación de electrones de capas internas, las cuales resultan en la generación de rayos X. Estos rayos X tienen un espectro de emisión característico para los elementos presentes en la muestra. Por la exploración tanto de la longitud de onda (longitud de onda dispersa, -wavelength dispersive-WD) o por la energía (energía dispersada -energy dispersive- ED) de los rayos X emitidos es posible identificar los elementos presentes.

La manera de funcionamiento del detector es la siguiente, cada número de rayos X que llegan excitan un número de electrones en la banda de conducción del silicio dejando un número de hoyos cargados positivamente en el exterior del escudo de electrones. La energía requerida para cada una de estas excitaciones es de 3.8 eV; en consecuencia el número de pares de hoyos de electrones generados es proporcional a la energía de los fotones de rayos X que están siendo

detectados. Si un voltaje es aplicado alrededor del semiconductor una corriente va a fluir mientras cada rayo X es absorbido en el detector y la magnitud de la corriente va a ser exactamente proporcional a la energía del rayo X.

La corriente que fluye entre los electrodos cuando un rayo X que entra al detector permanece por un periodo de tiempo muy corto del orden de 1ms y es normalmente referido como un pulso. Cada pulso es amplificado y después pasa por analizador multicanales (AMC), el cual colecta efectivamente un histograma de energías de todos los rayos X que llegan al detector.

El sistema EDS es controlado por una computadora la cual tiene almacenada el valor de las energías de los rayos X de todos los elementos. En consecuencia, la identificación de los elementos que se están presentando en las líneas de espectro es relativamente simple, por lo que un estudio cualitativo es extremadamente rápido.

Las limitaciones de este sistema son los siguientes:

1. La detección de elementos mas ligeros que el Berilio(Be) es imposible hasta ahora.
2. La resolución del detector es pobre: cada línea de rayos X no se ve como un pico sino como una línea escalonada, generalmente con un ancho de 75 - 100 eV.

Los EDS tienen mucha dificultad debido a que se realizaron en áreas muy pequeñas. La manera en que se realizan estos estudios en el microscopio de transmisión es condensando el haz lo máximo posible, esto conlleva a ciertos problema tales como la destrucción de la zona o la evaporación del Mg durante la medida. Por otro lado, la inestabilidad del campo visual propia del microscopio hacen muy difícil poder fijar un punto de menos de 2nm por más de 30s. Este tiempo es el adecuado para obtener una estadística suficiente de conteo para así poder obtener un espectro de EDS. Para sobrellevar estos problemas, en este estudio recurrimos a acumular conteos cortos (menores a 10s) sobre precipitados similares, con el fin de obtener espectros EDS lo más confiable posibles.

Los EDS además de permitimos hacer un análisis elemental, nos permiten hacer un análisis cuantitativo de los elementos presentes en la zona analizada. Por lo tanto, de los espectros obtenidos en la aleación se obtuvo el porcentaje atómico de cada elemento y con dichos porcentajes atómicos se obtuvieron histogramas de frecuencia de la relación Mg(%at)/Cu(%at).

Para realizar estos análisis se empleo un detector de rayos X EDS tipo Kevex Quantex Delta Plus, el cual se encuentra acopiado al microscopio JEOL 2010F. Teniendo en consideración que las aleaciones contienen Cu fue necesario realizar los análisis EDS empleando un portamuestras de Berilio (Be), con el fin de eliminar la señal ocasionada por el mismo portamuestras.

3.5 ANÁLISIS DE DEFORMACIONES POR CORRELACIÓN DE IMÁGENES DIGITALES

En años recientes, las técnicas de visualización de fluidos se han establecido como herramientas efectivas para la obtención del campo de velocidades. La velocimetría por visualización de partículas (PIV por sus siglas en inglés), la correlación de imágenes digitales (DIC por sus siglas en inglés) o de manera más general la velocimetría por correlación de imágenes (CIV por sus siglas en inglés) ha probado ser una herramienta eficiente. Por medio de este método también es posible obtener un desplazamiento incremental y el campo de deformaciones en la superficie de una muestra plana comparando un par de imágenes antes (imagen de referencia) y después (imagen deformada) de una deformación. El DIC como técnica de medición de deformaciones tiene muchas ventajas entre las que están:^{[41][42][43][44]}

- Es una técnica de no-contacto y por lo tanto conveniente para la medición de deformaciones en materiales suaves como polímeros y biomateriales.
- Se puede obtener el campo completo de desplazamientos y el valor de las deformaciones, lo cual es importante cuando la deformación no es homogénea.
- La medición de deformaciones puede ser llevada a cabo en imágenes obtenidas por microscopía óptica, electrónica de barrido, de transmisión, alta resolución y fuerza atómica, esto lo ubica como un método de análisis de deformaciones multi-escala.

Por otra parte, una imagen digital puede ser considerada como una matriz en la cual cada elemento es un número entero positivo que representa el brillo de la superficie; cada uno de estos elementos es llamado pixel. El principio de la correlación de imágenes para la medición de deformaciones es encontrar el campo de desplazamientos que puede ser ajustado a las distribuciones de intensidad sobre una pequeña área en la imagen de referencia y el área correspondiente en la imagen deformada. Cada traslación, corresponde a la máxima correlación que puede ser obtenida para distintas posiciones de la zona de interés, esto permite la determinación del campo de desplazamientos.^[41]

Para determinar el campo de desplazamientos de una imagen con respecto a una imagen de referencia^{[43][44]}, se considera una sub-imagen, es decir, una región cuadrada denominada zona de interés (ZDI). Como se mencionó con anterioridad, el objetivo del método de correlación es ajustar esta ZDI en las dos imágenes. El desplazamiento de una ZDI con respecto a la otra es un cambio bi-dimensional de la intensidad de la señal digitalizada por una cámara CCD. Para estimar el cambio entre estas dos señales se emplea la función de correlación. Considerando una señal $g(\underline{x})$ la cual representa principalmente perturbaciones $f(\underline{x} - \underline{u})$ de una señal de referencia $f(\underline{x})$.

$$g(\underline{x}) = f(\underline{x} - \underline{u}) + b(\underline{x}) \quad (3.6)$$

donde \underline{u} es un vector de desplazamiento plano desconocido asumiendo que es localmente constante, es decir, que no depende de la posición \underline{x} , mientras que $b(\underline{x})$ representa el ruido de la señal.

Para evaluar el desplazamiento \underline{u} se tiene que minimizar la norma de la diferencia entre $f(\underline{x}-\underline{v})$ y $g(\underline{x})$ con respecto a un desplazamiento tentativo \underline{v} .

Si se selecciona la norma cuadrática usual $\|f\|^2 = \int \int_{-\infty}^{\infty} |f(\underline{x})|^2 d\underline{x}$, entonces el problema previo de minimización es equivalente a maximizar la cantidad $h(\underline{v})$, entonces:

$$h(\underline{v}) = (g * f)(\underline{v}) = \int \int_{-\infty}^{\infty} g(\underline{x})f(\underline{x}-\underline{v})d\underline{x} \quad (3.7)$$

donde $*$ representa el operador de correlación cruzada. El desplazamiento maximizando la correlación cruzada es representado por \underline{u} y corresponde a la evaluación del vector de desplazamientos desconocido \underline{u} . El cálculo de la correlación cruzada se puede realizar tanto en el espacio original como en el espacio de Fourier, empleando las transformadas rápidas de Fourier (FFT)

$$g * f = FFT^{-1}(FFT[g]FFT[f]) \quad (3.8)$$

El empleo de las transformadas rápidas de Fourier (FFT) simplifica e incrementa significativamente la velocidad del proceso de correlación cruzada.

El diagrama de flujo del procesamiento matemático de las imágenes^[44] se muestra en la figura 3.8, cabe mencionar que este diagrama muestra a grandes rasgos el funcionamiento del método DIC, ya que se han desarrollado varios paquetes en los que se agregan subrutinas o algoritmos que permiten dar una mejor aproximación del campo de desplazamientos.

Para realizar estas pruebas, las muestras fueron laminadas hasta tener un espesor de 1mm aproximadamente, a las láminas se les dio la forma de probetas de tensión con las dimensiones mostradas en la figura 3.9.

Una vez preparadas las probetas, las muestras fueron pulidas con un acabado a espejo y fueron atacadas para revelar las fronteras de grano con un reactivo tipo Keller.

| | |
|------------------|-------|
| HF (48%) | 2ml |
| HCl | 3ml |
| HNO ₃ | 5ml |
| H ₂ O | 190ml |

Tabla 3.3. Componentes del reactivo tipo Keller

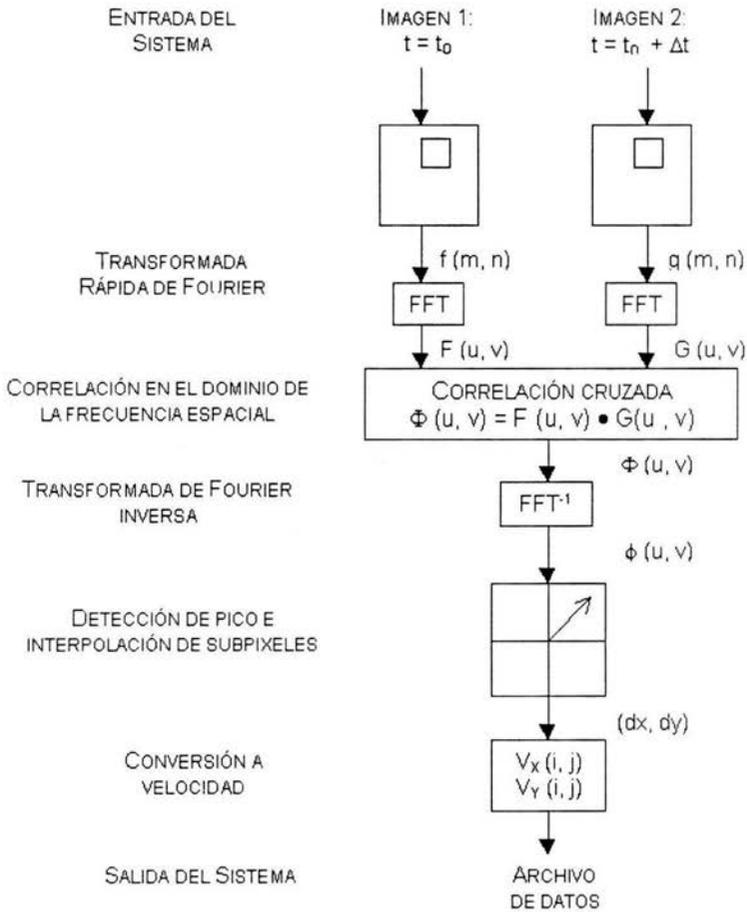


Figura 3.8. Diagrama fundamental de flujo del procesamiento de imágenes empleando la técnica DIC

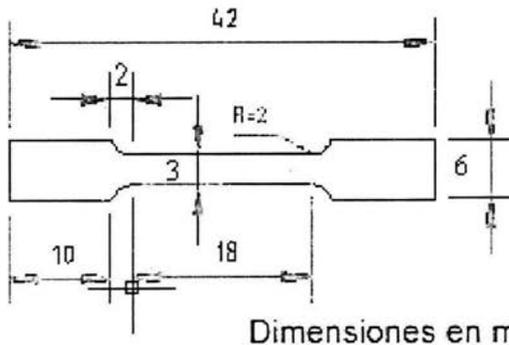


Figura 3.9. Dimensiones de las probetas empleadas en las pruebas en tensión

Posteriormente se realizaron dos pruebas unas probetas fueron sometidas a un calentamiento y otras fueron sometidas a una fuerza de tensión uniaxial.

Las fuerza fue aplicada por medio de unos actuadores, el valor de la fuerza aplicada se determino por medio de celdas de carga, los desplazamientos fueron medidos con unos sensores LVDT. El equipo de tensión se encuentra montado en un microscopio óptico Nikon measurescope MM-22, lo cual hace posible la observación de la microestructura durante el experimento. En la figura 3.10 se muestra el equipo empleado, este equipo fue diseñado y acoplado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

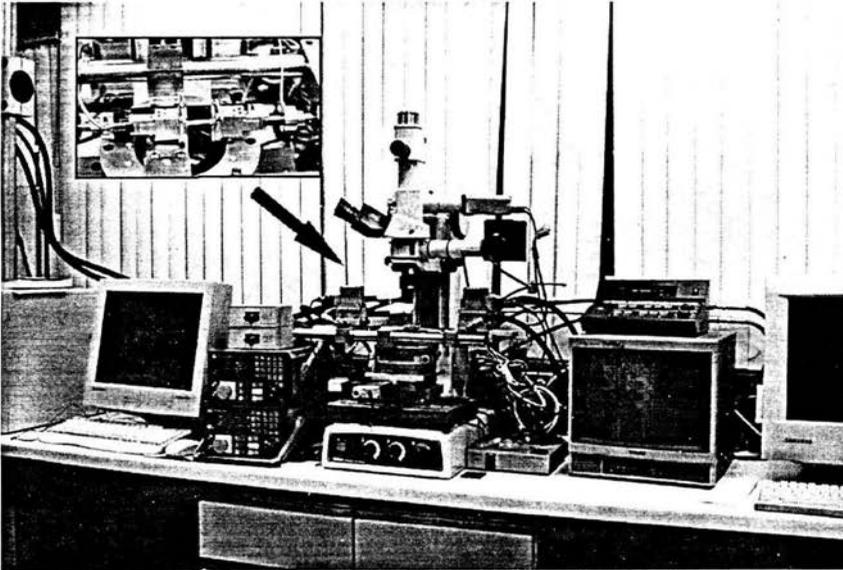


Figura 3.10. Equipo empleado para realizar los ensayos de tensión uniaxial, para la obtención de correlación de imágenes

Las imágenes durante el experimento fueron capturadas empleando una cámara Fuji FinePix S1, con una resolución de 3040x2016 píxeles. La correlación de imágenes para obtener el campo de desplazamientos fue obtenido empleando el programa FlowMap. Las probetas fueron ensayadas con una velocidad de deformación de 0.0005 mm/s y las imágenes se obtuvieron con intervalos de 25 segundos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Difracción de rayos X

4.2 Microscopía

4.2.1 Microscopía fuerza atómica (MFA)

4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

4.2.3 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

4.3 Análisis EDS

4.4 Correlación de imágenes

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

En este capítulo se muestran los principales resultados obtenidos de acuerdo a las técnicas experimentales siguientes:

- Difracción de rayos X
- Microscopía
 - a) Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)
 - b) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
 - c) Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)
- Análisis EDS
- Correlación de imágenes

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizaron estudios difracción de rayos X por el método de polvos con el fin de determinar las fases presentes en cada una de las series mencionadas en la tabla 3.1. Como se sabe, la detección de las fases depende de su grado de cristalinidad y de su abundancia, esto último para sobrepasar el umbral de detección ($\approx 5\%$ peso). En las figuras 4.1,4.3 y 4.5 se muestran los difractogramas correspondientes a cada una de éstas y sus respectivas indexaciones.

Serie C

En la figura 4.1 se muestra el difractograma obtenido para la serie C, los picos que se observan son principalmente los correspondientes a la matriz de Al, no es posible identificar los picos correspondientes al Cu y al Mg. El pico de mayor intensidad se encuentra a 38.54° y corresponde a la dirección $(111)_{Al}$, este pico presenta una intensidad relativa mayor a la reportada en la ficha JCPDS, lo que indica una orientación preferencial en esta dirección, esto se discutirá con mayor detalle al final de la sección.

Se realizaron unos acercamientos del difractograma en las zonas en donde se pudieran presentar los picos correspondientes a la fase de equilibrio S (los precipitados metaestables son indetectables por esta técnica), ver figura 4.2. En estos difractogramas no se puede observar la aparición de los picos correspondientes a la fase S, la explicación de este hecho esta en que aun y cuando todo el Cu y el Mg se combinaran para formar la fase S, el porcentaje másico de esta fase no excedería el 5%, es decir, se esta por debajo del umbral de detección.

Es un hecho que la única técnica capaz de analizar los precipitados y segundas fases en el sistema es la microscopía electrónica. No obstante se empleó la difracción RX como método de control, y para buscar a partir del ancho de los picos del Al, una evidencia de la existencia esfuerzos internos en el material ocasionados por la presencia de los precipitados.

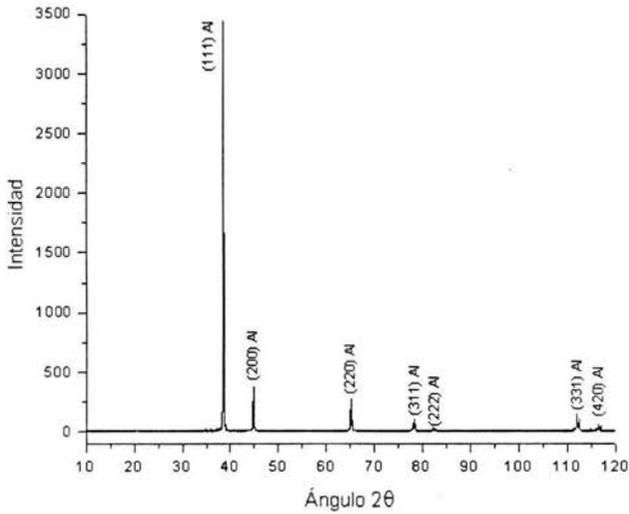


Figura 4.1. Espectro de difracción de rayos X obtenido para la serie C

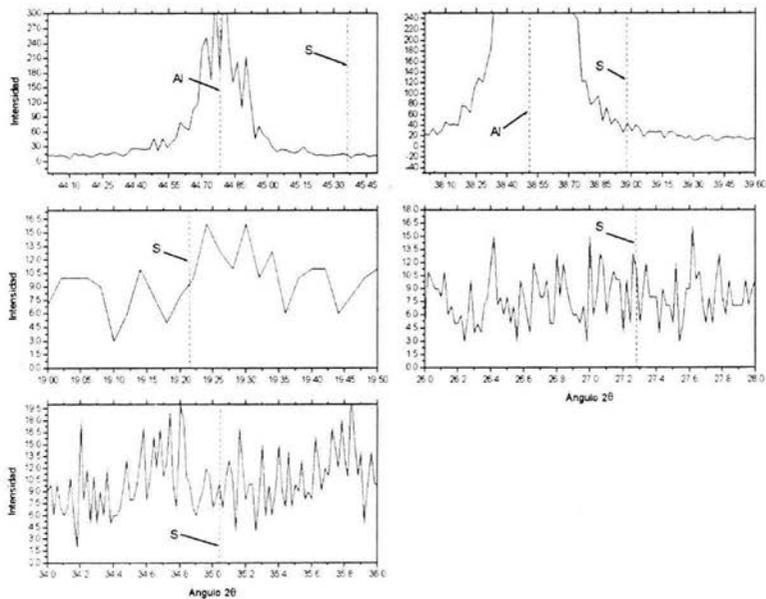


Figura 4.2. Acercamiento en el difractograma de la serie C en las zonas en donde se deberían presentar los picos correspondientes a la fase de equilibrio S

Serie K

En la figura 4.3 se muestra el difractograma correspondiente a la serie K, en este espectro se observa que los picos corresponden a la matriz. El pico de mayor intensidad se presenta a los 44.73° , este pico corresponde a la difracción de los planos $(200)_{Al}$. La intensidad de los picos pertenecientes a los planos $(220)_{Al}$ y $(311)_{Al}$ los cuales se encuentran a 65.083° y 78.218° , respectivamente muestran una relación de intensidades similar a la mostrada en la ficha JCPDS, lo cual indica que la intensidad del pico perteneciente a los planos $(111)_{Al}$ que se encuentra a 38.468° está disminuida. De la misma manera que en la serie C se realizó un acercamiento en la zonas del difractograma en donde deberían presentar las reflexiones correspondientes a los planos de la fase S, figura 4.4. En estos patrones también se puede observar que no existe la presencia de los picos pertenecientes a la fase S.

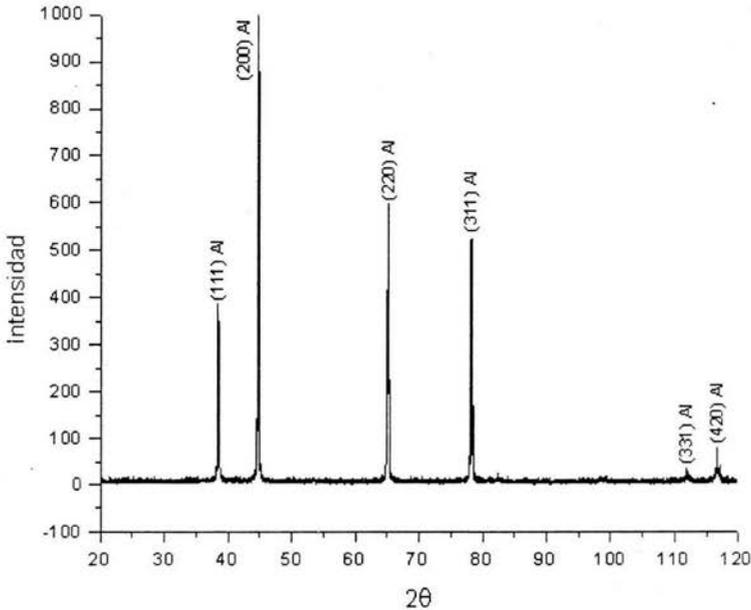


Figura 4.3. Espectro de difracción de rayos X obtenido para la serie K

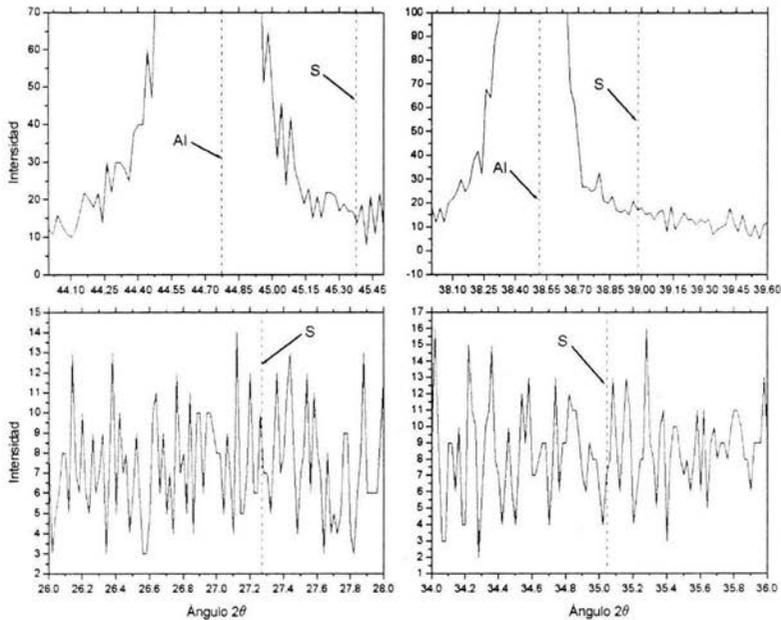


Figura 4.4. Acercamiento en el difractograma de la serie K en las zonas en donde se deberían presentar los picos correspondientes a la fase de equilibrio S

Serie R

En la figura 4.5 se muestra el difractograma obtenido para la serie R, en esta figura se pueden observar únicamente los picos de la matriz de Al. De igual manera que en el espectro obtenido para la serie K, el pico de los planos $(200)_{Al}$ que se encuentra a 44.556° señala una orientación preferencial, esto implica que los planos $(400)_{Al}$, también serán relativamente intensos, este pico no se había presentado en ninguna de las series anteriores. El pico perteneciente a los planos $(111)_{Al}$ continua disminuido.

En el acercamiento mostrado en la figura 4.6 también se observa que no existe la aparición de los picos correspondientes a la fase S. Lo que se puede observar en estos difractogramas es que los picos pertenecientes al Al se encuentran desplazados hacia la izquierda respecto de la posición reportada en la ficha JCPDS.

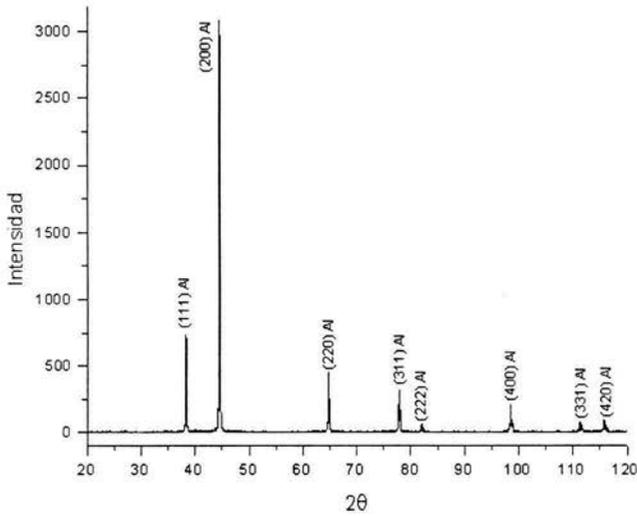


Figura 4.5. Espectro de difracción de rayos X obtenido para la serie R

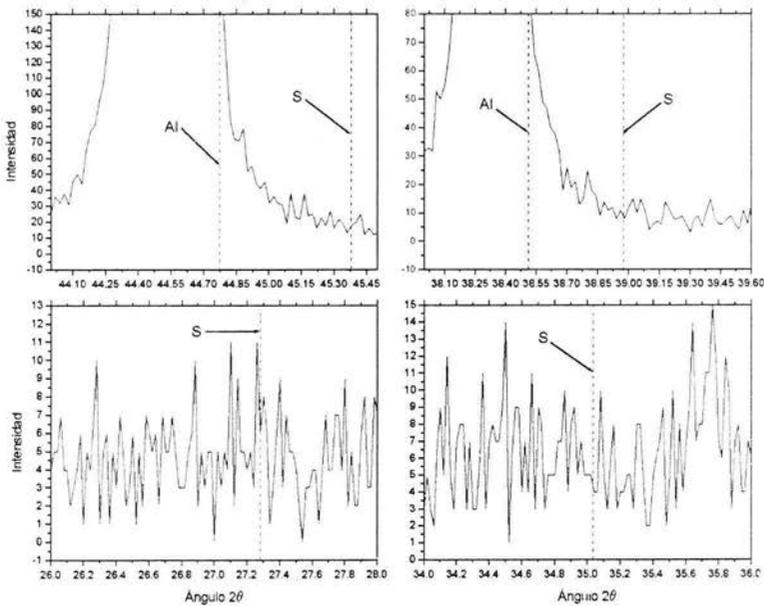


Figura 4.6. Acercamiento en el difractograma de la serie C en las zonas en donde se deberían presentar los picos correspondientes a la fase de equilibrio S

Como se pudo observar en los difractogramas correspondientes a las series K y R se presenta una orientación preferencial en la dirección [100]. El plano [200] es el segundo en intensidad reportado en la ficha JCPDS, en los difractogramas experimentales este ocupa el primer lugar en intensidad, esto es indicativo de que las muestras tienen textura, es decir, los granos están orientados en esta dirección, esto también puede comprobarse en el difractograma de la serie R por la aparición del pico perteneciente a los planos (400). La textura también fue observada para la serie C pero a diferencia de las series antes mencionadas esta fue en la dirección [111]. Como se mencionó en el capítulo 3, las muestras fueron sometidas a un proceso de laminado en frío. Este efecto no se esperaba ver reflejado en la microestructura debido a que posteriormente las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 525 °C por 30 minutos lo cual debería provocar una recrystalización de los granos. Sin embargo, esta recrystalización conserva una textura producto de su historia termomecánica. Este fenómeno ha sido observado en algunas aleaciones de Al^[47]. Existen indicios que la dirección de esfuerzo máximo es paralela a la dirección de mínimo módulo elástico de los granos recrystalizados, así la energía de deformación liberada puede ser maximizada.^[48] El resultado de esto conduce a la formación de nuevos granos texturados.

Finalmente, en la serie R se observó un corrimiento de los picos de difracción de los planos del Al, tal corrimiento de alrededor de 0.2° en 2θ es típico de un efecto de solubilidad en estado sólido, dado que la única diferencia que distingue esta serie de las otras es el contenido de Mg, resulta probable que éste sea el responsable de tal corrimiento.

En el capítulo anterior, se menciona que analizando el ancho integral de los picos de difracción es posible obtener información acerca del tamaño de los cristales y de las distorsiones en la red. En dicho análisis se elaboraron gráficas $\beta \cos \theta - \text{Sen } \theta / E_{hkl}$ para cada una de las series de la aleación Al-Cu-Mg y para el Al puro como referencia. Los resultados se muestran en la gráfica de la figura 4.7.

En estas gráficas se observa que el comportamiento del ancho integral del pico. De acuerdo con la teoría, si el comportamiento es lineal, entonces los efectos debidos al esfuerzo y al tamaño de grano son desacoplados, es decir, que cada uno actúa de manera independiente^[13]. Experimentalmente observamos un comportamiento cercanamente lineal para las series C, K y R. Los valores del coeficiente de correlación R para la serie C, K y R son 0.63, -0.48 y -0.41 respectivamente.

Como los esfuerzos internos están relacionados en primera aproximación con la presencia de precipitados, y el tamaño de grano con la duración de los tratamientos térmicos de envejecimiento, entonces hasta cierto punto la afirmación del párrafo anterior implicaría (si aceptamos el ajuste

lineal) que para las series R K y C, la acción de endurecimiento por precipitación no depende del tamaño de grano.

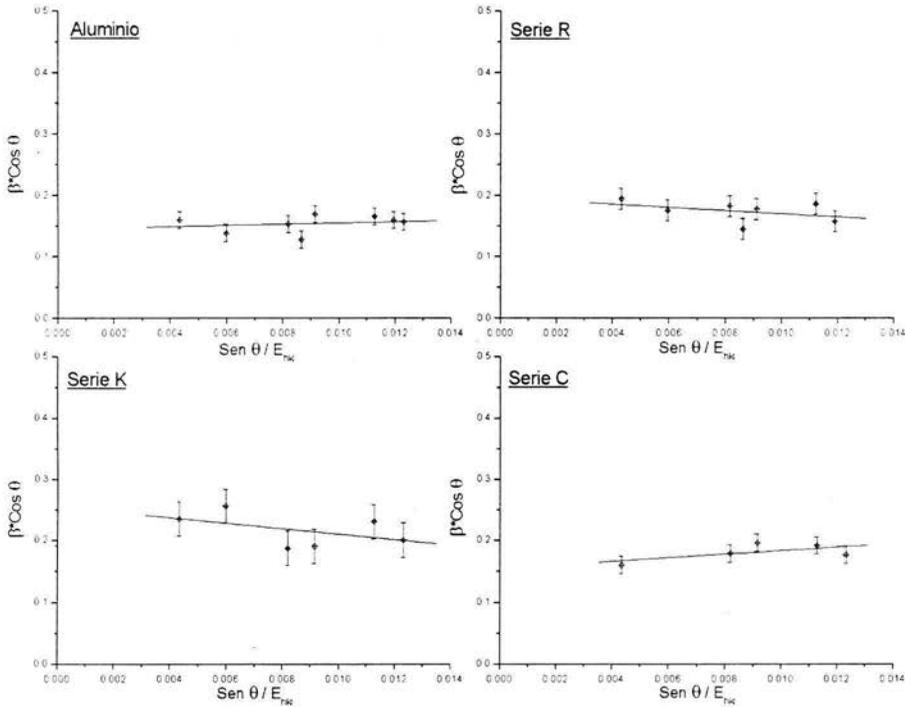


Figura 4.7. Gráficas $\beta \cos \theta - \text{Sen } \theta / E_{TK}$ para cada una de las serie de la aleación Al-Cu-Mg

4.2 MICROSCOPIA

4.2.1 MICROSCOPIA FUERZA ATÓMICA

Se empleó la técnica de microscopía de fuerza atómica con la finalidad de observar la microestructura de la superficie. Desgraciadamente, debido a su pequeñez, no es posible observar la presencia de precipitados ni tampoco el efecto elástico que sobre la matriz provocan (imágenes en modo de fase). Por lo anterior, no existe diferencia significativa entre las diferentes aleaciones estudiadas, la figura 4.8 muestra la microestructura característica, obtenida en modo de no contacto. Cabe recordar que en el modo de topografía el contraste claro representan las zonas más elevadas en la superficie, mientras que el contraste oscuro representa las zonas más profundas.

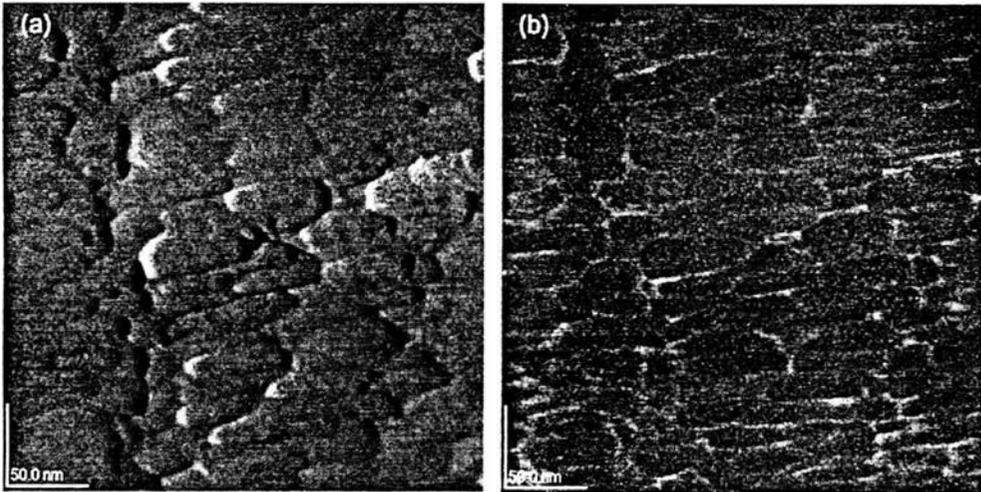


Figura 4.8. Imágenes obtenidas por AFM de una muestras de Al puro (a) modo topografía; (b) modo fase. Condiciones de barrido: Area 300x300 nm a 0.667 ms

4.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión convencional con la finalidad de obtener información de la microestructura de la aleación a bajos aumentos. Esta sección es particularmente corta, debido a que el tamaño de los precipitados hace imprescindible utilizar la microscopía de alta resolución. Se presentan imágenes de la serie C en campo claro y sus correspondientes patrones de difracción por área selecta.

En la microfotografía de la figura 4.9(a) se muestra la microestructura de la aleación Al-Cu-Mg a 100,000x aumentos, en esta imagen se pueden observar estructuras asimilables a precipitados (10 nm) y listones presumiblemente de la fase estable S (marcados con flechas). Por supuesto esta identificación se puede hacer solamente porque se obtuvieron imágenes de HREM y patrones FFT de zonas similares que se discuten más adelante. También se observa un gran número de dislocaciones. De la zona marcada por el recuadro se obtuvo un patrón de difracción mostrado en la figura 4.9(b), en él se pueden observar los puntos asociados a los precipitados, por supuesto estos puntos provienen de un número grande de precipitados (tal vez decenas) y su relativo orden es una consecuencia de la orientación preferencial de estos precipitados. En la dirección marcada por las flechas se observan líneas en vez de puntos, lo cual en una primera aproximación podría ser consecuencia de una deformación elástica debida a la coherencia de los precipitados. Sin embargo, para explicar la existencia de estas líneas en una foto tomada en estas condiciones, es difícil discernir entre la influencia de los defectos, el tamaño y morfología de los precipitados que siendo nanométricos, también darían lugar a un alargamiento de los puntos de difracción^[51]

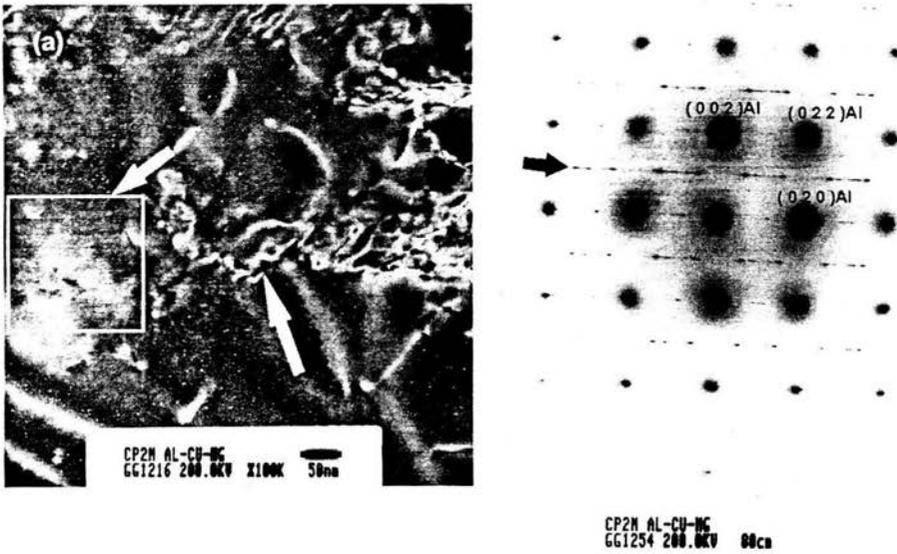


Figura 4.9. (a) Microfotografía obtenida por TEM (campo claro) de la aleación Al-Cu-Mg conteniendo un gran número de precipitados (b) patrón de difracción de la zona marcada.

4.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

Como se ha mencionado con anterioridad, por medio de la microscopía electrónica de alta resolución es posible determinar el ordenamiento a nivel atómico, por este motivo se empleo esta técnica para observar las muestras correspondientes a cada una de las series estudiadas en este trabajo. A continuación se presentarán algunas de las imágenes correspondientes a cada una de estas series.

En la presentación de dichos resultados se mostrarán imágenes las cuales fueron filtradas con el objeto de separar la contribución de los precipitados u otras fases de la contribución de la matriz. En la medida en que los puntos de difracción no sufran traslape entre las distintas fases presentes se podrá interpretar claramente el contraste generado por cada fase. Si existe traslape entonces no es directa la interpretación. En las imágenes que se presentan más adelante se aplicarán sistemáticamente estos filtros con el fin de obtener mayor detalle acerca de la estructura de la fases presentes.

Por otra parte, como se mencionó en el capítulo 2, no existe información estructural de la totalidad de las fases que serán estudiados en este trabajo. Por lo mismo, no se podrán apoyar las imágenes de las fases presentes con sus simulaciones respectivas.

Serie C

En las figuras 4.11, 4.14 y 4.5 se muestran imágenes obtenidas por medio de HREM de muestras de la serie C. En la figura 4.11(a) se observa principalmente la matriz, pero se alcanza a apreciar una región circular de aproximadamente 2.5nm de diámetro (zona A), es de hacer notar, que la matriz esta en perfecta orientación [100] y los precipitados no tienen bordes bien definidos, aún en las imágenes filtradas. En la figura 4.12 se muestra la transformada de Fourier (FFT) obtenida en la zona A, en este patrón de difracción se puede observar el punto central rodeado de 6 puntos los 4 más intensos formando un cuadrado pertenecientes a la matriz. Como se ha mencionado, la matriz está compuesta principalmente de Al, en la figura 4.10(c) se muestra una simulación de la estructura del Al empleando CARINE, mientras que en la figura 4.10(d) se observa su correspondiente patrón de difracción teórico en el eje de zona [100], comparando este patrón de difracción teórico con la FFT mostrada en la figura 4.10(b) se puede observar que los puntos observados corresponden a las reflexiones de los planos [002], [020] y [022] del Al.

Las reflexiones correspondientes a la matriz mostradas en la figura 4.12 están rodeadas por una nube blanca difusa, conocida como *dispersión difusa*, que rodea al punto central. Aunque no existen herramientas teóricas para obtener información de este tipo de dispersión, podemos decir que cualitativamente, dicho fenómeno está relacionado con la presencia de regiones no cristalinas.

La dispersión difusa también puede presentarse por ordenamientos a corto alcance en la muestra debido a microdominios de núcleos ordenados o regiones locales de incremento de orden análogos a la descomposición espinoidal.^[54]

En la figura 4.11(b) también se pueden apreciar dos regiones, una circular (similar a la mostrada en la figura 4.11(a), zona A) con un diámetro aproximado de 2nm (zona C) y otra zona con forma elipsoidal de 2.5nm de alto por 1nm de ancho (zona B).

En la figura 4.13(a) se muestra la FFT correspondiente a la zona B, el patrón es muy similar al mostrado en la figura 4.12. También se puede apreciar la aparición de otros puntos muy pequeños rodeando al punto central. Esta imagen fue filtrada empleando un filtro de Fourier, de manera que se eliminó la información proveniente de la matriz. En la imagen filtrada mostrada en la figura 4.13(b), se puede observar perfectamente la morfología de la región, también es posible apreciar que dichas regiones no tienen una estructura bien definida.

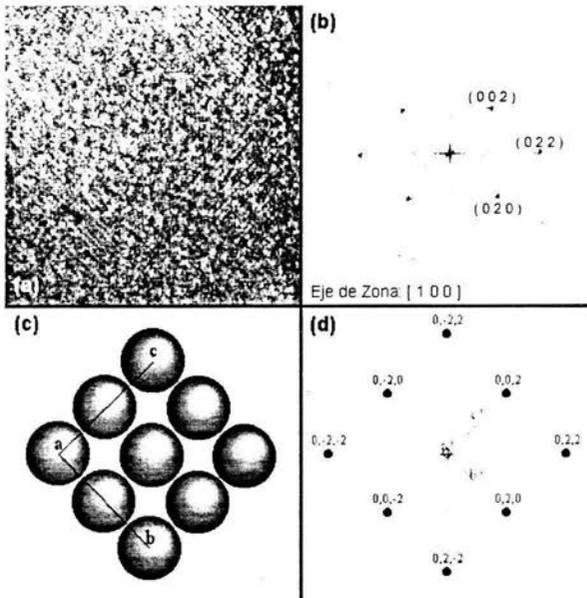


Figura 4.10. (a) Imagen obtenida por HREM de la matriz en una aleación Al-Cu-Mg envejecida por 4h a 200°C en el eje de zona [100] (b) Patrón de difracción experimental de la matriz (c) Dibujo de la estructura en esa dirección (d) Patrón de difracción teórico del Al

En la figura 4.13(c), se muestra la FFT de la zona C, en este se observa un patrón similar al de la zona A. dentro de la zona de dispersión difusa se puede observar también una serie de puntos bien definidos. Esta imagen también se filtró, la imagen filtrada se muestra en la figura 4.13(d), en ésta se puede apreciar la morfología de la región, de la misma manera se puede apreciar que está región tampoco tiene una estructura bien definida.

Estas regiones corresponden a precipitados que han sido identificados en trabajos anteriores como cúmulos de Cu y/o Mg^[23], sin embargo, en otros trabajos las mismas regiones se han asociado como zonas GPB.^{[50][11]} Se cree que dentro de estas estructuras existe un ordenamiento el cual puede ser asociado a la formación de la fase S. Más adelante se hará una discusión más profunda acerca de dichas estructuras.

Cabe recordar que de acuerdo a la figura 3.1 y a la composición de esta serie C, nos situamos en condiciones de observación óptimas para observar este tipo de estructuras, y experimentalmente se observaron un gran número de ellas.

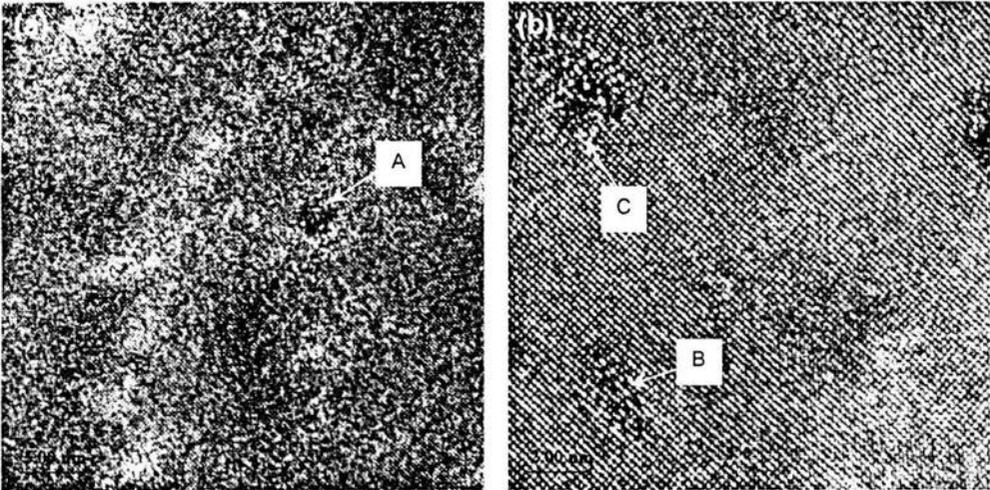


Figura 4.11. Imágenes de HREM de dos zonas distintas de una muestra de la serie C (a) y (b)

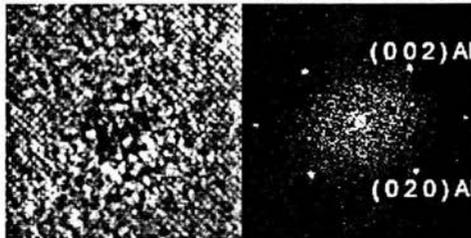
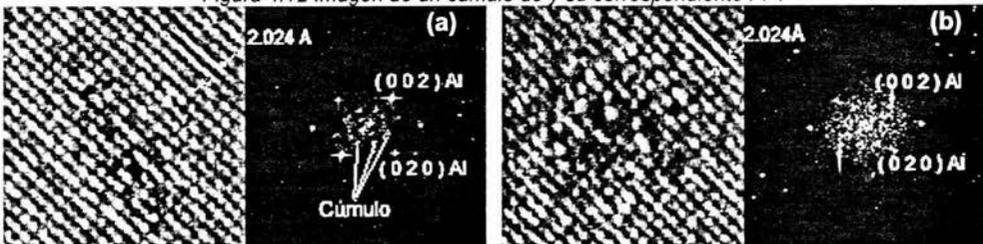


Figura 4.12 Imagen de un cúmulo de y su correspondiente FFT



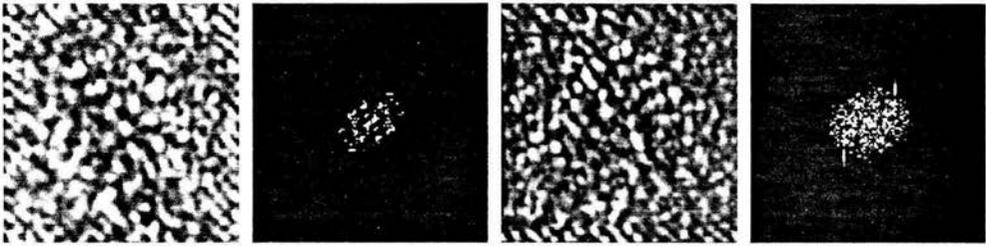


Figura 4.13. (a) Cúmulo elipsoidal y su correspondiente FFT; (b) Cúmulo circular y su correspondiente FFT

En la figura 4.14 se muestra un precipitado, este precipitado tiene un tamaño de 20nm aproximadamente.

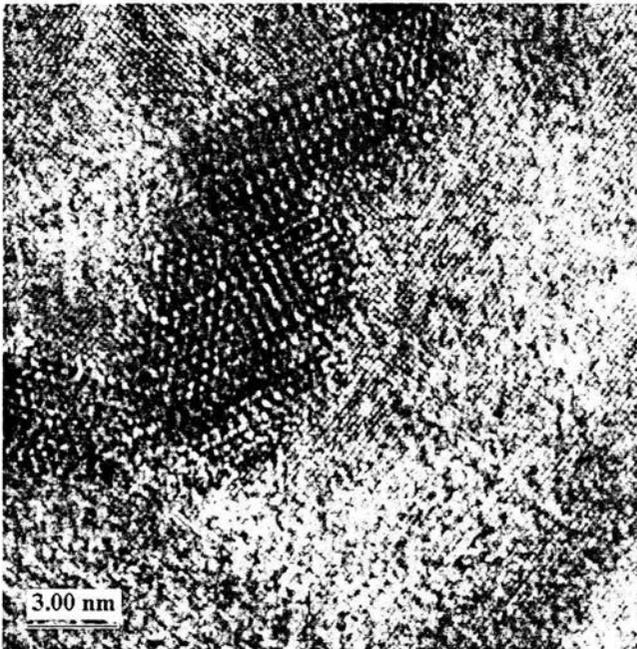


Figura 4.14. Imagen obtenida por HREM de un precipitado encontrado en la serie C

En las figura 4.15(a), se muestra una región de dicho precipitado, su correspondiente FFT se muestra en la figura 4.15(b). En esta FFT se pueden observar las reflexiones correspondientes a la matriz, dentro de estas reflexiones se puede observar la reflexiones generadas por el precipitado. Las distancias medidas de estos puntos son 0.720 ± 0.02 nm y 0.46 ± 0.02 nm, y corresponden con los planos (001) y (020) de la fase de equilibrio S respectivamente, como se muestra en la figura 4.15(c). Como se mencionó en el capítulo 2, algunos autores mencionan que las fases S' y S tiene la misma estructura y que únicamente se distinguen por su grado de coherencia con la matriz. en el precipitado mostrado en la figura 4.14 se puede ver que existen bordes bien definidos y no se

observa contraste ocasionado por la deformación alrededor del precipitado, por lo que puede afirmarse que dicho precipitado pertenece a la fase S y no a la fase S'.

En la figura 4.15(d) se muestra el patrón de difracción teórico simulado en CARINE empleando el modelo propuesto por Perlitz-Westgren (PW) para la fase S. Como se puede observar en el patrón de difracción teórico las reflexiones correspondientes a los planos $(001)_S$ son extinciones sistemáticas, y si experimentalmente se observan puntos débiles es debido a un efecto de doble difracción.

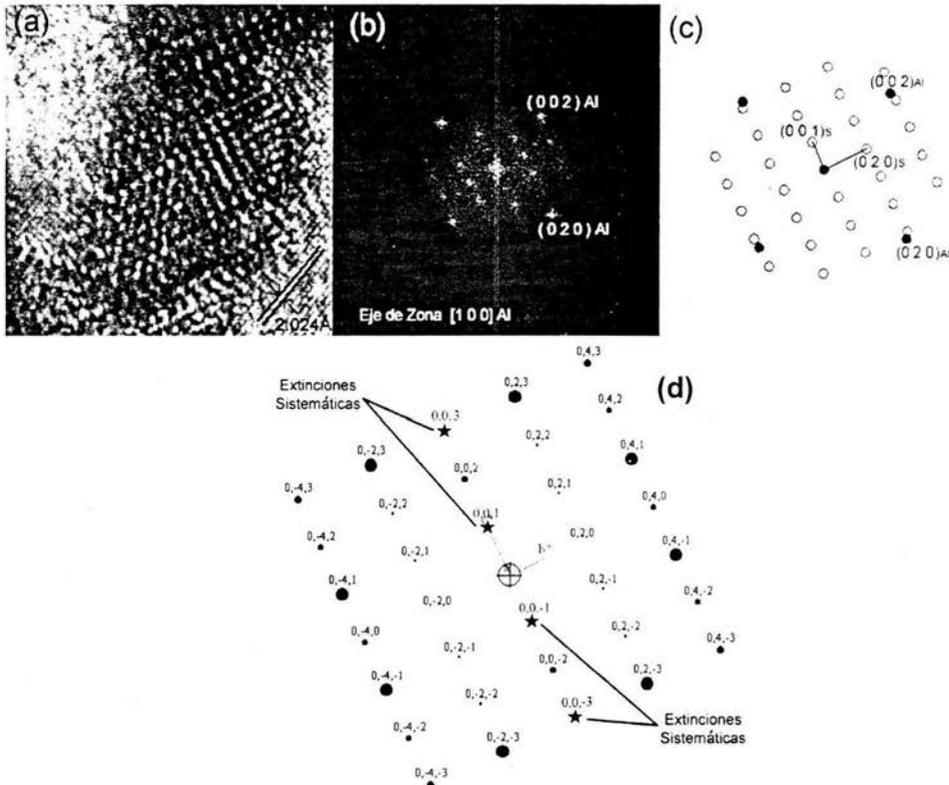


Figura 4.15 (a) Imagen de HREM de un precipitado, (b) su correspondiente FFT y (c) su indexación (d) Patrón de difracción teórico calculado empleando el modelo propuesto por Perlitz y Westgreen [49]

La imagen de la figura 4.15(a) se calculó empleando un filtro de Fourier, al aplicar el filtro se removieron las reflexiones de la matriz, dejando únicamente las del precipitado. En la figura 4.16 se muestra la imagen filtrada de la matriz y su correspondiente FFT, esta imagen coincide con lo esperado para el Al visto desde el eje de zona $[100]$. En la imagen de la figura 4.17(a) se observa la imagen filtrada del precipitado eliminando la información de la matriz, en la figura 4.17(b) se muestra su FFT (el cual se encuentra indexada en la figura 4.17(c)). En el acercamiento mostrado

en la figura 4.17(c) se muestra la celda unitaria de la fase S, ésta coincide con la celdas reportadas en trabajos anteriores.^{[22][23]}

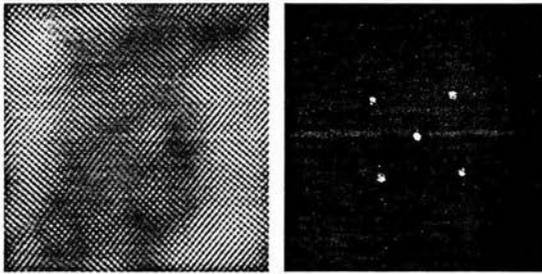


Figura 4.16. Imagen filtrada mostrando la red de la matriz (aluminio)

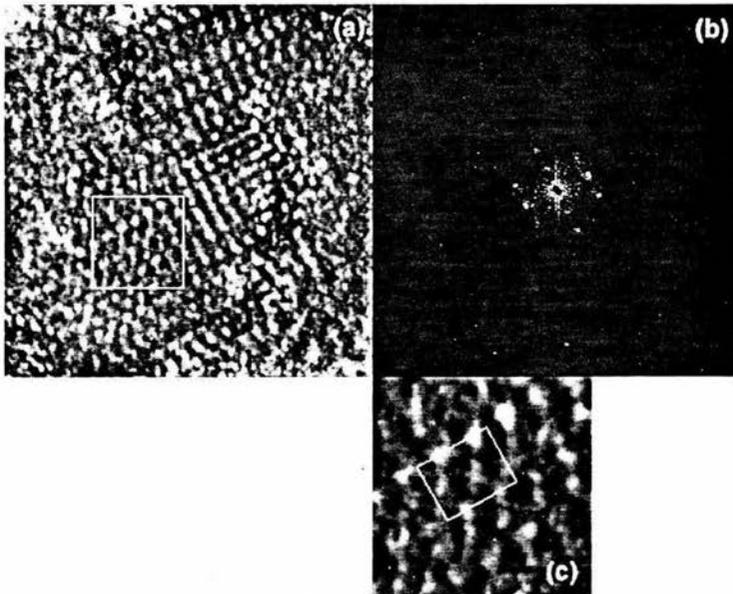


Figura 4.17. (a) Imagen filtrada de un precipitado de la fase S eliminando la información de la matriz; (b) FFT de la imagen mostrada en el inciso (a); y (c) Acercamiento de la red de la fase S, en donde se muestra la celda unitaria.

En la figura 4.18(a) se muestran dos precipitados de la fase S, de aproximadamente 5nm (zona A y C), en la imagen se puede observar tienen una frontera común, por lo tanto, es posible identificar la interfase entre los dos precipitados (zona B).

En la figura 4.18(b,c,d) se muestran las FFT correspondientes a las zonas (A,B,C). En la figura 4.18(b) se observa un patrón similar al mostrado en la figura 4.15(b), el ángulo que forma el alineamiento más denso de puntos con la horizontal es de aproximadamente -69° , en la figura 4.18(d) aparecen estas mismas líneas, el ángulo que forman con la horizontal es de $+70^\circ$

aproximadamente. En general este tipo de precipitados se encuentran suficientemente separados entre sí, en este caso se tiene una frontera común lo que nos permite ver perfectamente las variantes de orientación de la fase S como se ha reportado en otros trabajos^[22].

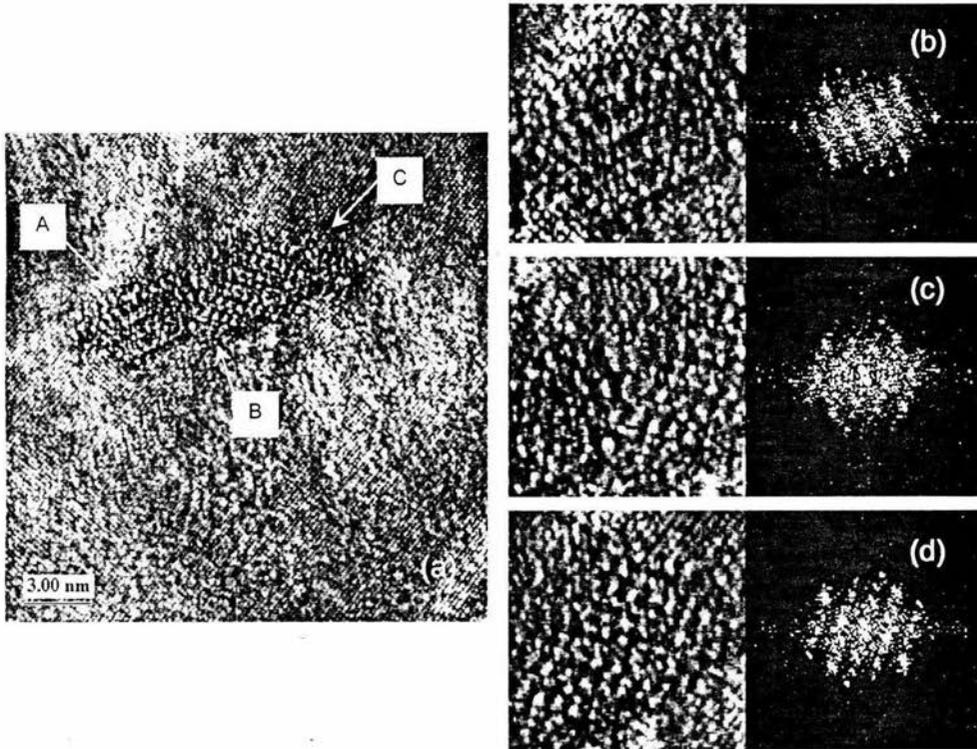


Figura 4.18. (a) Imagen de HREM de un precipitado de la aparente fase S; (b) Acercamiento del precipitado en donde se muestra una variante de orientación; (c) Interfase entre dos variantes de la fase S; (d) Acercamiento del precipitado en donde se muestra otra variante de orientación

Serie K

En la figura 4.19(a) se puede observar un precipitados de la fase S, ha diferencia de los presentados en las figuras anteriores éste tiene forma de listón, este cambio en la morfología de los precipitados se discutirá con más detalle en el capítulo 5. Se identificaron dos zonas (A y B) obscuras en las cuales al determinar su FFT se encontraron reflexiones que no se habían presentado en la serie C. y tampoco han sido reportados en trabajos anteriores.

En la figura 4.19(b) se muestra una imagen obtenida por HREM de un precipitado de la fase S en forma de listón. Este tipo de precipitado se cree está asociada con el crecimiento de los precipitados de manera heterogénea en las subfronteras de grano. La FFT de estos precipitado muestra una característica similar a las fronteras de antifase.

En la figura 4.19(c) se observa la FFT de la zona A, en este patrón de difracción se observan las reflexiones correspondientes a la matriz, también se distinguen dos líneas en los planos $(010)_{Al}$, cada una formada por cuatro puntos de menor intensidad. Este patrón de difracción no se ha reportado en la literatura.

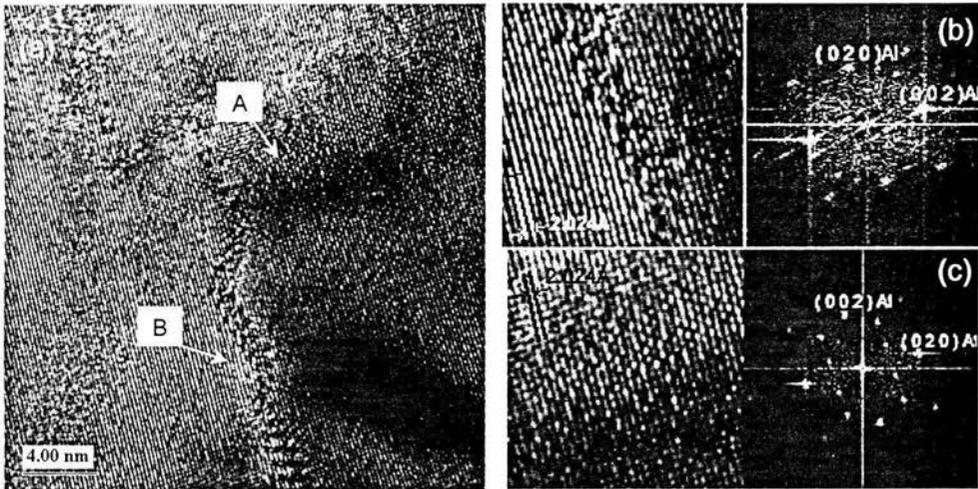


Figura 4.19. (a) Imagen de HREM de un precipitado de la fase S en forma de listón encontrado en la aleación de la serie K, (b) acercamiento y su correspondiente FFT de la zona B y (c) acercamiento y su correspondiente FFT de la zona A

Las distancias interplanares que generan estas reflexiones son las siguientes: $D1=0.343$ nm, mientras que $D2=0.2335$ nm (ver figura 4.20). En el patrón de difracción se puede observar que los puntos correspondientes a las reflexiones de los planos de la matriz son dobles, lo cual hace suponer que la red del precipitado se superpone con la red del Al.

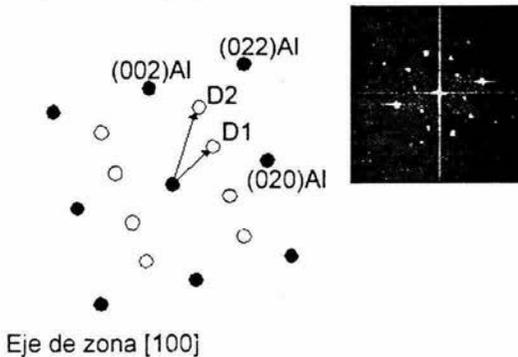


Figura 4.20. Indexación del patrón de difracción perteneciente a la zona A

Esta imagen también fue filtrada, con el fin de obtener más información acerca de la estructura de dicha zona. En la figura 4.21(a) se observa la red de Al y su correspondiente FFT, mientras que

en la figura 4.21(b) se observa la información que nos proporciona el precipitado eliminando la red del Al. Como se mencionó en el párrafo anterior, la red del Al se puede encontrar superpuesta con la red del precipitado, por tal motivo se seleccionaron las reflexiones tanto de la matriz de Al y la generada por el precipitado, la información generada se presenta en la imagen de la figura 4.21(c). En dicha imagen se puede observar la estructura del precipitado, las cuales están señaladas con flechas.

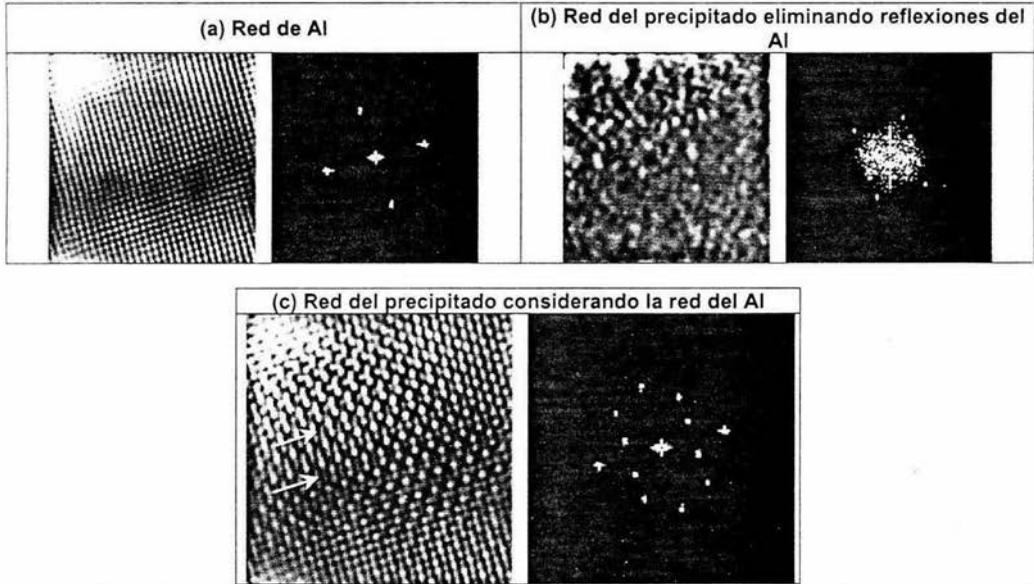


Figura 4.21. Imágenes filtradas empleando un filtro de Fourier: (a) red de Al (b) precipitado sin considerar red superposición de redes y (c) precipitado considerando red de Al.

En la figura 4.22(a) se muestra otro precipitado con forma de listón, se alcanzan a distinguir zonas muy oscuras en los alrededores de dicho precipitado (zonas A y B) en éstas no es posible distinguir una estructura diferente a la matriz. Sin embargo, al obtener la FFT correspondiente a la zona A, la cual se muestra en la figura 4.22(b), y la FFT correspondiente a la zona B, la cual se muestra en la figura 4.22(c), es posible distinguir las reflexiones correspondientes a la matriz y dentro de estos se aprecian 4 puntos de menor intensidad cercanos a las posiciones $\{110\}_{Al}$, estos patrones de difracción no se han sido reportados en la literatura y se discutirán más adelante.

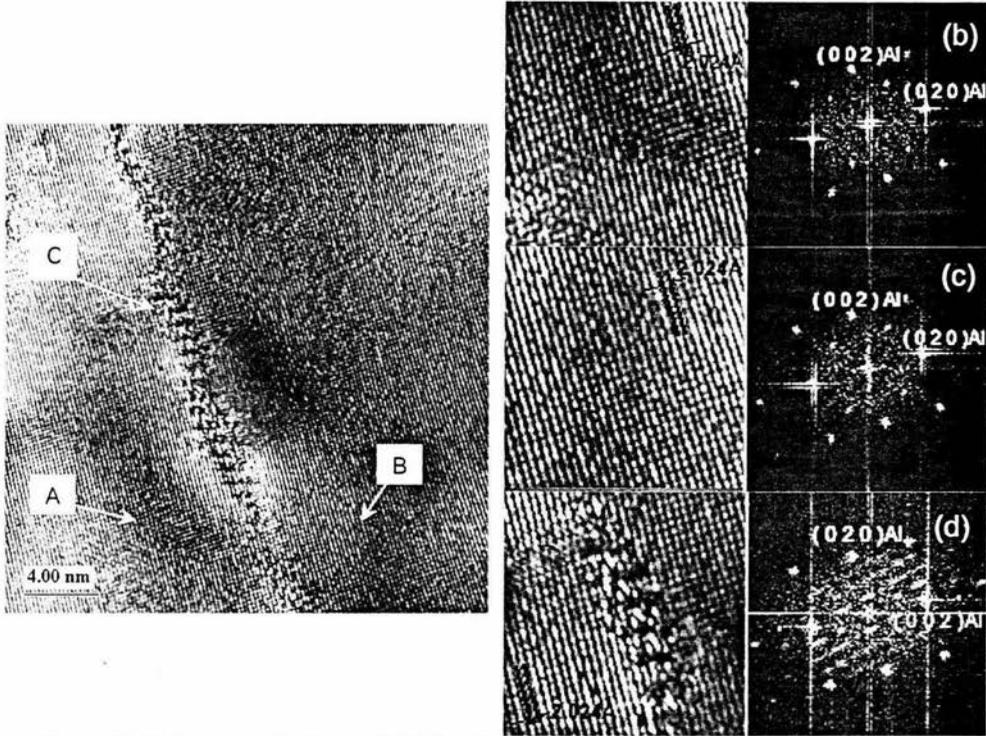


Figura 4.22. (a) Imagen obtenida por HREM en donde se muestra un precipitado en forma de listón; (b) Acercamiento de la zona A y su correspondiente FFT; (c) Acercamiento de la zona B y su correspondiente FFT (d) Acercamiento de la zona C y su correspondiente FFT.

En la imagen de la figura 4.23(a) se muestra un precipitado de la fase S en forma de listón el cual se une con un precipitado con forma de isla (zona C), también se presentan zonas oscuras (zona A y B).

En la figura 4.23(b) se muestra la FTT de la zona A, en donde se observa reflexiones sobre los planos $(010)_{Al}$, estas están formadas por 4 pares de puntos, este patrón de difracción se ha identificado en trabajos anteriores como la posible fase metaestable S". En el siguiente capítulo se abordará con más detalle el análisis de esta imagen.

En la figura 4.23(c) se muestra la FFT para la zona B en esta se puede observar que sobre los planos $(010)_{Al}$ similares a los mostrados en las figuras 4.22(b) y (c). Esta imagen se filtró, los resultados de este análisis se presentan en las figuras 4.24.

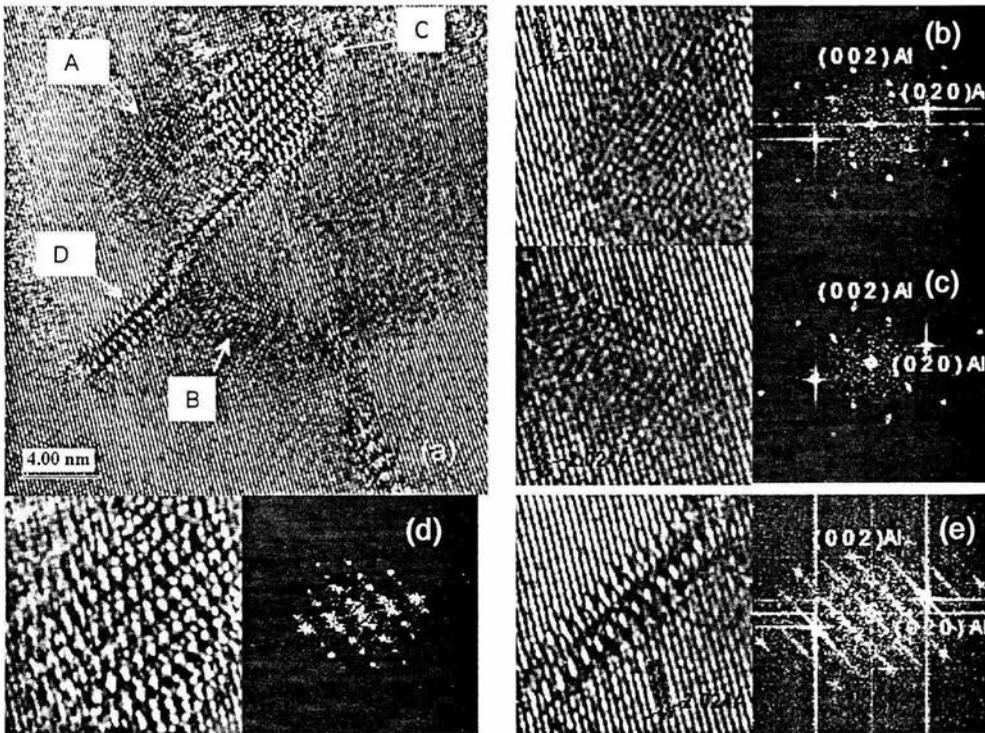


Figura 4.23. (a) Imagen obtenida por HREM en donde se muestra un precipitado en forma de listón; (b) Acercamiento de la zona A y su correspondiente FFT; (c) Acercamiento de la zona B y su correspondiente FFT; (d) Acercamiento de la zona C y su correspondiente FFT; (e) Acercamiento de la zona D y su correspondiente FFT

En la figura 4.24(a) se muestra la imagen filtrada únicamente considerando la información generada por la matriz, la imagen resultante coincide con lo esperado para el Al visto desde el eje de zona [100], como se ha mencionado, todas las imágenes se tomaron en este eje de zona. Por otra parte, en la figura 4.24(b) se muestra la imagen generada al eliminar la información de la matriz. En la FFT de la figura 4.23(c) se puede observar que las reflexiones generados por la matriz de Al son dobles, por lo que se cree que la red del precipitado se superpone a la de la matriz. En la figura 4.24(c) se muestra la imagen del precipitado al considerar dicha superposición de redes.

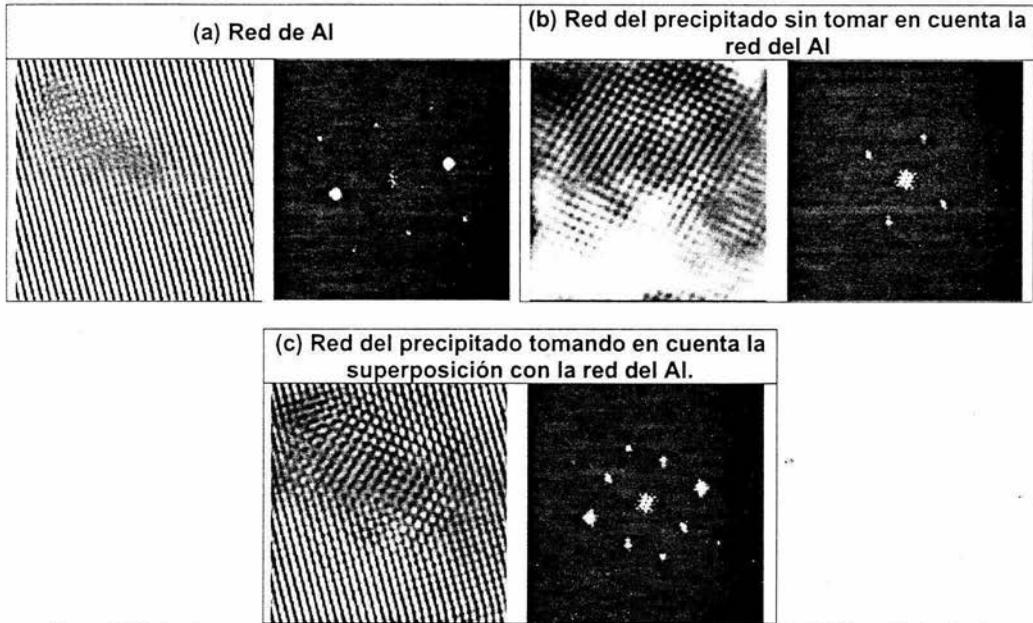


Figura 4.24. Imágenes filtradas de la zona B mostrada en la figura 4.23 (a) red de Al (b) precipitado sin considerar red superposición de redes y (c) precipitado considerando red de Al.

La FFT correspondiente a la zona C se muestra en la figura 4.23(d), este patrón de difracción corresponde al reportado para la fase S. De la misma manera que las figuras anteriores esta imagen fue filtrada, el resultado de dicho análisis se encuentra en la figura 4.25.



Figura 4.25. Imagen filtrada de la región C mostrada en la figura 4.23 y su correspondiente FFT

En la figura 4.23(e) se muestra un precipitado en forma de listón, la FFT encontrada es similar a las que se han reportado para los precipitados de este tipo.

En la figura 4.26(a) se muestra un precipitado con forma de listón, también es posible observar una región similar a los mostrados en la serie C. La FFT correspondiente a la zona A se muestra en la figura 4.26(b) en este se puede observar una pequeña dispersión difusa. Dentro de esta zona de dispersión difusa, es posible observar algunos puntos bien definidos. Como se mencionó en los

resultados obtenidos para la serie C, estas FFT se relacionan con la presencia de cúmulos de Cu y/o Mg.

En las figura 4.26(c) y (d) se muestran las FFT de correspondientes a las regiones B y C, como se observa en los patrones de difracción correspondientes a estas son similares a las reportadas para la fase S, la diferencia entre estos dos es que están orientado de distinta manera. Alrededor del listón es posible observar zonas oscuras, los cuales son asociados a tensiones generadas por la coherencia del precipitado por la matriz, por lo que puede considerarse este precipitado como un listón de la fase S'.

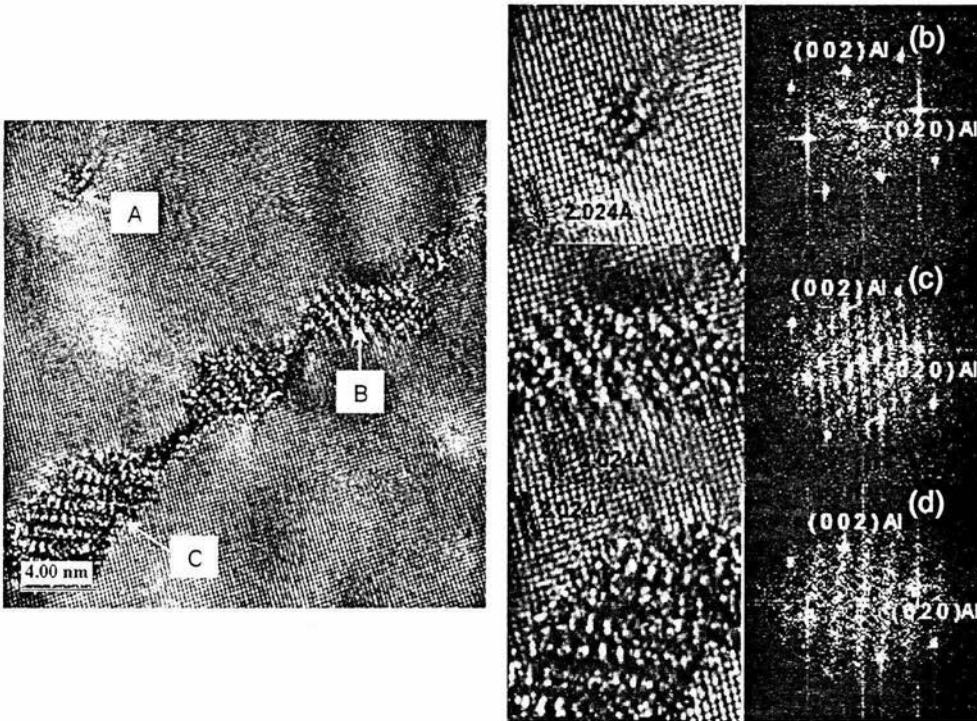


Figura 4.26. (a) Imagen obtenida por HREM en donde se muestra un precipitado en forma de listón; (b) Acercamiento de la zona A y su correspondiente FFT; (c) Acercamiento de la zona B y su correspondiente FFT; (d) Acercamiento de la zona C y su correspondiente FFT

En la figura 4.27(a) se muestran dos precipitados, zona A y zona B, en las figuras 4.27(b) y (c) se muestran las FFT de estas zonas respectivamente. La FFT de la figura 4.27(b) no permite observar una gran zona de dispersión difusa, dentro de esta zona de dispersión difusa se pueden observar algunos puntos bien definidos, pero aparentemente estos no tiene un ordenamiento. En la FFT mostrada en la figura 4.27(c) se puede observar una serie de líneas muy tenues que atraviesan el punto central y pasan a través de las proyecciones de los planos $(002)_{Al}$ y $(020)_{Al}$.

aunque también se alcanzan a distinguir algunas líneas que pasan por los planos (010) de la matriz.

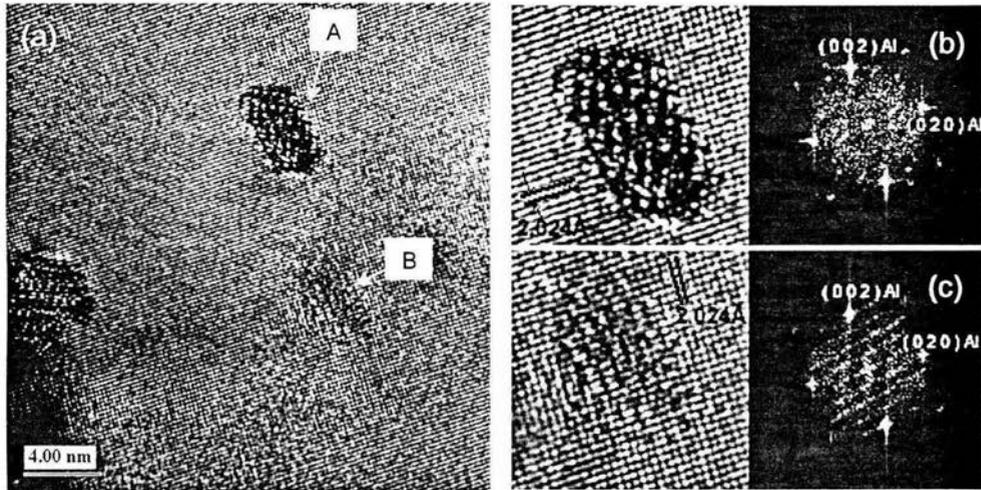


Figura 4.27. (a) Imagen obtenida por HREM de una muestra de la serie K; (b) Acercamiento de la zona A y su correspondiente FFT; (c) Acercamiento de la zona B y su correspondiente FFT

Serie R

En la figura 4.28(a) se puede distinguir una región la cual tiene una forma plana, al determinar la FFT, véase figura 4.28(b), de esta región se puede observar la aparición de dos líneas las cuales se encuentran en los planos $(001)_{Al}$, estas líneas están aparentemente formadas por puntos. Sin embargo, en este patrón no es posible identificarlos con claridad, este patrón de difracción es similar a los reportados en trabajos anteriores como las zonas GPB (Guinier-Preston-Bagaryastky).^[23]

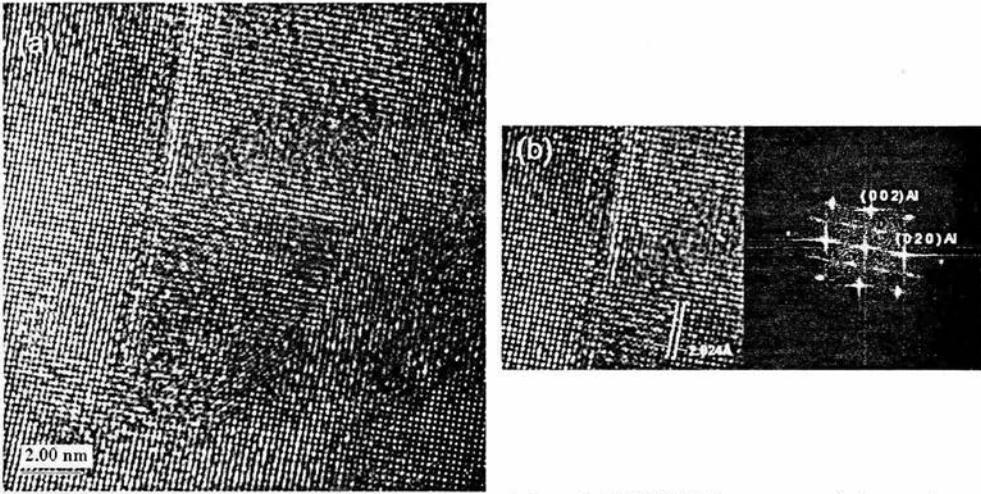


Figura 4.28. (a) Imagen de HREM de una muestra de la serie R; (b) FFT de una zona de la muestra

En la figura 4.29 se muestra la imagen filtrada perteneciente a esta zona, en la figura 4.29(a) se muestra la estructura de la red de Al, la cual es similar a la que se ha encontrado en las imágenes anteriores. Mientras que en la figura 4.29(b) se muestra la información del precipitado, una vez que se ha eliminado la información generada por la red de Al. En esta imagen se puede observar un leve ordenamiento en la dirección (010) del Al, pero no es posible detectar una estructura bien definida.

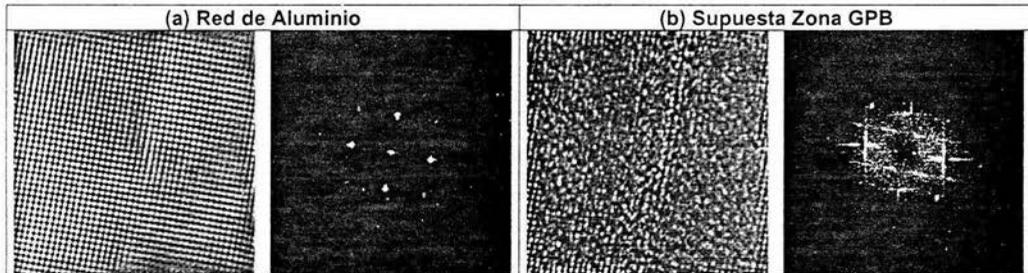


Figura 4.29. Imágenes filtradas de la zona mostrada en la figura 4.28 (a) red de Al (b) información generada por el precipitado (supuesta zona GPB).

En la figura 4.30(a) se muestra otro precipitado similar al mostrado en la figura anterior, únicamente que este se encuentra rotado 90° con respecto al anterior. En las figuras 4.30(b), (c) y (d) se muestran las FFT obtenidas en distintas zonas a través de este precipitado, en estos patrones se puede observar que aparecen líneas similares a las encontradas para el precipitado anterior, sin embargo, estas líneas se forman en los planos $(010)_{Al}$, también es posible observar una zona difusa en el centro del patrón de difracción.

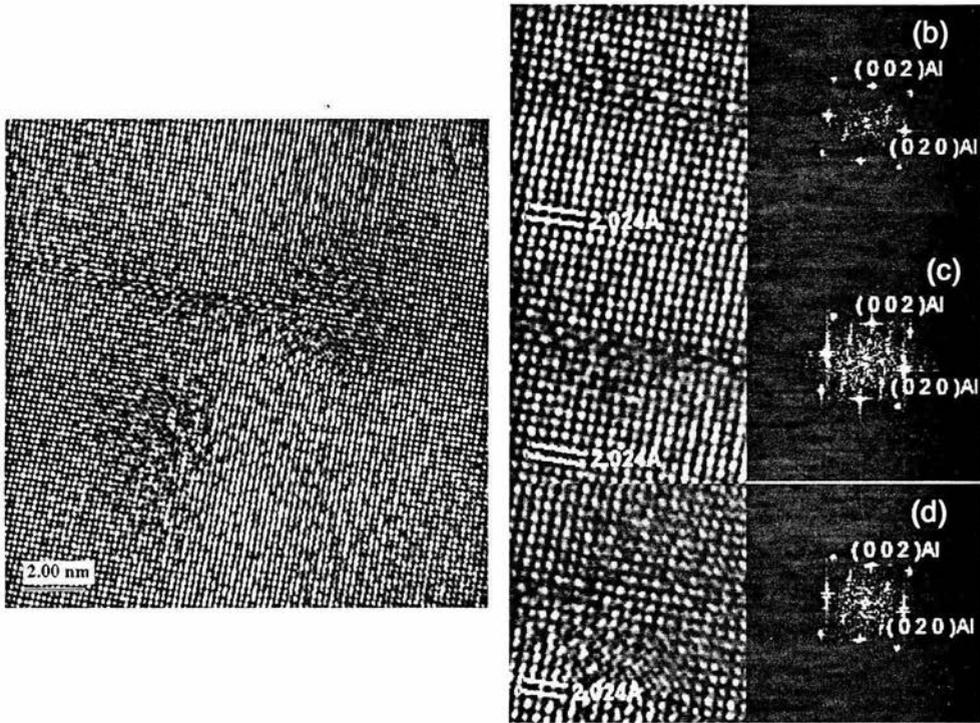


Figura 4.30. (a) Precipitado encontrado en una muestra de la serie R imagen que a sido identificada como zonas GPB (b),(c) y (d) corresponden a acercamientos de dicha fase

Las imágenes filtradas y su correspondiente FFT se muestran en las figuras 4.31(a), (b) y (c). En la primera se muestra la red del Al, la cual concuerda con los resultados anteriores. En la segunda imagen se muestra la información generada por el precipitado al eliminar la información generada por la red del Al. De esta imagen se puede observar que existe la aparición de cuatro reflexiones alrededor del punto central. Se filtraron estos puntos, empleando también la red del Al, y se obtuvo la imagen mostrada en la figura 4.31(c), en ésta se puede observar que existe un ordenamiento de átomos en la dirección $(010)_{Al}$. Esto se discutirá con mayor detalle en el siguiente capítulo.

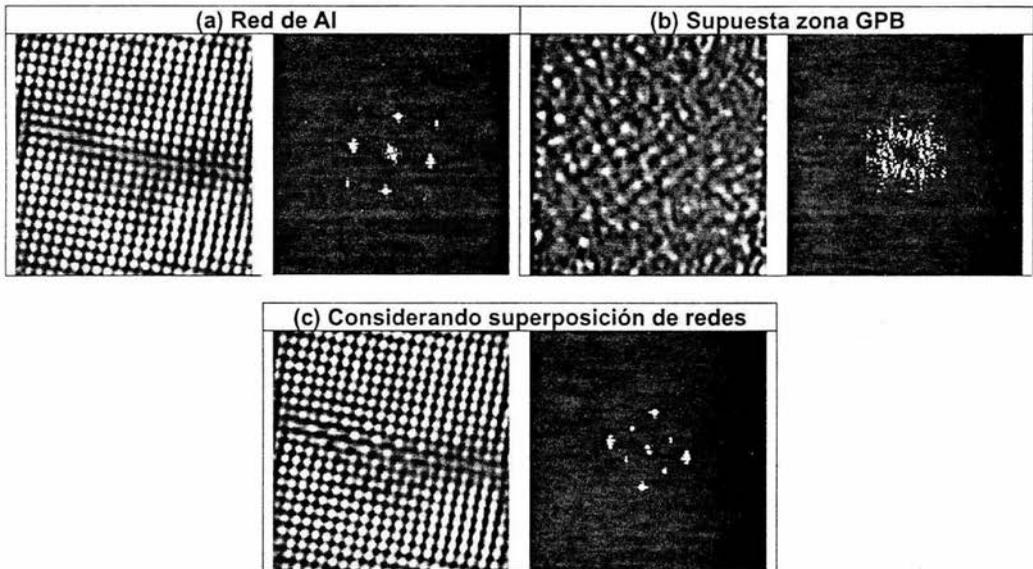


Figura 4.31. Imágenes filtradas de la zona mostrada en la figura 4.30 (a) red de Al (b) información generada por el precipitado (supuesta zona GPB) al eliminar la información de la matriz y (c) Información obtenida al considerar una superposición de redes.

El precipitado mostrado en la figura 4.32(a) es similar al mostrado en la figura 4.30(a). En las FFT obtenidas en distintas zonas de este precipitado es posible observar las líneas que se forman en los planos $(010)_{Al}$, pero en estos patrones si es posible identificar que dichas líneas están formadas por puntos, véase figura 4.32(b) y (c).

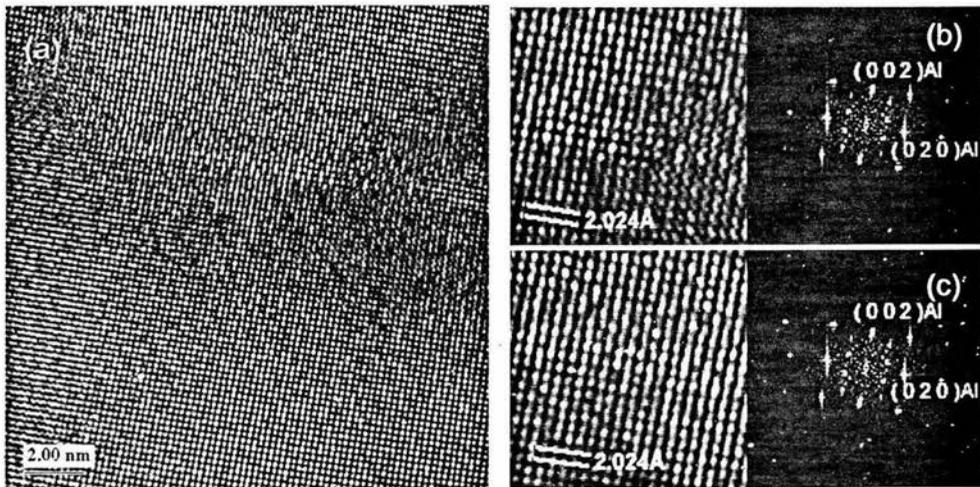


Figura 4.32. (a) Precipitado encontrado en una muestra de la serie R imagen que a sido identificada como zonas GPB (b) y (c) corresponden a acercamientos de dicha fase

Las FFT correspondientes a estas zonas son similares a las descritas en la serie K. En el patrón de difracción también se localizaron líneas formadas por 4 puntos que se encuentran en los planos $(010)_{Al}$. Las distancias de estos puntos con respecto al punto central son similares D1 y D2 encontrados en la imagen de la figura 4.20.

En la figura 4.33(a) se muestra la red del Al, mientras que en la figura 4.33(b) se muestra la información del precipitado, eliminando la información generada por la matriz. En esta imagen se puede observar que aunque la imagen está filtrada se obtienen reflexiones del Al, esto se debe a que la red del precipitado podría estar superpuesta a la red de la matriz. Para asegurarnos de esto se filtraron las imágenes considerando las reflexiones del Al y la que se encuentran en el precipitado, esta se muestran en las figuras 4.33(c) y (d). En estas imágenes se puede observar perfectamente la estructura que genera estos puntos en el patrón de difracción.

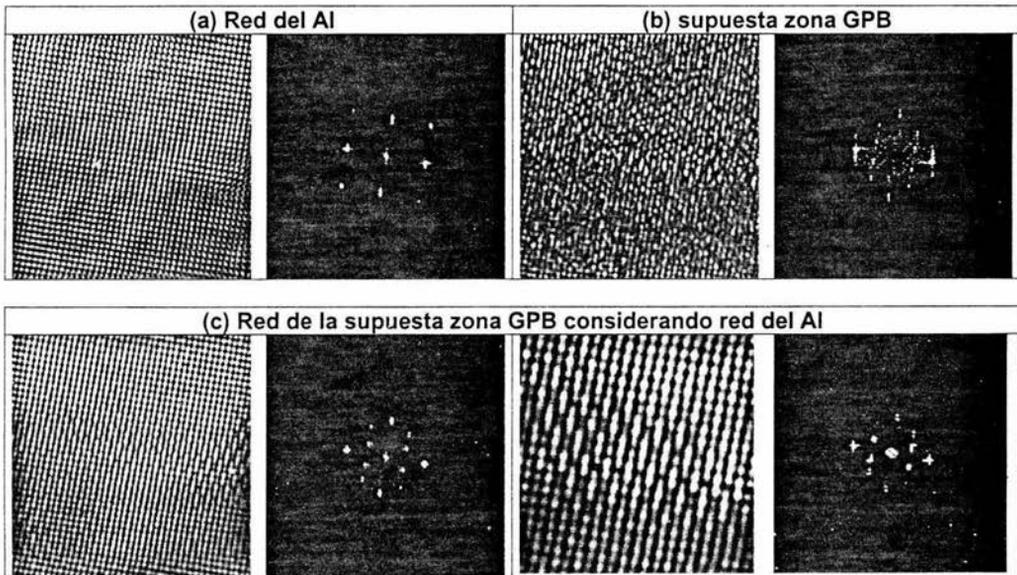


Figura 4.33. Imágenes filtradas de la zona mostrada en la figura 4.32 (a) red de Al (b) información generada por el precipitado (supuesta zona GPB) al eliminar la información de la matriz y (c) Información obtenida al considerar una superposición de redes.

En la figura 4.34(a) se muestra un precipitado en el cual se encontraron varias zonas de interés, En la figura 4.34(b) se muestra la FFT correspondiente con la zona A, en este se puede observar la aparición de líneas en los planos $(001)_{Al}$. En la figura 4.34(c) se muestra la FFT para la zona B, similar a la reportada para la fase S. En la figura 4.34(d) se muestra la FFT correspondiente a la zona C, en este se pueden distinguir líneas similares a las encontradas para la zona B aunque también es posible observar una gran zona de dispersión difusa.

En la figura 4.35(a) se muestra un precipitado con forma de listón, en el cual también se presentan zonas interesantes para analizar. En la figura 4.35(b) se muestra la FFT correspondiente a la zona A, en este se observa un patrón similar a los observados en la figura 4.28(c). En la FFT correspondiente a la zona B, véase figura 4.35(c), se muestra un patrón similar a los observados para los precipitados de la fase S en forma de listones. En la figura 4.35(d) se muestra la FFT de la zona C, el patrón obtenido es similar al obtenido para la zona A, aunque en la imagen de alta resolución su aspecto sea muy diferente. Finalmente en la figura 4.35(e) se muestra la FFT correspondiente a la zona D, en este se encontró un patrón similar al observado para los precipitados de las figuras 4.30(a) y 4.32(a), cabe señalar la presencia de una gran zona de dispersión difusa.

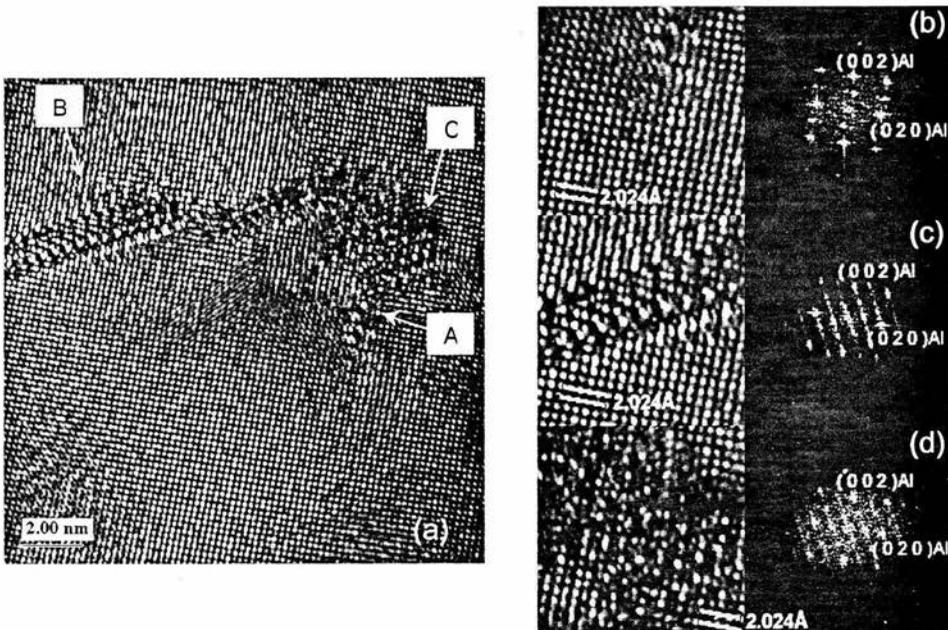


Figura 4.34. Imagen correspondiente a la serie R, acercamientos correspondientes a (b) zona A, (c) zona B y (d) zona C

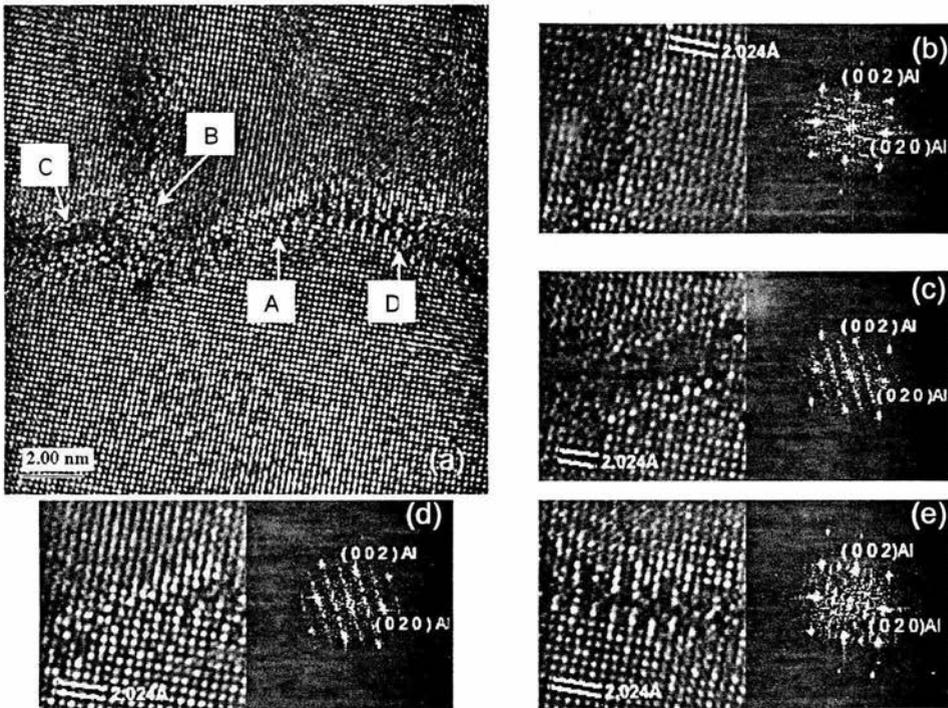


Figura 4.35. Imagen correspondiente a la serie R, acercamientos correspondientes a (b) zona B, (c) zona C, (d) zona A y (e) zona D

Debido al tamaño de los precipitados presentes en la aleación debido solamente la microscopía de transmisión puede aportar elementos cualitativos y cuantitativos sobre la naturaleza de los precipitados, aunque no se menciona, en este estudio se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido, las cuales no aportaron ningún resultado. Incluso como se vio en los resultados de microscopía de fuerza atómica son pocas los resultados notables que se pudieron obtener mediante esta técnica.

4.3 ANÁLISIS EDS

Se realizaron análisis empleando espectroscopia por dispersión de energía EDS con la finalidad de determinar la composición elemental en distintas zonas de la aleación. La selección de dichas zonas se hizo de manera morfológica, por ese motivo los espectros EDS se presentan como matriz, cadenas y partículas. En el capítulo anterior se mencionó que dicho estudio es de una gran dificultad y los resultados aquí mostrados son los primeros hechos en estas aleaciones reportados en la literatura.

Como sabemos, los espectros EDS además de permitirnos hacer un análisis elemental de las muestras, nos permiten hacer un análisis cuantitativo de los elementos presentes en la zona analizada. De los espectros obtenidos en la aleación se obtuvo el porcentaje atómico de cada elemento. Con dichos porcentajes atómicos se obtuvieron histogramas de frecuencia de la relación $Mg(\%at)/Cu(\%at)$.

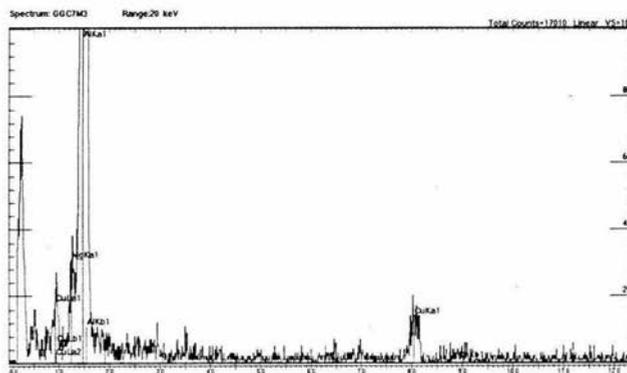
Serie C

En la figura 4.36(a) se muestra un espectro característico de un análisis EDS realizado en la matriz. Como se puede observar en dicho espectro, es posible identificar el pico correspondiente al aluminio Al (el cual se encuentra ubicado a 1.487 KeV). Por medio de esta técnica también fue posible identificar el Mg y el Cu, los cuales se encuentran en solución sólida. El pico correspondiente al Mg se encuentra muy cercano al del Al, sin embargo si es posible distinguirlo, dicho pico se encuentra ubicado a 1.254 KeV. Los picos observados correspondientes al Cu se encuentran ubicados a 8.041 KeV y a 0.929 KeV. En la tabla 4.1 se muestran la energías de emisión de rayos X característicos del Cu, Mg y Al.

| | Al | Cu | Mg |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| K α | 1.487 KeV | 8.047 KeV | 1.247 KeV |
| K β | 1.557 KeV | 8.905 KeV | 1.30 KeV |
| L α | | 0.929 KeV | |
| L β | | 0.949 KeV | |

Tabla 4.1. Energía de emisión de rayos X del Al, Cu y Mg

En el histograma de la figura 4.36(b) se puede observar que la mayor frecuencia de aparición se encuentra centrada en 1.5. Cabe mencionar que la relación $Mg(\%at)/Cu(\%at)$ nominal para la serie C es de 1.68. La variación de la relación Mg/Cu en la matriz puede ser ocasionada por una pérdida de algún elemento debido a la interacción del haz con la muestra o por la aparición de fases metaestables. Como se ha mencionado se cree que existen fases metaestables ricas en Cu o en Mg. No es imposible que el volumen de emisión invada involuntariamente alguna de estas fases.



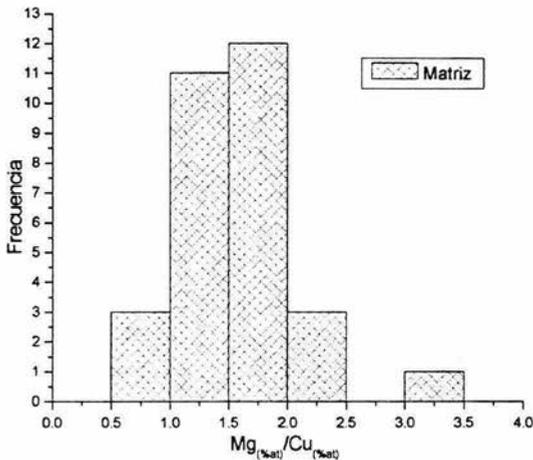


Figura 4.36. (a) Espectro EDS obtenido en la matriz de la serie C; (b) Histograma de Frecuencia-Mg/Cu

En la figura 4.37(a) se muestra un espectro característico de EDS correspondiente a las cadenas. En este espectro se pueden observar únicamente los picos del Al, Cu y Mg (ver tabla 4.1), a diferencia del espectro obtenido en la matriz, los picos del Cu son de mayor intensidad, también es posible identificar el pico del Cu ubicado a 8.9 KeV.

El histograma obtenido para distintas cadenas se muestra en la figura 4.37(b). En este histograma se puede observar que la mayor frecuencia de la relación Mg/Cu se encuentra entre 0.2 y 0.4. El valor esperado de la relación Mg/Cu para las cadenas de la fase estable S (Al_2CuMg) es 1, por lo que podría pensarse que estas zonas deberían de contener composiciones de fases más ricas en Cu que la fase de equilibrio, sin embargo como resultado del análisis FFT de estas mismas zonas, debemos concluir que algunas de estas zonas son, a pesar de lo anterior, de la fase S y que durante el proceso de medición se perdió magnesio, y otras efectivamente podrían ser de fases ricas en cobre. Por último, los conteos entre 1.4 y 1.8 corresponden a lo antes señalado para la matriz, es decir, corresponden a impactos involuntarios pero inevitables sobre la matriz.

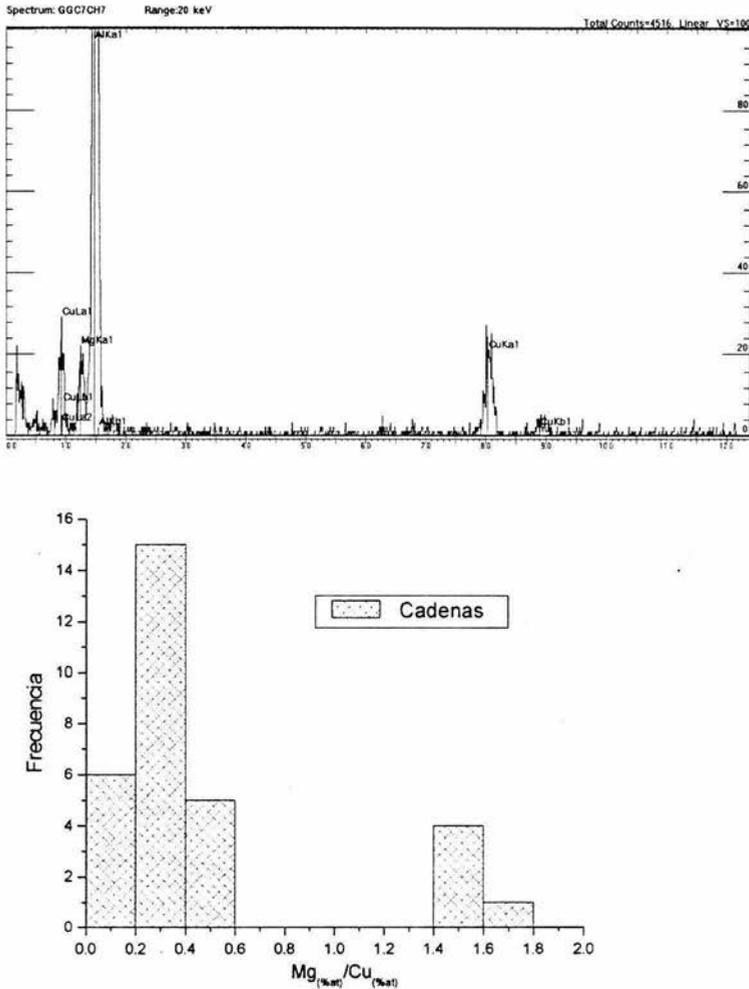


Figura 4.37. (a) Espectro EDS de la serie C, realizado en algunas cadenas ; (b) Histograma de Frecuencia-Mg/Cu

En la figura 4.38(a) se muestra un espectro EDS correspondiente a las partículas, esta gráfica es similar a la mostrada para las cadenas, se pueden observar los picos pertenecientes al Cu, Mg y Al.

El histograma mostrado en la figura 4.38(b) muestra que en el caso de las partículas la relación Mg/Cu es muy variable. La máxima frecuencia se encuentra alrededor de 1.3 aproximadamente, sin embargo el intervalo total está entre 0.6 y 2. Este resultado parece apoyar la idea de que las partículas tienen un gran contenido de vacancias, lo cual provocaría que la relación Mg/Cu tenga

un gran intervalo de variación, como es el caso. Aunque no es posible determinar si las partículas son únicamente de Mg es claro que la mayor frecuencia de mediciones se encuentra en relaciones mayores a 1, lo cual sería indicativo de que las partículas pudieran tener un contenido mayor de Mg. Otra explicación es que se puede tener una distribución bimodal en donde también se tiene una contribución en la mediciones de la matriz.

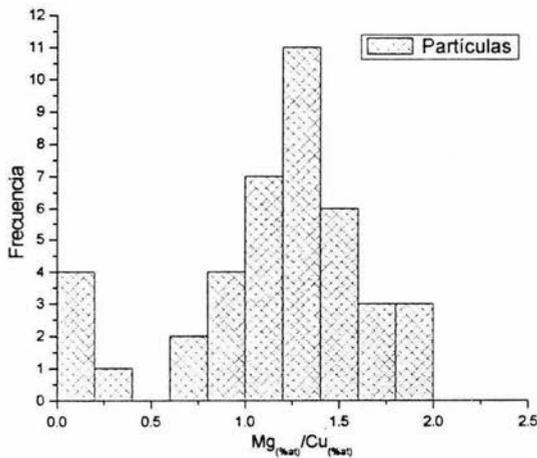
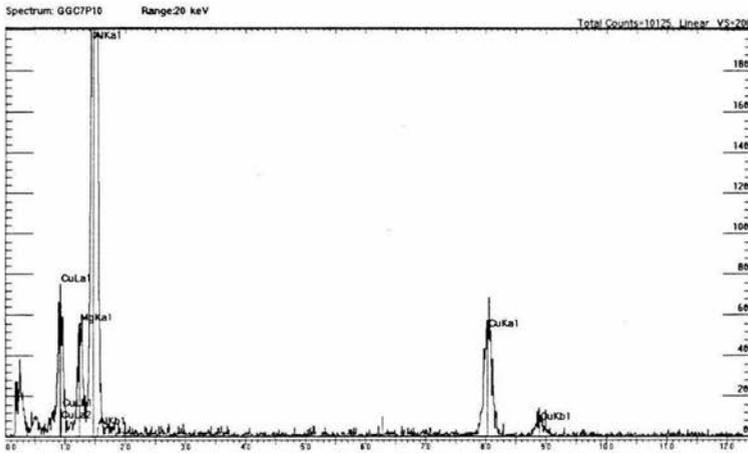


Figura 4.38. (a) Espectro EDS de la serie C, realizado en algunas partículas; (b) Histograma de Frecuencia-Mg/Cu

Serie K

En la figura 4.39(a) se muestra un espectro característico de un análisis EDS realizado en la matriz de la serie K. Como se puede observar en dicho espectro, es similar al observado para la matriz de la serie C (ver figura 4.36), posible identificar el pico del Al, el pico correspondiente al Mg es de menor intensidad que el encontrado en la serie C. De la misma manera que en el espectro de la serie C el pico de Cu perteneciente a la emisión $K\beta$ no se observa (Ver tabla 4.1).

En el histograma mostrado en la figura 4.39(b) se puede observar que la mayor frecuencia de la relación Mg/Cu se encuentra entre 1.6 y 2, este valor es similar al encontrado para la matriz de la serie C (figura 4.36(b)), de la misma manera que su intervalo de variación el cual es de 0.4-2.4. Las conclusiones son semejantes a las mencionadas para la serie C

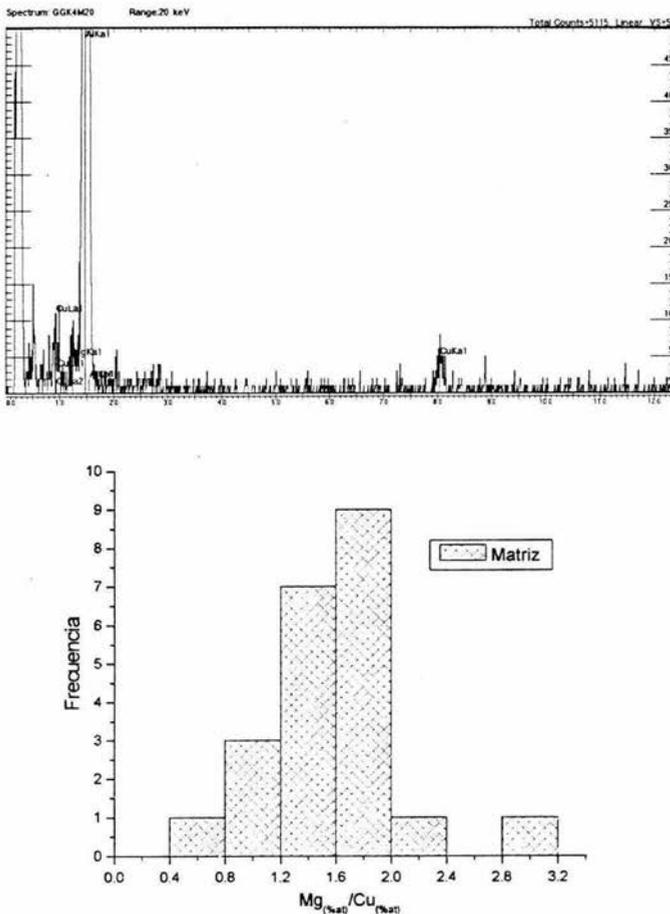


Figura 4.39. (a) Espectro EDS de la serie K, realizado en la matriz; (b) Histograma de Frecuencia-Mg/Cu

En la figura 4.40(a) se muestra un espectro característico de EDS correspondiente a las cadenas, este espectro es similar a los obtenidos en cadenas de la serie C (figura 4.37(a)).

En el histograma mostrado en la figura 4.40(b) corresponde a las cadenas, en este se observa que la mayor frecuencia de la relación Mg/Cu se encuentra entre 1 y 1.4, a diferencia del histograma obtenido para la serie C (figura 4.37(b)) el intervalo de variación es más grande de 0-2.5. Esto puede ser explicado porque las cadenas en esta serie son más delgadas y el volumen de emisión de los rayos X desborda más fácilmente sobre la matriz. De la misma manera que lo explicado para las cadenas de la serie C, los conteos pueden subestimar la presencia de Mg debido al daño de la muestra sufrida por el haz.

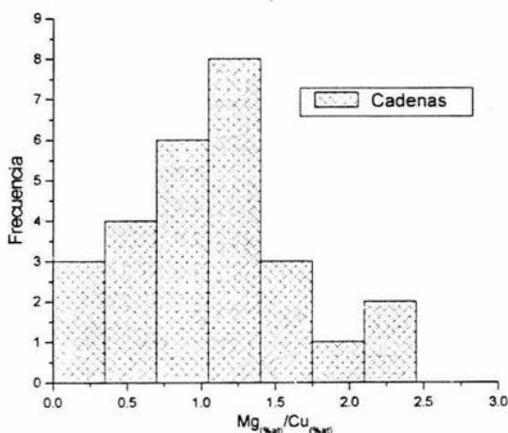
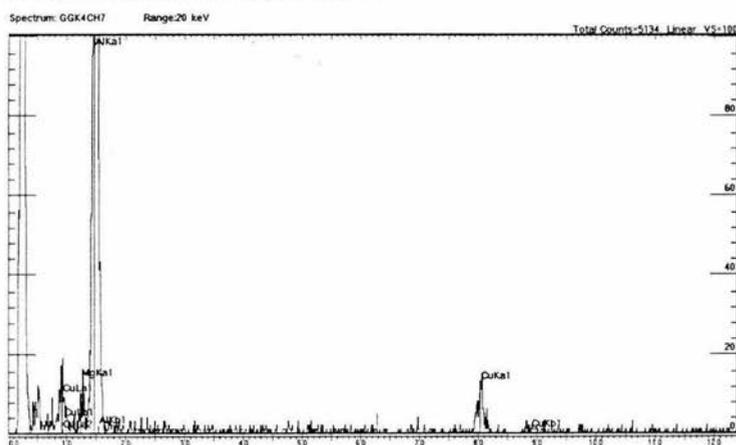


Figura 4.40. (a) Espectro EDS de la serie K, realizado en algunas cadenas ; (b) Histograma de Frecuencia-Mg/Cu

En la figura 4.41(a) se muestra un espectro EDS correspondiente a las partículas, esta gráfica es similar a los obtenidos para las partículas de la serie C (figura 4.38(a)).

El histograma de la figura 4.41(b) correspondiente al análisis EDS de partículas muestra que la mayor frecuencia de la relación Mg/Cu se encuentra entre 0.7 y 1, el intervalo de variación de la relación Mg/Cu es similar al observado en las partículas de la serie C (figura 4.38(b)), sin embargo no tiene una distribución tan homogénea como en dicha serie. A diferencia de la serie C la mayor frecuencia es menor a 1, lo cual indicaría que los partículas son ricos en Cu. Esta distribución bimodal se puede explicar por una contribución de la matriz en el intervalo de 1.4 a 2.4 y una contribución de la partículas centrada en 0.75 aproximadamente.

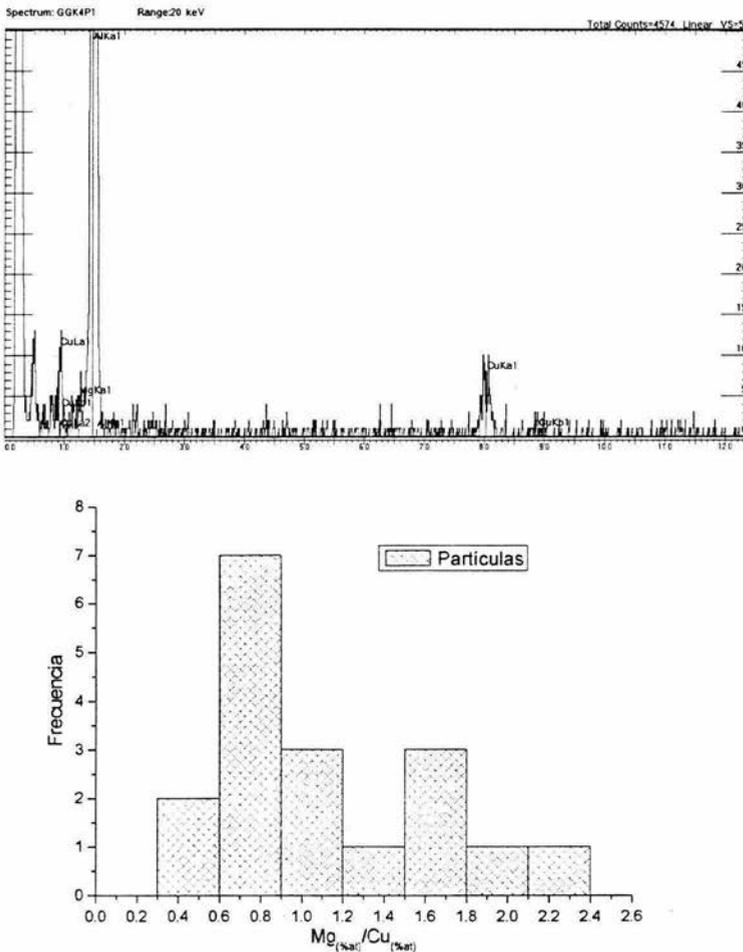
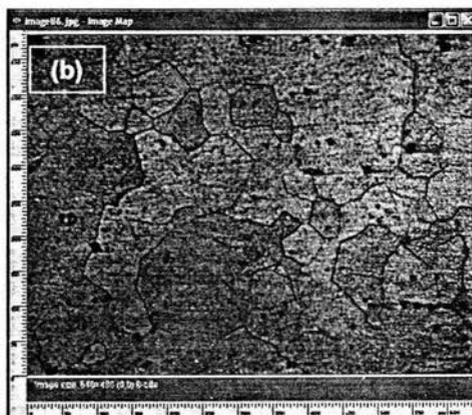
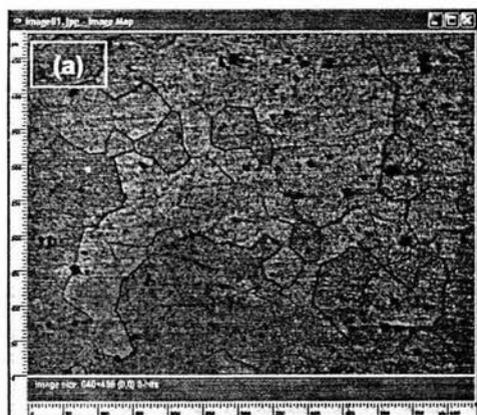


Figura 4.41. (a)Análisis EDS de la serie K, realizado en algunas partículas; (b) Histograma de Frecuencia-Mg/Cu

4.4 CORRELACIÓN DE IMÁGENES

Por medio del método de correlación de imágenes es posible obtener el campo de desplazamientos y por consiguiente el campo de deformaciones de un material. Este método a sido empleado en el estudio de fluidos para determinar el campo de velocidades, sin embargo su empleo en el estudio de materiales sólidos es aún muy limitado.

En la figura 4.43 se muestra una muestra de la aleación Al-Cu-Mg al ser sometida a una dilatación térmica, en la imagen de la figura 4.43(a) se muestra la imagen de referencia, mientras que en la imagen de la figura 4.43(b) se muestra la imagen deformada. En estas dos imágenes se puede observar que la imagen de la figura 4.43(b) está desplazada con respecto a la imagen de la figura 4.43(a). En la figura 4.43(c) se muestra el campo de desplazamiento obtenido en esta imagen se puede observar que aparentemente no existe una buena correlación de las imágenes y lo único que tenemos es ruido. Uno de los principales problemas encontrados al emplear este método es que se tiene que separa el desplazamiento de cuerpo rígido de la señal obtenida por la deformación.



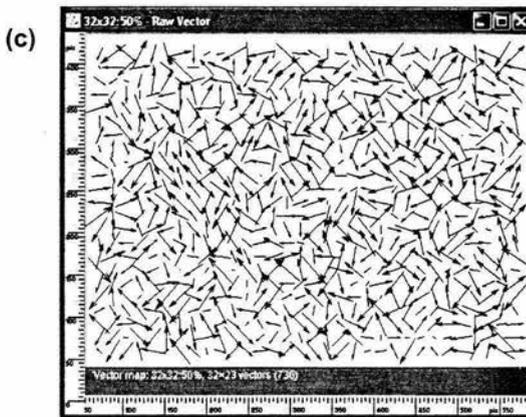
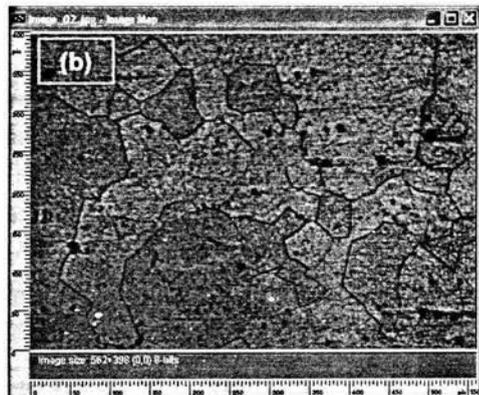
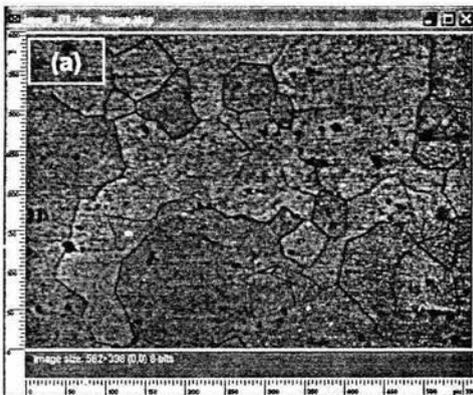


Figura 4.43. (a) y (b) Imágenes de microscopía óptica de la superficie de la aleación Al-Cu-Mg sometida a un calentamiento; (c) Campo de desplazamientos obtenido por la correlación de las imágenes (a) y (b). Sin eliminar desplazamiento de cuerpo rígido.

Una de las maneras para eliminar este desplazamiento de cuerpo rígido fue eliminarlo desde las imágenes, recortado las imágenes tomando algún defecto como referencia. Esto se realizó en las imágenes de las figuras 4.43(a) y 4.43(b), estas imágenes corresponden al las figuras 4.44(a) y 4.44(b). El campo de desplazamientos obtenido por el método de correlación se muestra en la figura 4.44(c), en esta imagen se pueden observar los desplazamientos ocasionados por contracción térmica de la muestra. Se puede observar que las flechas se dirigen a un punto en común (este punto corresponde al centro de la muestra). Las flechas que se encuentran más alejadas del centro de la muestras tienen un mayor tamaño, lo que indica que los desplazamientos en estas zonas son mayores, conforme las flechas se acercan al centro de la muestra los desplazamientos son menores, mientras que en el centro los desplazamientos son nulos y se observan como puntos.



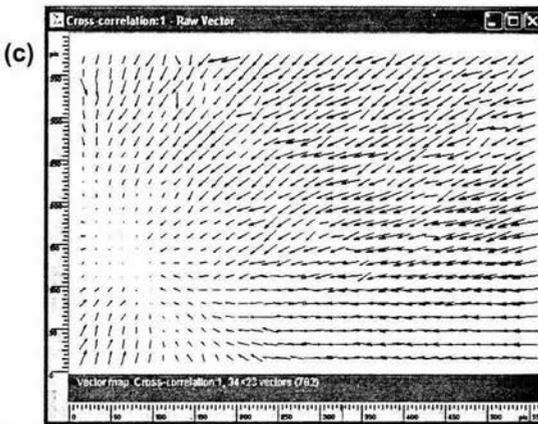


Figura 4.44. (a) y (b) Imágenes de microscopía óptica de la superficie de la aleación Al-Cu-Mg sometida a un calentamiento; (c) Campo de desplazamientos obtenido por la correlación de las imágenes (a) y (b). Eliminando desplazamiento de cuerpo rígido.

De la misma manera se analizaron las imágenes de probetas sometidas a tensión, al igual que en las muestras sometidas a calentamiento, también fue necesario eliminar el movimiento en cuerpo rígido de las imágenes con el fin de examinar únicamente la deformación ocasionada por la fuerza. A diferencia de las muestras analizadas en calentamiento, a las imágenes ensayadas en tensión también fue necesario eliminarles una rotación, dicha rotación fue ocasionada por el ensamble de la mordazas. Los resultados se muestran en las figuras 4.45.

En la figura 4.45(a) se muestra la imagen de referencia (no deformada), mientras que en la figura 4.45(b) se muestra la imagen de la probeta deformada. En la figura 4.45(c) se muestra el campo de desplazamientos obtenido por la correlación de la imagen de referencia y la imagen deformada. En esta imagen se puede observar que las flechas más pequeñas se encuentran en la esquina inferior derecha. La fuerza se aplicó en el eje horizontal, por lo que nos encontraríamos en una región de la muestra en donde la deformación es de derecha a izquierda, por otra parte al existir un estiramiento en la dirección horizontal se esperaría una contracción en la dirección vertical misma que se ve en la dirección de las flechas.

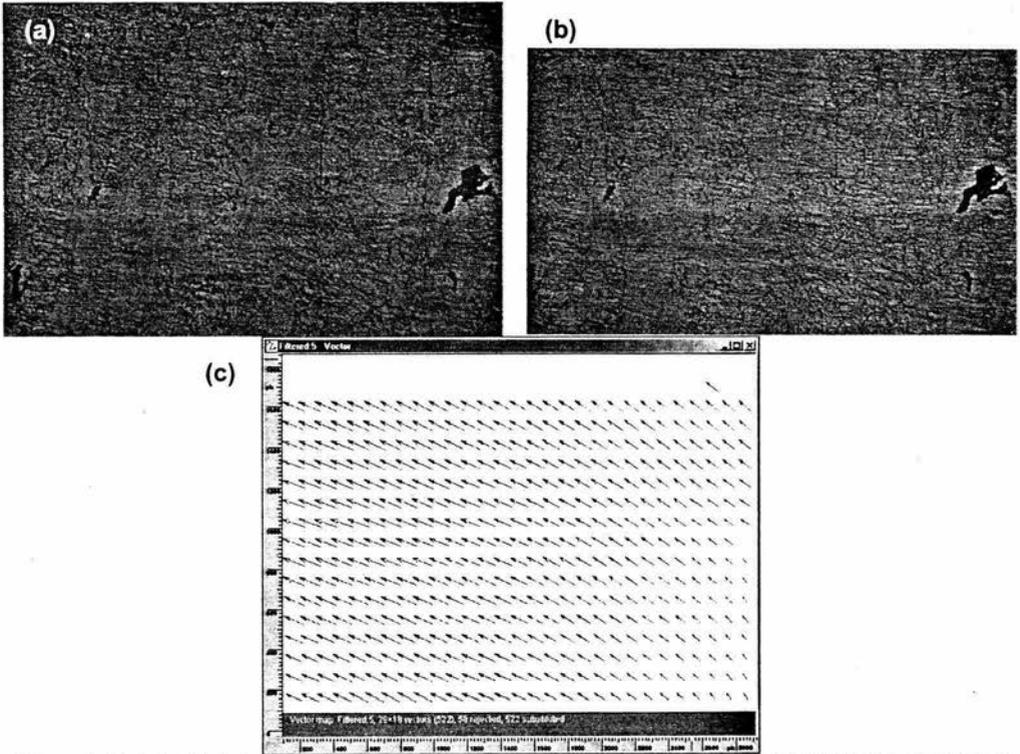


Figura 4.44. (a) y (b) Imágenes de microscopía óptica de la superficie de la aleación Al-Cu-Mg sometida a una tensión uniaxial simétrica; (c) Campo de desplazamientos obtenido por la correlación de las imágenes (a) y (b). Eliminando desplazamiento de cuerpo rígido y rotación.

CAPÍTULO 5

DISCUSIÓN

CAPITULO 5. DISCUSIÓN

En el capítulo 2 se dio una descripción de las fases reportadas por varios autores en la aleación Al-Cu-Mg (pseudo-binarias Cu/Mg \approx 2). Sin embargo, aún existe una gran controversia en la secuencia de precipitación de dichas aleaciones, a continuación se mostrará una tabla (tabla 5.1) en donde se describen los dos modelos predominantes que se mencionan en la literatura para describir el fenómeno de precipitación de dichas aleaciones.

| | Modelo A ^{[6][9][20][22][11]} | Modelo B ^{[7][23][20][9][18]} |
|----------------|---|---|
| Etapa 0 | Solución sólida Al-Cu-Mg supersaturada | Solución sólida Al-Cu-Mg supersaturada |
| Etapa 1 | Formación de anillos de dislocaciones y coalescencia de sitios vacantes, seguida de Aparición de cúmulos de Cu y Mg | Formación de cúmulos mixtos de Cu y Mg y no se descarta la formación de anillos de dislocaciones. |
| | Evidencia: Por medio de la técnica de microscopía de campo iónico APFIM (atom probe ion field microscopy) se detectaron cambios abruptos en los niveles de Cu y Mg lo cual sugiere la formación de precipitados de estos átomos. | Evidencia: Resultados obtenidos por HREM y EDS Se propone que son <i>cúmulos ordenados</i> ricos en Mg y se <i>especula sobre su alto número de sitios vacantes</i> . |
| Etapa 2 | Zonas GPB | Zonas GPB |
| | Evidencia : En este modelo se menciona que las zonas GPB <i>tiene forma cilíndrica las cuales están asociadas con ordenamientos a corto alcance a lo largo de los planos {100}_{Al}. Se tienen fotografías en HREM.</i> | Evidencia encontrada empleando HREM, <i>se especula que estas zonas están formadas por monocapas, en cuyo espesor habría un cierto ordenamiento atómico.</i> |
| Etapa 3 | Formación de S' | Formación de S" |
| | Evidencia: Con base en resultados obtenidos por HREM, TEM y microdifracción, se afirma que la fase S' y S <i>son similares en estructura y la variación en sus parámetros de red son tan pequeños que pueden considerarse como la misma fase.</i> | Evidencia: Esta fase ha sido observada por algunos investigadores empleando HREM . Esta fase fue propuesta por primera vez por Bagaryastky para explicar la existencia en difracción de rayos X de una dispersión angular de la posición de las reflexiones de la fase S. |
| Etapa 4 | Formación de S(Al ₂ CuMg) | Formación de S' |
| | Evidencia: Imágenes y análisis por HREM, patrones FFT y microdifracción. | Evidencia: Imágenes HREM y patrones FFT Se propone que la fase S' es <i>semi-coherente con la matriz, tiene la misma estructura que la fase S, pero cambian ligeramente sus parámetros de red, por lo cual no se consideran la misma.</i> |
| Etapa 5 | | Formación de S(Al ₂ CuMg) |
| | | Evidencia encontrada empleando HREM <i>siguiere que la fase encontrada tiene la misma estructura y parámetros de red descrita por Perlitz y Westgren</i> |

Tabla 5.1. Modelos predominantes que existen para explicar la secuencia de precipitación en las aleaciones Al-Cu-Mg con una relación Cu/Mg \approx 2

Al analizar la tabla aquí descrita, encontramos que las principales diferencias entre los dos modelos presentados estriban en 5 cuestiones: 1) la existencia o no de cúmulos primarios y su papel en el envejecimiento, 2) la importancia de las GPB en el envejecimiento, 3) La existencia o no de la fase S", 4) Determinar los factores que influyen la morfología de la fase S y 5) Evaluar el efecto global de los precipitados sobre el campo elástico de la matriz.

En nuestro estudio hemos aportado algunos elementos que apoyan y/o refutan estos modelos. A continuación discutiremos nuestros resultados en base a los incisos antes mencionados:

1) LA EXISTENCIA O NO DE CÚMULOS PRIMARIOS Y SU PAPEL EN EL ENVEJECIMIENTO

De acuerdo al modelo A, en una primera etapa de envejecimiento (1) se cree que un gran número de sitios vacantes favorece la nucleación de cúmulos de Cu o Mg, o eventualmente cúmulos mixtos. De hecho se piensa que los sitios vacantes coalescen y quizás forman anillos de dislocaciones. No existe por supuesto ninguna evidencia experimental de esto último. La formación de estos primeros cúmulos está relacionada con un endurecimiento primario de la aleación. Experimentalmente se ha visto a partir de las curvas de dureza Vickers (VHN)-tiempo de tratamiento térmico de envejecimiento a 150°C que este proceso comienza cerca de los 60 segundos, ver figura 5.1 ^{[16][19][20]}.

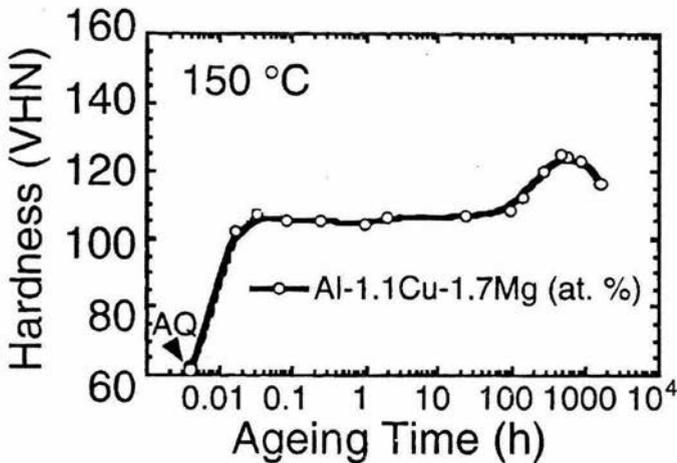


Figura 5.1. Curva de Dureza Vickers - Tiempo de envejecimiento de una aleación Al-Cu-Mg, imagen extraída de referencia.[16]

Resulta interesante que a pesar del tiempo tan corto en que comienza este proceso, no haya de parte del autor ningún resultado a más baja temperatura, esto con el fin de seguir de manera más fina el proceso. No tenemos conocimiento que haya estudios a temperaturas inferiores a 100 °C.

Los resultados que se reportan de los cúmulos primarios a partir de resultados de APFIM son indicativos de que podrían tratarse de cúmulos únicamente formados por Cu y/o Mg.

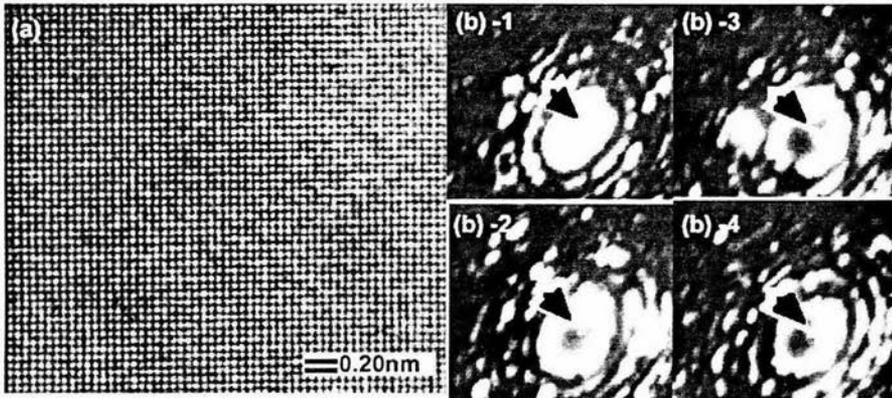


Figura 5.2. (a) Imágenes de HREM de la matriz en una aleación Al-Mg-Si (b) Imágenes obtenidas empleando FIM. Figura obtenida de la referencia [52]

Sin embargo, al estudiar con detalle las limitantes de dicha técnica, encontramos que la determinación precisa de la composición de un cúmulo de menos de 5 nm, como es el caso, es un reto^[52], aun en el caso de un precipitado suficientemente grande, no es posible discriminar diferencias de concentración menores al 10%. Por todo lo anterior, nos parece que aunque la evidencia presentada por Ringer^{[16][19]} es indicativa no es contundente.

Es notable apreciar que la microfotografía de HREM de la figura anterior, no muestra ninguna segunda fase. Sin embargo, mediante la microscopía de campo iónico se interpretan cambios asociados a los cúmulos, invisibles desde el punto de vista de HREM.

En nuestro caso, los histogramas de la relación Mg/Cu obtenidos para la matriz de la serie C (figura 4.36) y la serie K (figura 4.39) muestran un contenido relativamente rico en Cu, esto podría ser explicado por un efecto real de precipitados uniformemente distribuidos, aunque también podría ser explicado por un simple efecto de pérdida de Mg debido a la interacción de la muestra con el haz. La interpretación de dicho resultado es difícil, debido a que las imágenes no muestran un cambio de contraste. Sin embargo, los resultados EDS obtenidos para las cadenas también muestran un corrimiento hacia la izquierda en los histogramas de la relación Mg/Cu mismo que podría ser indicativo de una pérdida de Mg, lo cual apoyaría la segunda hipótesis.

Para Charai *et al*^[23], modelo B, la evidencia de la formación de fases precursoras (cúmulos y zonas GPB) se basa en curvas de calorimetría (figura 3.1 extraída de referencia [23]) e imágenes HREM.

En nuestro caso, obtuvimos imágenes en donde se muestran estructuras similares a las identificadas por Charai *et al.* como cúmulos, cabe mencionar que dichas estructura identificadas

de esta manera por Charaï *et al*, son identificadas por Ringer *et al* como zonas GPB. Debido a la similitud de los resultados en este trabajo se adoptó la clasificación determinada por Charaï.

Al filtrar las imágenes correspondiente a dichos cúmulos se pudo determinar que éstos no tienen un aspecto no totalmente cristalino. En el modelo propuesto por Charaï *et al* ^[23] se plantea que pueda existir una similitud estructural entre estos cúmulos y la fase S', que ha sido reportada como ortorrómbica. En nuestro estudio los patrones de difracción obtenidos por FFT muestran dominios cristalinos encontrados dentro de los cúmulos los cuales podrían estar directamente asociados con la formación de la fase S' como lo propone Charaï *et al*. Esto es porque los puntos encontrados dentro de los anillos difusos de los cúmulos tienen una periodicidad idéntica en al menos una de sus direcciones con respecto a la fase S', dichos resultados se muestran en la figura 5.3. Dicha imagen se obtuvo superponiendo una FFT correspondiente a un cúmulo y a un precipitado de la fase estable S, tomando como referencia la red del Al.

En el trabajo presentado por Charaï *et al*. no se muestran análisis EDS, pues resulta muy complicado hacerlos con la debida precisión debido a que como ya se ha explicado anteriormente el haz electrónico al impactar la muestra por más de 10 segundos provoca un daño muy visible e incluso la formación de un orificio en el lugar de impacto. Por otro lado, si se reducen los tiempos para limitar los daños, no se obtienen conteos con suficiente calidad estadística. Basados en muestras preparadas por Zahra nosotros pudimos efectuar conteos más confiables por acumulación de conteos sobre partículas equivalentes. Los histogramas correspondientes a los análisis EDS realizados en las partículas de la serie C (figura 4.38) y de la serie K (figura 4.41) reflejan una gran variación en la relación Cu/Mg.

En los resultados de la serie C, es claro que las partículas tienen un contenido variable de Mg y Cu, podemos prácticamente descartar la hipótesis sobre partículas únicamente de Cu o de Mg. La mayor frecuencia de mediciones se encuentra en relaciones Mg/Cu mayores a 1, esto podría indicar de que las partículas tuvieran un contenido mayor de Mg. Sin embargo, en estos histogramas encontramos contribuciones propias de la matriz, esto es debido a que la deriva de la imagen aunada al tamaño de la partícula provoca que la zona analizada invada a la matriz. Mientras que, para los resultados obtenidos en la serie K, es posible identificar de manera sencilla la contribución proveniente de la matriz y la de las partículas, obteniendo como resultado que dichas partículas tienden a ser más ricas en Cu que en Mg.

Como se mencionó en el capítulo anterior, la selección de las regiones para los análisis EDS se hizo en base al tamaño y la morfología de las estructuras, por lo que se cree que dichas partículas corresponden únicamente a cúmulos.

El gran intervalo de variación parece apoyar la idea de que los cúmulos tienen un gran contenido de sitios vacantes. No tenemos ninguna evidencia de la cantidad de sitios vacantes en la

aleación, pero se entiende el argumento presentado por Charai *et al* ^[23] en el sentido de que los sitios vacantes facilitan la movilidad del Mg y Cu promoviendo con ello la formación de estos cúmulos.

- Cúmulo
- Precipitado de la fase S

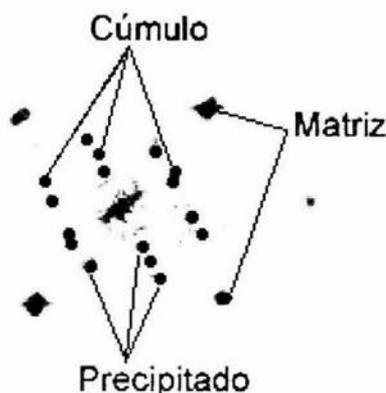


Figura 5.3 Superposición de los patrones de difracción numéricos de cúmulos y precipitados de la fase S, en donde se puede observar que estas fases podrían estar relacionadas estructuralmente

2) LAS ZONAS GPB, SU TEMPERATURA DE FORMACIÓN Y DISOLUCIÓN

Las zonas GP son ampliamente conocidas en las aleaciones Al-Cu, donde son vistas como estructuras planas y precursoras de la fase θ' . Las zonas llamadas GPB son introducidas por Silcock para nombrar estructuras cilíndricas de 2nm de radio (resultados hechos por difracción de RX a bajo ángulo). A partir de entonces existe una gran confusión para nombrar a aquellas estructuras formadas en los primeras etapas de la precipitación, un ejemplo de esto se da en los dos modelos presentados en la tabla anterior. Para Charai *et al* ^[23] las zonas GPB continúan siendo planas, incluso monocapas, mientras que Ringer *et al.* ^[50] llama a las GPB a estructuras tipo cilíndricas como las nombró Silcock.

Para Charai *et al.* la existencia de las zonas GPB se explica primeramente por un pico que aparece en muestras de calorimetría ver figura 3.1 y por evidencia directa en imágenes HREM y sus correspondientes FFT ^[23]. Las zonas GPB son difíciles de hallar en modo imagen y en modo difracción se aprecian como líneas en las direcciones [010], en su modelo no se discuten las fases ocultas, discutidas en la sección anterior.

La importancia que Charai ve en estas zonas se basa en suposición que la aglomeración de las zonas GPB dan origen a la fase S". En los resultados presentados, se propone que las zonas GPB, consisten en monocapas ricas en Cu ordenadas en planos $\{002\}_{Al}$.^[23]

Para Ringer *et al.*^{[19][50]} las zonas GPB se forman a temperaturas en un rango de 120–200°C, en sus estudios se confirma la presencia de zonas GPB en muestras envejecidas por 50 horas a 150°C, sin embargo, para muestras envejecidas por 5 minutos a 150°C no se pudieron encontrar efectos de contraste normalmente atribuidos a la presencia de las zonas GPB, en base a estos resultados Ringer *et al.* niegan la presencia de las zonas en intervalos cortos de tiempo, por lo que se apoya la hipótesis de que la segunda etapa de endurecimiento está asociada con la formación de las zonas GPB.^[19]

En nuestro estudio, la única muestra en donde se tienen evidencias en imagen de dichas zonas es una serie rica en Mg (serie R) lo que parece confirmar una hipótesis de la literatura^[22] en donde se dice que el Mg podría estabilizar estas zonas. Cabe mencionar que la identificación de dichas imágenes se hizo conforme a la clasificación propuesta por Charai *et al.*

Los patrones de difracción reportados en la literatura para dichas zonas, son similares a los mostrados en la figura 4.28(b). Realizando este mismo análisis en regiones similares en modo imagen pudimos observar que las líneas mostradas en la figura 4.28(b) en las direcciones $(010)_{Al}$, están formadas por puntos, como se muestra en la imagen de la figura 4.32(b) y figura 4.32(c). Este patrón de difracción también fue encontrado en muestras de la serie K, pero a comparación de las muestras de la serie R, en modo imagen no era posible observar nada, hasta que las imágenes fueron filtradas. Las imágenes filtradas de la serie K mostrada en la figura 4.21 es similar, a la imagen filtrada correspondiente a la serie R mostrada en la figura 4.33.

3) LA EXISTENCIA O NO DE LA FASE S"

Para Charai *et al.*^[23] la aglomeración de monocapas de zonas GPB originan a la fase S", por medio de patrones FFT obtenidos en imágenes de HREM se ha observado que las líneas difusas correspondientes a las zonas GPB van convirtiéndose en una serie de puntos conforme se incrementa el apilamiento de capas y mantienen la misma posición con respecto a las reflexiones de los planos de la matriz. En este modelo se propone que la red de la fase S" es monoclinica con

parámetros de red $a_{S''}= 0.320$ nm, $b_{S''}= a_{Al}$ y $c_{S''}= 0.254$ nm. La existencia de la fase es S'' es apoyada por Bagaryastky, Cuisat et al.^[9], Zahra et al.^{[23][17]}, y Ratchev et al.^{[22][18]}

La estructura de la fase S'' es aún controvertida, en un estudio reciente Wang propuso que tiene una estructura coherente con la matriz. Está formada por el remplazo de algunos átomos de Al con Cu y/o Mg, y tiene una estructura ortorrómbica con grupo espacial $Imm2$ y parámetros de red $a=0.405$ nm, $b=1.62$ nm y $c=0.405$ nm.^[53]

Ringer et al.^[19] niegan la existencia de la fase S'' argumentando que los resultados mostrados por Zahra et al.^[18] corresponden a una variante de orientación de la fase de equilibrio S. Silcock, Wilson y Partridge y Jena et al. no han podido confirmar la presencia de la fase S'' .^[45]

En nuestro estudio encontramos patrones similares a los mostrados por Charai et al.^[23]. La fase S'' no se pudo observar en muestras envejecidas por 4 horas a 200°C (Serie C), sin embargo, si fue posible detectarla en muestra envejecidas por 4 días a 150°C (Serie K).

En la figura 5.4 se muestra el difractograma encontrado en este estudio y que es muy similar al identificado por Charai et al. como la fase S'' . La explicación citada por Ringer para refutar la fase S'' y verla como una variante de la fase S, no se puede aplicarse a este patrón de difracción. Por lo anterior, concluimos que la fase S'' existe, o en todo caso se trata de una "distorsión" distinta a todo lo mencionado hasta ahora.

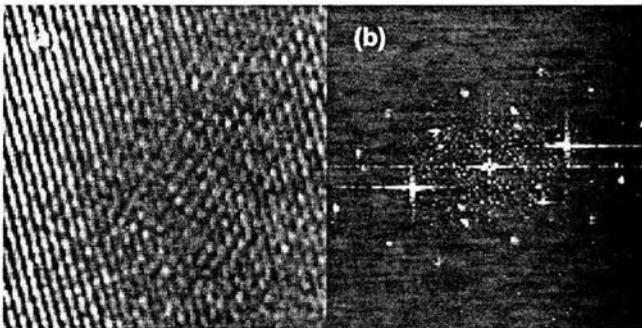


Figura 5.4. Imagen de la fase S'' encontrada en una muestra de la serie K (a) modo imagen, (b) patrón FFT de la imagen mostrada en (a) y (c) Esquema del patrón FFT

La imagen de la figura 5.4 se filtró empleando un filtro de Fourier, con el fin de obtener mayor información de la estructura de dicha fase. La imagen filtrada y su FFT se presenta en la figura 5.5(a). Esta imagen es muy similar a la mostrada por Charai et al (ver figura 5.5(b)).

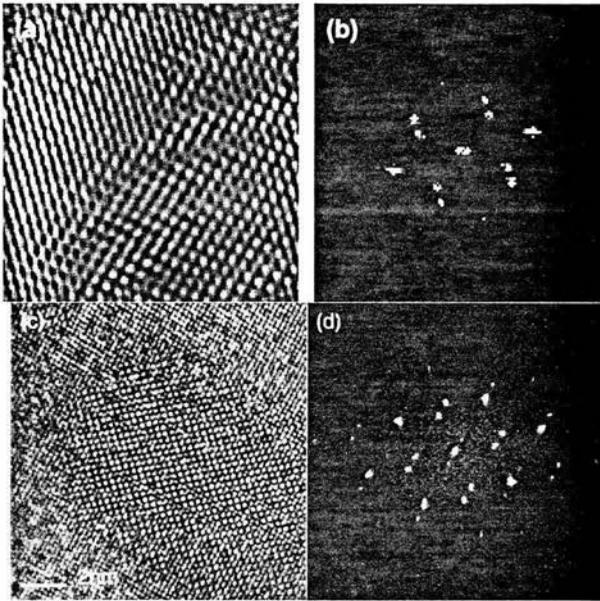


Figura 5.5. (a) Imagen filtrada de la fase S'' ; (b) FFT de la imagen mostrada en el inciso (a); (c) y (d) Imagen de HREM y su correspondiente FFT publicada por Charaï et al. referencia [23]

Se realizó una simulación de la estructura propuesta por Wang et al.^[53] empleando el programa SIMULATEM. al comparar la imagen simulada con la imagen experimental no se pudo distinguir la estructura. Sin embargo, al compararla con la imagen experimental filtrada si fue posible obtener una buena relación de las estructuras. Ver figura 5.6.

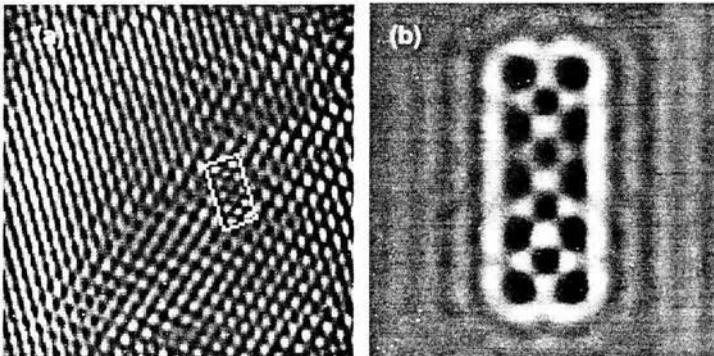
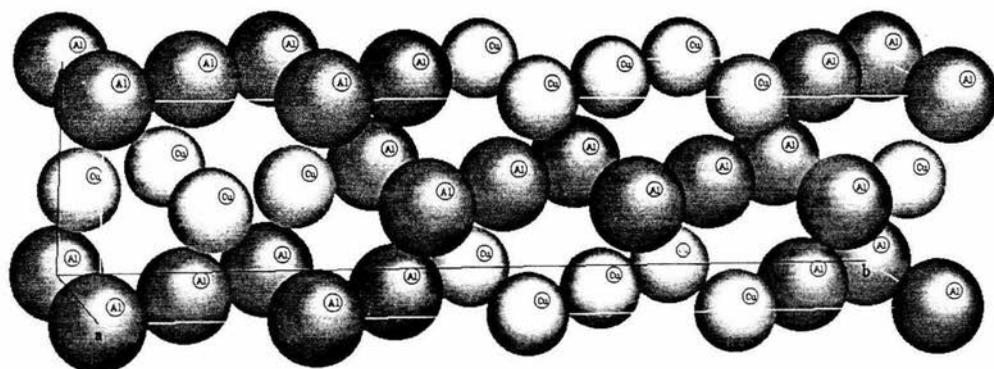


Figura 5.6. (a) Imagen experimental correspondiente a la fase S'' donde se muestra la celda unitaria y (b) simulación de la fase S'' hecha en SIMULATEM con un eje de zona [001]

También se simuló el modelo propuesto por Wang empleando CARINE con el fin de obtener los patrones de difracción experimentales los resultados se muestran en la figura 5.7.



2,0,0 2,2,0 2,4,0 2,6,0 2,8,0

a^* 1,1,0 1,3,0 1,5,0 1,7,0

b^* 0,2,0 0,4,0 0,6,0 0,8,0

Eje de zona [0 0 1]

Figura 5.7. Simulaciones hechas empleando CARINE de la estructura de la fase S^{''} propuesta por Wang^[53]

Las distancias de las proyecciones, mostradas en la figura 5.4 (b), con respecto al punto central son: 0.254 nm y 0.320 nm, según el modelo propuesto por Wang estas distancias corresponden con los planos (1 5 0)S^{''} y (1 3 0)S^{''}, respectivamente. Los planos (2 0 0)S^{''} tienen la misma distancias que los planos (0 0 2)Al, los planos (0 8 0)S^{''} corresponden a los planos (0 2 0)Al, mientras que los planos (2 8 0)S^{''} corresponden a los planos (0 2 2)Al. Los resultados obtenidos se muestran con mayor detalle en la tabla 5.2

| planos de la fase S'' | planos del Al | Distancia interplanar experimental [Å] | Distancia interplanar teórica [Å] |
|-----------------------|---------------|--|-----------------------------------|
| (1 5 0) | ----- | 2.54 | 2.53 |
| (1 3 0) | ----- | 3.20 | 3.24 |
| (2 0 0) | (0 0 2) | ----- | 2.025 |
| (0 8 0) | (0 2 0) | ----- | 2.025 |
| (2 8 0) | (0 2 2) | ----- | 1.432 |

Tabla 5.2 Distancias interplanares de la fase S'' experimental y teóricas.

4) LA MORFOLOGÍA DE LA FASE S Y DE S'

Wilson y Partridge encontraron en una aleación Al-2.5%*m* Cu-1.2%*m* Mg envejecida a 190 °C encontraron que la fase S' y S nuclean heterogéneamente en los anillos de dislocaciones originadas por el templado, formando placas corrugadas en los planos {210}_{Al}. En un trabajo posterior Gupta et al. encontraron en una aleación con una relación Cu/Mg=2 similar a la estudiada por Wilson y Partridge, pero con un contenido total de solutos menor (Al-1.53%*m* Cu-0.79%*m* Mg envejecida a 190 °C), que los precipitados de la fase S' y S tenían una morfología cilíndrica, basándose en estos resultados concluyeron que la morfología de los precipitados está influenciado por el contenido total de solutos en la aleación.^[45]

En nuestro estudio se estudiaron aleaciones con una relación Cu/Mg≈1.67 y se encontraron dos morfologías de los precipitados de la fase S' y S. Se encontraron precipitados con forma de islas y en forma de listones. Los precipitados con forma de listones se encontraron principalmente en las muestras envejecidas a 150 °C (Serie K), mientras que en las muestras envejecidas a 200 °C (Serie C) se encontraron precipitados principalmente en forma de islas, lo que es indicativo de que no sólo el contenido total de solutos en la aleación influencia la morfología de los precipitados, sino que también la temperatura desempeña un papel importante.

No se encontraron diferencias apreciables en los patrones de difracción correspondientes a las fase S' y S como propone Charaï et al.^[23] La diferencia entre estas fases es únicamente su grado de coherencia con la matriz, mismo que es observado en la imágenes de HREM. Los precipitados de la fase S' no tienen fronteras bien definidas y presentan un contraste alrededor de las mismas debido al esfuerzo generado por la coherencia con la matriz. Mientras que los precipitados de la fase S tienen bordes bien definidos y no presentan contraste en su alrededor.

Radmilovic^[22], menciona que podrían haber dos sitios para la nucleación de la fase S, el primero sería a partir de los cúmulos, lo cual se discutió en el inciso (a) de este capítulo, y el segundo a partir de las fronteras de grano o subgrano. De ser cierto esto, entonces la temperatura podría privilegiar un sitio sobre otro y dar lugar a morfologías finales distintas.

5) ES POSIBLE MEDIR U OBSERVAR EL EFECTO GLOBAL DE LOS PRECIPITADOS SOBRE EL CAMPO ELÁSTICO DE LA MATRIZ

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X en cada una de las aleaciones Al-Cu-Mg sometidas a distintos tratamientos térmicos muestran únicamente la matriz de aluminio. Las otras fases tales como la fase de equilibrio S(Al₂CuMg) están por debajo del límite de detección del equipo. Sin embargo, existe un efecto indirecto de la presencia de cúmulos en el ancho de los picos de difracción del Al.

Se analizaron los anchos de los picos a partir de las gráficas $\beta \cos \theta - \text{Sen } \theta / E_{hkl}$, véase figura 4.9. Es conocido que se tiene un ensanchamiento de los picos de difracción debido a dos efectos^[27]. El primero es ocasionado por la presencia de cristales muy pequeños y provoca que las curvas no pasen por el origen y el segundo se debe a la existencia de distorsiones en la red cristalina dando como resultado que las rectas no sean horizontales sino que tengan una cierta pendiente, la relación podría no ser lineal si los efectos son mutuamente dependientes. En nuestro estudio, observamos que se obtienen rectas que no pasan por el origen, esto indicaría que se tienen los dos efectos combinados pero que ambos son independientes.

Dado lo anterior, esperaríamos que estos precipitados generen esfuerzos de tensión y/o compresión a su alrededor. Empleando la técnica de microscopía de fuerza atómica buscamos visualizar dichos esfuerzos pero sin éxito. En efecto, no fue posible detectar los precipitados o su efecto sobre la matriz, únicamente fue posible detectar el estado general de la matriz observando la estructura remanente de la laminación. Las observaciones fueron realizadas empleando un escáner estándar, el cual es capaz de analizar áreas con una longitud de 10 μm , se sugiere realizar las observaciones empleando un escáner de alta resolución, pues creemos que esto sería un método muy interesante para evaluar la extensión de las zonas esforzadas así como su posible traslapamiento.

Finalmente, se empleo el método de correlación de imágenes para intentar analizar el seguimiento dinámico de los granos y de sus fronteras durante una deformación. Se tuvo un éxito parcial pues el sistema no es capaz de seguir el contraste intergranular por lo que únicamente se tiene el campo de deformación global.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Basándonos en los resultados discutidos en el capítulo precedente en este trabajo podemos concluir lo siguiente:

1. La fase S'' existe y no puede ser interpretada como una variante de la fase S, lo cual representa uno de los puntos discordantes entre los modelos propuestos de la literatura. Los resultados obtenidos empleando HREM y sus correspondientes FFT apoyan el modelo propuesto recientemente por Wang et al., en el cual la fase S'' tiene una estructura ortorrómbica con grupo espacial Imm2 y parámetros de red $a=0.405$ nm, $b=1.62$ nm y $c=0.405$ nm.
2. Los resultados de EDS sobre los cúmulos observados muestran que éstos tienen una composición mixta, es decir, contienen tanto átomos de Cu como de Mg. Esto en contradicción con algunas ideas en donde se prevén cúmulos de fases puras. Al parecer los cúmulos tienden a ser ricos en Mg, sin embargo, esta afirmación tiene que ser matizada con el hecho de que dichos cúmulos son muy pequeños y podrían haber conteos involuntarios provenientes de la matriz que se suman a los del cúmulo.
3. Los cúmulos tienen una estructura que no es totalmente cristalina. Los FFT correspondiente a los cúmulos muestran una zona de dispersión difusa y dentro de estas zonas de dispersión se observaron puntos bien definidos. Dichos puntos corresponden a dominios cristalinos los cuales parecen estar relacionados al menos en una de sus direcciones con la fase S'. Este resultado apoya la hipótesis de que dichos cúmulos actúan como sitios de nucleación de la fase S'.
4. Se observaron zonas GPB, la morfología de dichas zonas es controvertida en la literatura, Nosotros observamos que dichas zonas tienen forma de capas. Las zonas GPB fueron mejor vistas en muestras con una mayor concentración de Mg, relación Cu/Mg=0.143 (serie R), por lo que se cree que el Mg estabiliza dichas zonas tal y como algunos autores lo afirman.
5. La morfología de la fase S varía no sólo con el contenido de soluto, como está reportado sino también con la temperatura. Como se ha mencionado con anterioridad, se cree que los cúmulos actúan como sitios de nucleación de la fase S. Por otro lado, se ha encontrado que la fase S' también puede nuclear en las sub-fronteras de grano, por lo que la temperatura parecería favorecer alguno de estos sitios de nucleación.

6. La composición de la serie R cae en una zona trifásica (α -S-T) dentro del diagrama ternario de fases Al-Cu-Mg. Sin embargo, la fase T no fue observada. Esto ha sido reportado con frecuencia, la fase T parece tener una cinética de formación muy lenta.
7. A partir del análisis del ancho de pico de los difractogramas de RX, concluimos que el efecto del tamaño de grano y el esfuerzo inducido por la presencia de los precipitados, no están relacionados, es decir, que los dos mecanismos actúan como mecanismos de endurecimiento de manera independiente.
8. No parece factible medir con suficiente precisión la deformación elástica producida por los precipitados empleando el método de correlación de imágenes.

PERSPECTIVAS

Para continuar este estudio se proponen los siguientes puntos:

- ❖ En estudios recientes, aún no publicados^[32] se ha intentado proponer una estructura cristalina para la fase S'' que explique las imágenes de HREM reportadas por Charal^[23] y vistas también en este estudio. Sin embargo, nos parece importante afinar dicha estructura y comprobar su validez en otras orientaciones. Hasta ahora únicamente se tiene información de la fase S'' en el eje de zona $[100]_{Al}$.
- ❖ Por otra parte, la contradicción existente entre los diferentes diagramas ternarios Al-Cu-Mg en la zona rica en Al señalan la necesidad de hacer un estudio termodinámico exhaustivo para precisarlo.

ANEXO

ANEXO. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, EQUILIBRIO TÉRMICO Y TEORÍAS DE NUCLEACIÓN

ENERGÍA LIBRE Y EQUILIBRIO TÉRMICO

Como sabemos la energía libre de Gibbs es una función termodinámica que nos sirve como criterio de equilibrio para un sistema que se mantenga a una presión y a una temperatura determinada. La función de la energía libre de Gibbs esta dada por:

$$G = H - TS \quad (A1.1)$$

Donde H ($H = U + PV$) es la entalpía, T la temperatura y S la entropía del sistema.

Cuando un sistema se acerca al equilibrio, la función de Gibbs toma un valor mínimo y en el caso límite de equilibrio dG toma un valor de cero. En la tabla A1.1 se muestra el criterio de equilibrio empleando la función de Gibbs:

| |
|---|
| $dG_{T,P,N} < 0$; entonces el proceso es espontáneo |
| $dG_{T,P,N} = 0$; entonces el proceso es reversible |
| $dG_{T,P,N} > 0$; entonces el proceso es antinatural |

Tabla A1.1. Criterios de equilibrio en función de dG

La energía libre de un átomo disuelto en solución es diferente a la energía libre de un átomo en su estado puro, esta energía esta dado por:

$$\bar{G}_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (A1.2)$$

Donde G es la energía libre del sistema y n_i es el número i de átomos. El término \bar{G}_i es conocido como *potencial químico*, y se representa con el símbolo μ_i .

Para describir a una aleación es necesario encontrar una expresión para la energía libre por mol de solución. La energía libre de mezcla se define como:

$$\Delta G_m = G_s - G_p \quad (A1.3)$$

G_s es la energía libre por mol de solución, y G_p es la energía libre por mol de componentes no mezclados, G_s y G_p puede ser escritos como:

$$G_s = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 + \dots \quad (A1.4)$$

$$G_p = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + \dots \quad (A1.5)$$

x_i es la fracción molar i y G_i^0 es la energía libre por mol de i puro a una atmósfera de presión, por lo tanto la energía libre de mezcla puede representarse como:

$$\Delta G_m = \sum_i x_i [\bar{G}_i - G_i^0] \quad (A1.6)$$

Se puede demostrar que:

$$\bar{G}_i - G_i^0 = RT \ln a_i \quad (\text{A1.7})$$

Donde el término a_i se conoce como la actividad del componente i , y es aproximadamente igual a p_i/p_i^0 donde p_i^0 es la presión parcial de vapor de i puro a 1 atm. Para mezclas ideales se cumple que $p_i = x_i p_i^0$, para mezclas reales se tiene que $a_i = \gamma_i x_i$ de manera que tenemos:

$$\Delta G_m = \sum_i x_i [\bar{G}_i - G_i^0] = RT \sum_i x_i [\ln \gamma_i x_i] = RT \sum_i x_i \ln x_i + RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (\text{A1.8})$$

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{id} + \Delta G_m^{xs} \quad (\text{A1.9})$$

Donde ΔG_m^{xs} es la energía libre de mezcla de exceso y ΔG_m^{id} es la energía libre de mezcla de una solución ideal.

Si tenemos una solución ideal binaria entonces la energía libre de mezcla esta dada por

$$\Delta G_m = RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{A1.10})$$

En el caso de las soluciones ideales no existe diferencia en las energías de enlace de los átomos i , por lo tanto $\Delta H_m = 0$, es decir, $\Delta G_m = -T \Delta S_m$, por lo tanto:

$$\Delta S_m = -R [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] \quad (\text{A1.11})$$

La energía libre por mol de aleación G_s está dado por la ecuación:

$$G_s = G_A^0 + (G_B^0 - G_A^0)x_B + \Delta G_m \quad (\text{A1.12})$$

En las figuras A1.1(a) y A1.1(b) se muestran las gráficas de ΔG_m y G_s en función de la composición x_B . En estas se puede observar que la energía libre siempre menor cuando los componentes se encuentran mezclados. Esto significa que, en sistemas ideales los componentes puros prefieren formar soluciones.

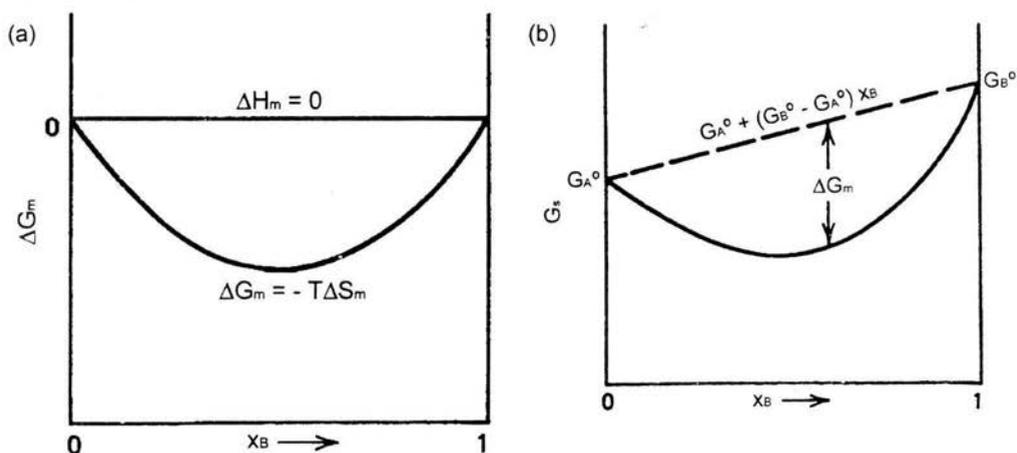


Figura A1.1 (a) Gráfica de $\Delta G_m - x_B$ para una solución ideal; (b) Gráfica de $G_s - x_B$ para una solución ideal.

En sistemas no – ideales, el termino $\Delta H_m \neq 0$. Para aleaciones que liberan calor al ser mezcladas (exotérmicas) ΔH_m es negativo, figura 1.2(a), para aleaciones que requieren calor para ser mezcladas (endotérmicas) ΔH_m es positivo, figura A1.2(b). Cabe notar que en aleaciones exotérmicas la energía libre siempre disminuye al formarse la mezcla, mientras que en aleaciones endotérmicas se tienen composiciones para las cuales la energía libre se incrementa sobre el estado no mezclado, por lo tanto a estas composiciones no se formarán soluciones^[1].

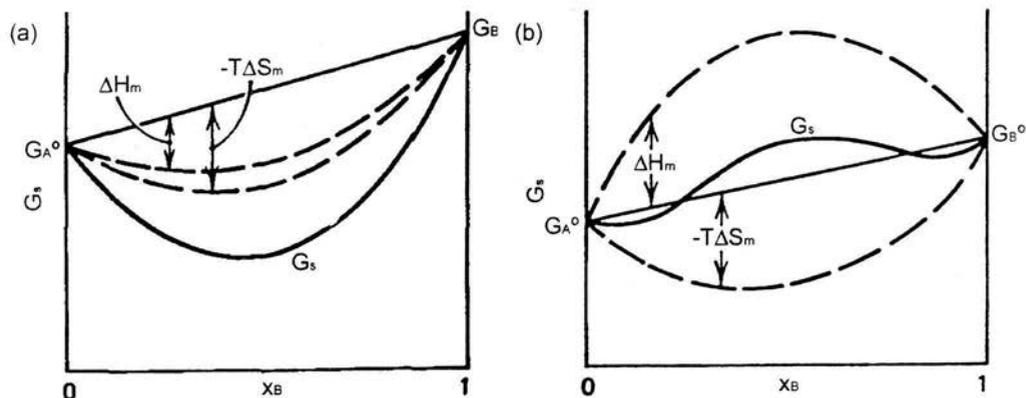


Figura A1.2. (a) Gráfica de $G_s - x_B$ para una solución exotérmica; (b) Gráfica de $G_s - x_B$ para una solución endotérmica

TEORÍAS DE NUCLEACIÓN

Como se mencionó en el capítulo 1, existen varias teorías que tratan de explicar el fenómeno de nucleación en estado sólido, éstas difieren entre si por las suposiciones que hacen. En este anexo se explicarán algunas particularidades de dichas teorías.

Becker

La teoría de Becker es una extensión de la teoría de la nucleación clásica, ésta es el caso de transformaciones en las cuales sólo intervienen cambios en la composición. Los efectos asociados a la energía de deformación son despreciados.

Si se enfría una aleación de composición N_i de una temperatura T_0 en la región de fase única, hasta una temperatura T inferior en la cual la curva de energía libre está dada por la figura A1.3

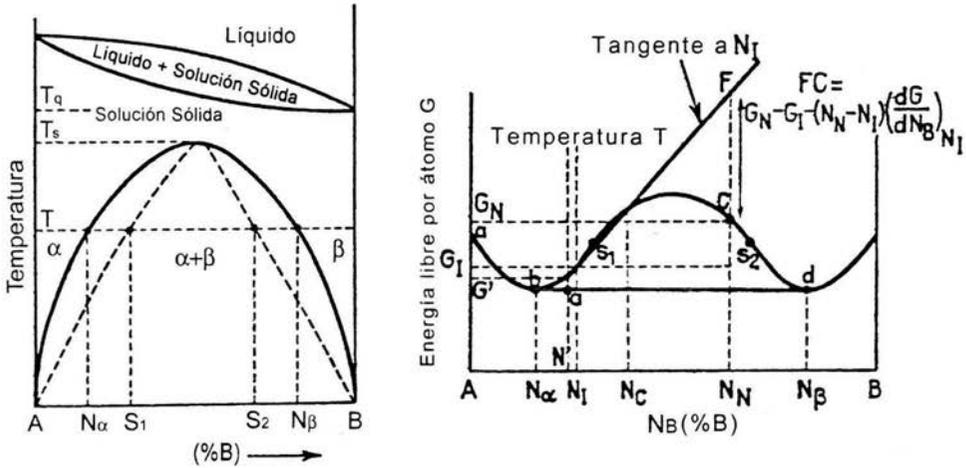


Figura A1.3. Diagrama de equilibrio de un cierta aleación y su correspondiente curva composición – energía libre a una temperatura T

Y sea un núcleo con una composición N_N y una energía libre G_N . La formación de este núcleo provoca un cambio en la composición de la matriz N' . Entonces, la variación de la energía libre del precipitado esta dado por:

$$\Delta G_v = \frac{1}{\lambda} \left[G_N - G' - (N_N - N') \left(\frac{G_I - G'}{N_I - N'} \right) \right] \quad (A1.13)$$

En el momento de la nucleación la cantidad de precipitados que se ha formado es muy pequeña por lo que tiene un mínimo sobre la composición media de la matriz N' y G' difieren muy poco de N_I y G_I , por lo tanto:

$$\Delta G_v = \frac{1}{\lambda} \left[G_N - G_I - (N_N - N_I) \left(\frac{dG}{dN_B} \right)_{N_I} \right] \quad (A1.14)$$

Borelius

Como se mencionó anteriormente, Becker supone que la composición de los núcleos es constante y crecen por variaciones de tamaño.

Borelius basa su modelo en la idea de que un cierto grupo de átomos se vuelve estable por las fluctuaciones en su composición, al igual que en el modelo de Becker se desprecian las energías debidas a tensiones. ΔG es igual a ΔG_v por unidad de volumen del embrión. La energía libre requerida para la formación del núcleo es:

$$\Delta G_v = \left[G_N - G_I - (N_N - N_I) \left(\frac{dG}{dN_B} \right)_{N_I} \right] * (i) \quad (A1.15)$$

Donde i es el número de átomos que contiene el embrión. De esta ecuación se puede observar que la energía libre es igual a cero cuando $N_N=N_I$, el valor mínimo se presenta cuando $N_N=N_{\beta}$ y pasa por un mínimo cuando $N_N=N^*$. El valor de N^* es aquel en el cual $(\partial G/\partial N_B)=(\partial G/\partial N_B)_{N_I}$, es decir, la composición en la cual la tangente a la curva $G - N_B$ es paralela a la tangente de esta misma curva pero a la composición inicial de la aleación, como se observa en la figura A1.4.

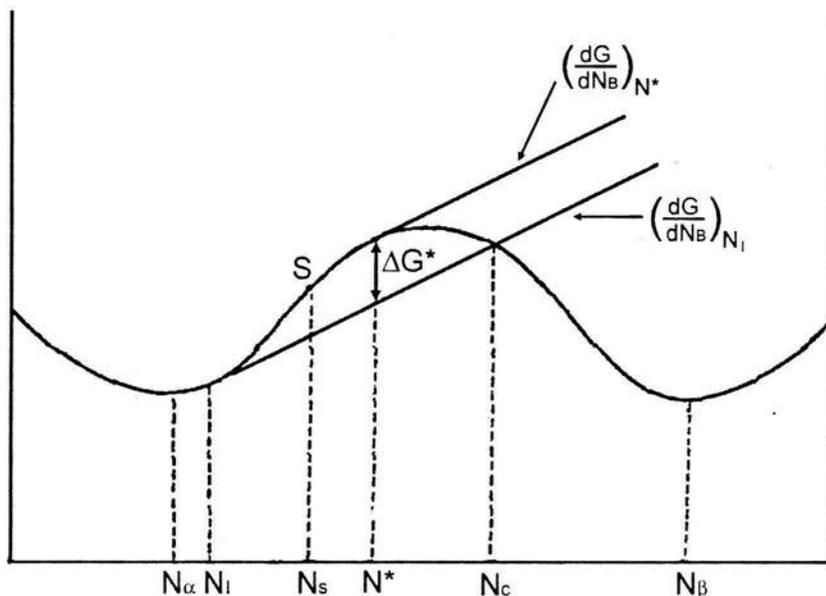


Figura A1.4. Posiciones de la composiciones características en una curva composición - energía libre. Nótese la posición de la composición N^* .

Las fluctuaciones que provoquen cambios en la concentración de átomos B inferiores a N^* son inestables, el grupo de átomos que tengan una concentración superior a N^* pueden tender a aumentar debido a que permiten una reducción de la energía libre.

Hobstetter y Scheil

La teoría desarrollada por Hobstetter y Scheil es una combinación de las teorías de Becker y Borélius; este modelo supone que el núcleo más probable es aquel que combina el tamaño y la composición, provocando la disminución de la energía libre de formación teniendo en cuenta la energía superficial γ y la energía volumétrica ΔG_v , de manera que la energía libre de formación de un embrión que contiene i átomos y una composición N_N en una solución ordenada es:

$$\Delta G = i \left[G_N - G_I - (N_N - N_I) \left(\frac{dG}{dN_B} \right)_{N_I} \right] + \alpha (N_N - N_I)^2 \quad (A1.16)$$

Donde α es un factor geométrico, este valor es estrictamente una variable, sin embargo, se mantiene constante cuando se supone una cierta forma del núcleo.

El primer término corresponde a ΔG_v para un núcleo de tamaño variable i y de composición variable N_N , mientras que el segundo término corresponde a la energía superficial.

Cahn y Hillard

Cahn y Hillard desarrollaron un modelo continuo el cual toma en cuenta la naturaleza difusa de la interfase. En esta teoría la energía libre total de un sistema el cual es inhomogéneo en composición (N) esta dado por:

$$G_v = \iint [G(N_B) + (K_c / 2)(\nabla N_B)^2] dV \quad (A1.17)$$

Donde $G(N_B)$ es la densidad de energía libre local y K_c es el coeficiente de energía del gradiente de composición. El incremento en la energía libre debido a una fluctuación en la composición en una aleación con una composición promedio N_i esta determinado por:

$$\Delta G_v = \iint [\Delta G(N_B) + (K_c / 2)(\nabla N_B)^2] dV \quad (A1.18)$$

Donde

$$\Delta G(N_B) = G(N_B) - G(N_i) - (N_B - N_i) \left(\frac{\partial G}{\partial N_B} \right)_{N_i} \quad (A1.19)$$

En sus estudios encontraron que, para composiciones cercanas a la composición de equilibrio N_α , los núcleos tienen una composición uniforme N_β y una interfase para la cual la energía no varía con la curvatura. Basándose en estos resultados concluyeron que para la teoría clásica, la cual requiere que los núcleos tengan una composición homogénea, N_β es valida únicamente cuando la composición de la aleación N_i sea cercana a N_α , también encontraron que el radio crítico del núcleo diverge a infinito no sólo cerca de N_α como lo predice la teoría clásica sino también cuando se está cerca de N_β .^[4]

^[4] Poduri R., Chen L.Q. *Acta Mater.* Vol 44. Iss 10. Pp 4253. (1996). UK

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Verhoeven J. **Fundamentals of physical metallurgy**. John Wiley & Sons. 1975. EUA.
- [2] Reed-Hill R. **Physical Metallurgy Principles**. University series in Basic Engineering. 1964. EUA.
- [3] Burke J. **La Cinétique des Changements de Phase dans les Métaux**. Pergamon Press. 1965. Francia.
- [4] Poduri R., Chen L.Q. *Acta Mater.* Vol 44. Iss 10. Pp 4253. (1996). UK
- [5] Askeland D. **The science and engineering of materials**. 2ª edición. Chapman and Hall. 1990. EUA
- [6] Callister W. **Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales**. Ed. Reverté S.A. 2000. España.
- [7] Salvo L. Tesis de doctorado. Universidad de Grenoble. 1992. Francia.
- [8] Vesudevan A.K., Doherty R.D. **Aluminum Alloys-Contemporary research and applications**. Treatise on Materials Science. Volumen 31. Academic Press. 1989. EUA
- [9] F. Cuisiat, p. Duval, R. Graf, *Scripta Metall.*, Vol. 18, pp 1051-1056, (1984)
- [10] Gregson P., Flower H. *Acta Metall.* Vol. 33, No. 3, pp 527-537, (1985)
- [11] V. Radmilovic, G. Thomas, G.J. Shiflet, E.A. Starke, *Script. Metall.*, Vol. 23, pp 1141-1146, (1989)
- [12] AK. Jena, A.K. Gupta, M.C. Chaturvedi, *Acta Metall.*, Vol 37, No. 3, pp 885-895, (1989)
- [13] AK. Jena, A.K. Gupta, M.C. Chaturvedi, *Metall transactions A.*, Vol 24A, pp 2181, (1993)
- [14] P. Ratchev, B. Verlinden, P Van Houtte, *Scripta Metall. Et Mater.*, Vol 30, pp 599-604, (1994)
- [15] A.K Mukhopadhyay *et al.* *Acta Mater.* Vol 44, No. 8, pp 3115-3124, (1996)
- [16] S.P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai, I.J. Polmear, *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 5, pp 517-521, (1997)
- [17] A.-M. Zahra, C.Y. Zahra, C. Alfonso, A. Charaï , *Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 11, pp 1553-1558, (1998)
- [18] P. Ratchev, B. Verlinden, P. de Smet, P. Van Houtte, *Acta Mater.* Vol. 46, No. 10, pp 3523-3533, (1998)
- [19] S.P. Ringer, S.K. Caraher, I.J. Polmear, *Scripta Materialia*, Vol. 39, No. 11, pp 1559-1567, (1998)
- [20] P. Ratchev, B. Verlinden, P. de Smet, P. Van Houtte, *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 8, pp 1195-1201, (1998)
- [21] L. Reich, S.P. Ringer, K. Hono, *Phil. Mag. Letters*, Vol 79, No. 9, pp 639 – 648, (1999)
- [22] V. Radmilovic, R. Kilaas, U. Dahmen, G.J. Shiflet, *Acta mater.*, Vol. 47, Nos 15, pp 3987-3997, (1999)

- [23] A. Charaï , T. Walther, C.Alfonso, A.-M. Zahra, C.Y. Zahra, *Acta mater.*, pp 2751-2764, (2000)
- [24] Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K Hono, M. Hasegawa, *Acta mater.*, 49, 913-920, (2001)
- [25] P.I. Gouma, D.J. Lloyd, M.J. Mills, *Mat. Sci. & Eng.*, A319-321, pp 439-442 (2001)
- [26] Bertin E. **Principles and practice of x-ray spectrometric analysis**. Plenum Press. 1975. EUA
- [27] Peiser H., Rooksby H. Wilson A.J. **X-ray diffraction by polycrystalline materials**. Chapman & Hall. Londres.
- [28] Sigrist K. *Thermochimica Acta*. Vol 311.pp. 213-216. (1998)
- [29] Dieter, G. **Mechanical Metallurgy**. 3ª edición. McGraw-Hill. 1986. EUA
- [30] Chen C.J. **Introduction to Scanning Tunneling Microscopy**. Oxford University Press. 1993. EUA.
- [31] Wiesendanger R. **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy**. Cambridge University Press. 1994. EUA.
- [32] Heaton M., Serry F. Scanning probe/atomic force microscopy: Technology overview and update. Digital Instruments.
- [33] Manual de usuario Scanning Probe Microscopy JSPM-4210. Jeol Ltd.
- [34] Prater C., Maivald P., Kjoller K., Heaton M. Tapping Mode Imaging: Applications and Technology. Digital Instruments.
- [35] Babcock K. Prater C. Phase Imaging: Beyond topography. Digital Instruments.
- [36] Lagerrpusch U. *et al.* *Phil. Mag A*. Vol 81. No. 11. pp 2613-2628. 2001.
- [37] Göken M., Vehoff H. *Acta Metall.* Vol 35. No 8. Pp 984-989.1996.
- [38] Göken M. Studies of metallic surface and microstructures with atomic force microscopy. Digital Instruments.
- [39] Yacamán M.J., Reyes J. **Microscopía electrónica. Una mirada al microcosmos**, Fondo de cultura económica.1995.México.
- [40] Williams D., Carter C.B. **Transmission Electron Microscopy. Tomo III**. Imaging. Plenum Press. 1996. EUA
- [41] Su C., Anand L. A new digital image correlation for whole-field displacement measurement. EUA
- [42] Weng W., Liao G., Fan W. An imprve cross-correlation method for (digital) particle image velocimetry. EUA
- [43] Hild F. **CORRELI. A software for displacement field measurements by digital image correlation**. LMT-cachan Internal report no. 254. Université Paris. Francia.
- [44] Manual de usuaria del software FlowMap.
- [45] C.R. Hutchinson, S.P. Ringer, *Metall & Mat. Transactions A*, Vol 31A, pp 2721-2733, (2000)
- [46] T. Buhler, S.G. Fries, P.J. Spencer, H. L. Lukas, *Journal of phase Equilibria*, Vol. 19, No. 4, [30]
- [47] Samajdar I., Verlinden B., Rabet L., Van Houte P. *Mat. Sci & Eng.* vol A266. pp 146-154. (1999)

- [48] Lee D. *Script Metall. Mater.* Vol 32. pp 1689. (1995)
- [49] R. Kilaas, V. Radmilovic, *Ultrmicroscopy* 88, pp 63-72, (2001)
- [50] S.P. Ringer, K. Hono, *Materials Characterization*, 44 pp 101-131, (2000)
- [51] Champness P.E. **Electron diffraction in transmission electron microscope**. Bios Scientific Publishers. 2001. EUA
- [52] Hono K., Murayama M. *High Temperature Materials and Processes*.(1997)
- [53] Wang S.C., Starink M.J. (comunicación privada)
- [54] Willimas D., Carter B. **Transmision electron microscopy. A textbook for materials science**. Plenum Press. 1996. EUA