



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

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

**ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES MECÁNICAS Y CINÉTICA DE
ENVEJECIMIENTO EN ALEACIONES
AL-MG-ZN CON RELACIONES EN PESO
MG/ZN = 0.4**

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. PABLO ANTONIO FERNÁNDEZ REYES

Tutor: Dr. José Gonzalo González Reyes



México, D.F.

2007



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.

DEDICATORIA

A mis papás: José de Jesús Fernández Fernández y Rosa Margarita Reyes Fernández

A mis hermanos: Lucía Fernández Reyes y Jesús Adrián Fernández Reyes

A mis abuelitas: Elvira Fernández Orozco y Margarita Fernández Ocegüera

A todos mis amigos: ellos y yo sabemos quiénes son

A mis tíos y primos

RECONOCIMIENTOS

Al Dr. Gonzalo González Reyes, por la transmisión de sus conocimientos, pero sobre todo por algo más valioso: comprensión, amistad y gran calidad humana.

A mis sinodales. Dr. Juan Genesca Llongueras, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dr. Alfonso Huanosta Tera, Dr. Rafael Schouwenaars Franssens por los valiosos comentarios hechos a esta tesis.

A mis tutores Dr. Alejandro García Hinojosa y al Dr. José Chávez Carvayar por sus aportaciones y apoyo brindado en la realización de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales y a la UNAM por la formación académica que se me dio durante mis estudios

AGRADECIMIENTOS

A mis amigos y compañeros del Instituto, en especial a Omar Novelo, José de Jesús Ramírez, Javier Arreguín, Miguel Suárez, Wendi López, Raúl Ortega, Gabriel Lara, Roberto Rosas, Rodrigo Torres, Mónica Martínez, Mario Ruiz.

A mis amigos: Gibran Noé, Mark Medina, Rafael Muñoz, Laura Obregón, Flavio Galván, Fred Nadolph, José Castañeda, Mónica Ruiz, Paulina Ruiz., Héctor Moreno, Dinorah Moreno, Eduardo Cuervo, Juan Pablo de la Parra, José Luis Sentíes, Gabriela Sentíes, Fernanda León, por el apoyo moral y la compañía.

A Omar Novelo Peralta por su ayuda en el análisis e interpretación de resultados de microscopía.

A Gabriel Angel Lara Rodríguez por su ayuda en todo el proceso de elaboración de las muestras.

A Esteban Fregoso Israel, por su ayuda en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido.

A Leticia Baños Löpez, por la ayuda que me brindó en los experimentos de difracción de Rayos X.

A Alejandro García Hinojosa por la ayuda en la realización de las pruebas de composición química de las aleaciones.

A Rosario Santibañes, secretaria del departamento de materiales metálicos y cerámicos.

A todo el personal de la biblioteca del instituto.

Al personal de intendencia y de vigilancia del Instituto de Investigaciones en Materiales.

A CONACYT por el apoyo económico entregado a lo largo de mis estudios de posgrado.

A todos los que pagan impuestos, porque sin ellos este trabajo no hubiera sido posible.

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
1. Bases Teóricas	3
1.1 Consideraciones termodinámicas.....	3
1.1.1 Nucleación.....	3
1.1.2 Nucleación homogénea en estado sólido.....	3
1.1.3 Nucleación heterogénea en estado sólido.....	6
1.2 Precipitación.....	7
1.2.1 Generalidades.....	7
1.2.2 Formación de fases de transición metaestables.....	8
1.2.3 Endurecimiento por precipitación o envejecimiento.....	10
2. Aleaciones Al-Zn-Mg	15
2.1 Aleaciones Al-Zn-Mg.....	15
2.1.1 Generalidades.....	15
2.1.2 Diagrama de fases en equilibrio.....	17
2.1.3 Fase η	22
2.1.4 Fase τ	22
2.1.5 Fase η'	22
2.3 Secuencia de precipitación.....	23
2.4 Particularidades en las propiedades mecánicas.....	25
3. Técnicas Experimentales	27
3.1 Procedimiento experimental.....	27
3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	30
3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	31
3.4 Difracción de rayos X.....	35
3.5 Refinamiento Rietveld.....	38
4. Resultados	40
4.1 Pruebas de dureza.....	40
4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	41
4.3 Difracción de Rayos X y Refinamiento Rietveld.....	45

4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	49
5. Discusión y Análisis de Resultados.....	58
5.1 Incremento en la dureza.....	59
5.2 Cambios debido a la precipitación, observados en las curvas DSC.....	61
5.2.1 Zona I.....	61
5.2.2 Zona II.....	62
5.2.3 Zona III.....	63
5.3 Variación del parámetro de red del Al y microesfuerzos a diferentes tiempos de envejecimiento para ambas aleaciones.....	64
5.4 Presencia de la fase τ en las aleaciones.....	68
Conclusiones	70
Recomendaciones para continuar en la línea de este trabajo	71
Anexo A1 Análisis de datos de DSC	72
Anexo A2 Ley de Bragg, Difracción de Rayos X, Aplicaciones específicas	76
Bibliografía	80

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

1.1	Gráfica de la energía libre para la formación de un núcleo en función del radio r	4
1.2	Líneas de solvus para un diagrama de fases de equilibrio.....	7
1.3	Representación esquemática de los dos tipos de reacciones de precipitación.....	8
1.4	Curvas de energía libre vs composición para un sistema que forma una fase de transición β' antes de alcanzar la fase estable β . Los precipitados I (GP), II (fase intermedia) y III (fase estable) a diferentes temperaturas: T_h y T_l	9
1.5	Diagrama incluyendo fases metaestables.....	9
1.6	Representación de una dislocación móvil cortando una partícula.....	11
1.7		
a	Al ser cortados los precipitados hay deslizamiento de planos y las dislocaciones se apilan en las fronteras de grano.....	12
b	Los esfuerzos se concentran en los bordes de grano (en los puntos triples) debido a la presencia de zonas libres de precipitados.....	12
1.8	Representación de una dislocación pasando por dos partículas espaciadas.....	12
1.9	Representación de la relación entre resistencia y tamaño de partícula para una aleación típica endurecida por precipitación.....	13
2.1	Diagrama calculado para el sistema Al-Mg-Zn a 400K. (fracciones molares) con la ubicación de las dos aleaciones del presente estudio: Aleación 1: Al-2.5%Zn-1%Mg en peso. Aleación 2: Al-5%Zn- 2 %Mg en peso.....	17
2.2	Superficie de liquidus e isotermas de liquidus con la ubicación de las aleaciones utilizadas en este trabajo.....	18
2.3	Isotermas de solidus para el sistema Al-Mg-Zn con la ubicación de las aleaciones utilizadas en este trabajo.....	18
2.4	Isotermas de solvus para el sistema Al-Mg-Zn.....	19
2.5	Sección del sistema Al-Mg-Zn para 5%Zn.....	21
2.6	Sección del sistema Al-Mg-Zn para 2.3% Zn.....	21
2.7		
a	Representación de la fase binaria hexagonal η	23

b	Representación de la fase ternaria cúbica τ	23
3.1	Dibujo del microscopio electrónico de transmisión con sus partes.....	33
3.2	Diagrama que representa el modo de difracción en el microscopio electrónico de transmisión.....	34
4.1	Gráfica de Dureza Vickers vs tiempo de envejecimiento para la aleación 1 (Al-2.27%Zn-0.98%Mg en peso).....	40
4.2	Gráfica de Dureza Vickers vs tiempo de envejecimiento para la aleación 2 (Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso).....	41
4.3	Gráfica DSC para la aleación 1 (Al-2.27%Zn-0.98%Mg en peso) calentando a 10°C/min.....	42
4.4	Gráfica DSC para la aleación 2 (Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso) calentando a 10°C/min.....	43
4.5	Gráfica DSC para la aleación 2 (Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso) calentando a 30°C/min.....	43
4.6	Gráficas de DSC a diferentes tiempos de envejecimiento para la aleación 2 (Al-5.5 %Zn-2.13%Mg en peso).....	44
4.7	Diagramas de difracción de rayos X para el pico (200) del aluminio (izq), con el pico (220) del silicio para diferentes tiempos de la aleación 1.....	47
4.8	Diagramas de difracción de rayos X para el pico (311) del aluminio (izq), con el pico (331) del silicio para diferentes tiempos de la aleación 2.....	48
4.9	Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso), t=47h 6000X.....	49
4.10	Patrón de difracción de electrones para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso) en la zona donde se encuentran los precipitados de la figura 4.9.....	50
4.11	Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso), t=47h, 50000X en donde se observan precipitados de la fase η	51
4.12	Patrón de difracción de electrones para la aleación 1.....	52
4.13	Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 1 t=47h 15000X.....	53
4.14	Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 2, 50,000 aumentos, con un tiempo de envejecimiento de 0.5 h.....	53
4.15		
a	Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 2, 30,000 aumentos con un tiempo de envejecimiento de 8h.....	54

b	Patrón de difracción de la figura 4.27a.....	54
4.16		
a	Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 2, 50,000 aumentos con un tiempo de envejecimiento de 47h.....	55
b	Patrón de difracción de la figura 4.28a.....	55
4.17	Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la aleación 2.....	56
4.18	Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de un precipitado de la aleación 2.....	56
4.19	Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la aleación 2.....	57
4.20		
a	Precipitado con la matriz.....	58
b	Acercamiento en el precipitado con la celda marcada.....	58
c	Imagen filtrada del precipitado.....	58
d	Transformada rápida de Fourier de la red del precipitado.....	58
e	Dibujo del patrón de difracción de electrones del precipitado en su eje de zona [100] hecho con el software Carine 3.1.....	58
5.1	Gráfica de parámetro de red contra tiempo de envejecimiento para la aleación 1, con el parámetro de red del aluminio como referencia.....	65
5.2	Gráfica de ancho debido a microesfuerzos, β_G contra tiempo de envejecimiento para la aleación 1.....	65
5.3	Gráfica de tamaño de cristalito contra tiempo de envejecimiento para la aleación 1.....	66
5.4	Gráfica de parámetro de red contra tiempo de envejecimiento para la aleación 2, con el parámetro de red del aluminio como referencia.....	66
5.5	Gráfica de ancho debido a microesfuerzos, β_G contra tiempo de envejecimiento para la aleación 2.....	67
5.6	Gráfica de tamaño de cristalito contra tiempo de envejecimiento para la aleación 2.....	67

TABLAS

2.1	Solubilidad sólida de elementos en el aluminio.....	15
2.2	Composición química para algunas aleaciones comerciales de la serie 7xxx.....	16
2.3	Reacciones invariantes de aleaciones ternarias Al-Mg-Zn.....	19

2.4 Reacciones monovariantes en aleaciones ternarias Al-Mg-Zn.....	20
2.5 Límite de solubilidad de Mg y de Zn en aluminio sólido en el sistema Al-Mg-Zn.....	20
3.1 Composición de la aleación 1 en peso.....	28
3.2 Composición de la aleación 2 en peso.....	28
3.3 Tiempos de envejecimiento utilizados en este trabajo.....	29
4.1 Correspondencia de los anillos de la figura 4.22 con las fases.....	50
4.2 Correspondencia de los anillos de la figura 4.424 con las fases.....	52
5.1 Relación Zn:Mg de los porcentajes en peso y atómicos de aleaciones Al-Zn-Mg reportadas como endurecidas por precipitación.....	60

INTRODUCCIÓN

El endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio ha sido aprovechado desde hace más de cien años, con el descubrimiento accidental de este proceso por Alfred Wilm.^[1] Entre las aleaciones de aluminio endurecibles por envejecimiento las aleaciones Al-Zn-Mg (pertenecientes a la serie 7xxx) ocupan un lugar especial por su gran resistencia mecánica.

Una de las aplicaciones principales de estas aleaciones se encuentra en la industria automotriz, donde su baja densidad permite un menor consumo de combustible. Sin embargo hasta ahora sólo se ha empleado en automóviles de lujo debido al costo del proceso. Además, sus características mecánicas (su resistencia y una ductilidad anterior al envejecimiento mayor comparada con otras aleaciones de aluminio) y su respuesta a los tratamientos térmicos asociados al horneado de pinturas la hacen muy atractiva. En particular, se aprovecha que durante el ciclo de horneado se lleve a cabo un envejecimiento controlado de la aleación con un consecuente aumento en las propiedades de resistencia mecánica. El principal problema radica en que el horneado típico dura alrededor de 30 min y en ese tiempo se deben de formar los precipitados de tamaño y la coherencia apropiada. Un estudio de los tiempos de precipitación de diversas aleaciones de aluminio tales como Al-Mg-Si y Al-Zn-Mg^[12] muestra que esta última tiene un gran potencial por tener un tiempo de respuesta a los tratamientos térmicos de corta duración.

Si bien estas aleaciones han sido estudiadas desde la década de 1970, todavía hay varios aspectos que se desconocen o que no se entienden del todo: Mondolfo propuso en 1971 que una relación Zn:Mg mayor a 2 es muy importante para obtener suficientes precipitados como para endurecer estas aleaciones. Sin embargo no se ha reportado un umbral mínimo de cantidades absolutas de Mg y Zn para que existan suficientes precipitados como para obtener un endurecimiento significativo.

Los diagramas de fase de esta aleación no son muy exactos en la región rica en aluminio y hay variaciones muy importantes en ellos, como se puede ver en el Capítulo 2. Un asunto que también se ha discutido es la presencia de la fase τ en las aleaciones ya envejecidas. Se ha dicho que para una composición situada en una región del diagrama cercana a la fase rica en aluminio, donde en equilibrio se tiene la fase aluminio, la fase η y la fase τ , no se tendrá fase τ ya en el proceso de envejecimiento. Posteriormente se ha sugerido que esta fase puede existir a temperaturas de envejecimiento elevadas.

Otro problema que se tienen en estas aleaciones, involucra las etapas tempranas de envejecimiento, en donde la secuencia de precipitación es todavía muy discutible. Esto es relevante debido al gran incremento inicial en la dureza mencionado anteriormente. La secuencia de precipitación ha sido estudiada mediante dos técnicas en conjunto: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo las interpretaciones provenientes de DSC son muy variadas.

Recientemente se han hecho estudios de los efectos microelásticos surgidos en la precipitación a través de técnicas de difracción de rayos X y refinamiento Rietveld en aleaciones de Ni. Sin embargo, no se han realizado nada semejante en sistemas base aluminio. Este método podría ser muy eficiente para dar un seguimiento de la precipitación en aleaciones Al-Zn-Mg. Considerando lo anterior:

Los objetivos de esta tesis son:

- Estimar un umbral inferior de la cantidad absoluta de magnesio para que la aleación se endurezca fabricando dos aleaciones con la misma relación Zn:Mg en peso pero con cantidades absolutas variables de ambos elementos. Se analizarán los resultados de dureza en correlación con experimentos de calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- Validar el seguimiento de la precipitación en este tipo de aleaciones, mediante el estudio de los perfiles de los picos de difracción de rayos X y con ello determinar si la precipitación produce efectos elásticos suficientemente notables en la matriz, como para ser detectados por esta técnica.
- Verificar la existencia de las fases η y τ a la temperatura de envejecimiento de las aleaciones de este estudio (180°C) y así validar los diagramas de fase que señalan su existencia en las composiciones utilizadas en este trabajo.

El contenido este trabajo fue organizado de la siguiente manera: En el Capítulo 1 se presentarán las bases teóricas del proceso de nucleación, de la precipitación incluyendo la formación de fases metaestables, se explicará el fenómeno de endurecimiento por precipitación. En el Capítulo 2 se tratará el sistema Al-Zn-Mg en específico, incluyendo las secuencias de precipitación que han sido propuestas a lo largo de los años. El Capítulo 3 incluye la metodología experimental empleada en este trabajo, así como una breve explicación de las técnicas experimentales usadas para alcanzar los objetivos de este trabajo. En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, los que se analizan y discuten en el Capítulo 5. Después se presentan las conclusiones concretas del trabajo. Por último se incluyen algunas recomendaciones para continuar sobre la línea de este estudio.

CAPÍTULO 1: BASES TEÓRICAS

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos del proceso de precipitación. Primero se explican los aspectos termodinámicos y teorías referentes a la nucleación en estado sólido. Enseguida se describe el fenómeno de precipitación. También se describe la causa de la aparición de fases metaestables. Por último se explican los mecanismos de endurecimiento debido a los precipitados.

1.1 Consideraciones Termodinámicas

1.1.1 Nucleación ^[2-6]

La mayoría de las transformaciones que ocurren en el estado sólido se dan por movimientos atómicos activados térmicamente. La nucleación de una fase se puede dar de forma homogénea o heterogénea. Dependiendo del tipo de nucleación que se trate, se tendrá mayor o menor endurecimiento después de la precipitación.

En la nucleación homogénea se da la aparición de núcleos de forma espontánea debido a la variación en la composición de los solutos. Los núcleos se forman de manera aleatoria en el sistema. Esto sólo es posible si el espécimen es homogéneo químicamente y libre de imperfecciones estructurales. Sin embargo, en realidad los sólidos contienen defectos (superficies, dislocaciones, inclusiones, límites de grano, etc.) que hacen que la red no sea perfecta. En la cercanía de los defectos, la energía libre de los átomos es mayor, necesitándose menos energía para la formación de un núcleo. Así, la nucleación se asocia con estas regiones. La nucleación en estos sitios preferenciales se ha designado como nucleación heterogénea.

1.1.2 Nucleación homogénea en estado sólido.

A las temperaturas en que la movilidad térmica es notoria, ocurren acomodamientos de especies atómicas de manera continua. Si una fase es estable termodinámicamente, estas regiones tienen una existencia transitoria y rápidamente se dispersan para ser reemplazadas por otras en un lugar diferente. Sin embargo, si la fase es metaestable estas fluctuaciones son importantes porque son una fuente potencial de núcleos para cambiar a una estructura más estable. Los embriones que se produzcan por fluctuaciones activadas térmicamente varían en tamaño, forma, estructura y composición. El modelo más simple sería asumir que los embriones son uniformes y tienen la misma estructura, composición y propiedades que el producto final. Esta es la base de la teoría de Volmer-Weber y Becker-Döring que se aplica a todos los tipos de transformaciones de fase. ^[6]

De acuerdo con la teoría, la forma y el tamaño del núcleo son las únicas variables. La forma es la que minimiza la energía de formación. La energía que se necesita para formar un núcleo consta de:

- Energía de la interfase, γ
- Energía de deformación elástica (debido a la diferencia de volumen al cambiar la estructura atómica).
- Energía de deformación debido a la distorsión causada por la coherencia total o parcial entre las dos redes.

La energía libre de formación de un núcleo con radio r está determinada por:

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

Donde ΔG_v es la diferencia de energía libre entre las fases, γ es la energía de interfase por unidad de superficie. Cuando el cambio de la energía libre ΔG es negativo, quiere decir que los núcleos ganan más átomos de los que pierden durante las variaciones térmicas. Por lo tanto, la nucleación se efectúa.

Para que exista la condición anterior, es necesario que r sea mayor que cierto valor crítico r^* (Figura 1.1).

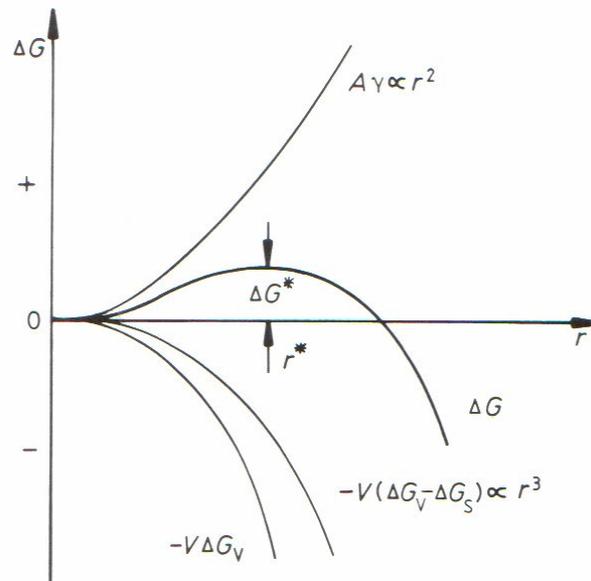


Figura 1.1 Gráfica de la energía libre para la formación de un núcleo en función del radio r

Para calcular el radio crítico r^* se utiliza la ecuación:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1.2)$$

Así, para obtener la energía ΔG^* que se necesita para formar un núcleo de radio r^* es:

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

Sin embargo, estas ecuaciones son válidas para el caso de la solidificación únicamente.^[6] Becker hizo una extensión a la teoría clásica, en la que propuso que en ciertas transformaciones, como una precipitación de una nueva fase sólida a partir de una solución sólida sobresaturada, teniendo las dos fases la misma estructura y sólo variando en composición. Los efectos debido a la energía de deformación se desprecian (se considera que no hay cambio en el volumen al cambiar de fase). Así, la reacción será controlada fundamentalmente por la difusión de un soluto (en una concentración relativamente baja) a través de una matriz, a fin de que el núcleo pueda crecer.

Mientras que Becker asumió que la composición de los embriones es constante y que se vuelven núcleos por fluctuaciones en tamaño ^[6], Borelius asumió que un grupo de átomos de tamaño fijo alcanzan la estabilidad mediante fluctuaciones en la composición. Ignoró las energías de deformación e interfaciales. ^[6]

Posteriormente Hobstetter y Scheil intentaron combinar las teorías de Becker y Borelius. Asumieron que el núcleo con más probabilidades de formarse era el que tuviera una combinación de tamaño y composición que requiriera menor energía libre. Tomaron en cuenta tanto la energía superficial γ como la energía libre volumétrica ΔG_v . ^[6]

Tanto la teoría clásica como sus modificaciones, asumen que la interfaz entre el núcleo y la matriz cambia de composición y/o estructura de manera abrupta y tiene un único valor de energía interfacial. Cahn y Hilliard trataron de solucionar este problema incluyendo el tamaño, la composición y la uniformidad interna como variables de su modelo. Asumieron que el núcleo es esférico. El modelo establece que la energía libre por unidad de volumen G_v de un fluido incompresible de dos componentes, isotrópico que contenga heterogeneidades en su composición es la suma de dos términos: a) La energía libre que el volumen tiene cuando es uniforme b) Un gradiente de energía que está en función de la variación local de la composición.

Así:

$$G_v = \int \left[G(N_B) + \kappa (\nabla N_B)^2 \right] dV \quad (1.4)$$

Donde $G(N_B)$ es la energía libre por unidad de volumen en una solución homogénea de composición N_B y $\kappa (\nabla N_B)^2$ es el término que resulta de los gradientes de composición. Esta relación se puede aplicar tanto para fluctuaciones locales en la composición como para la interfaz entre dos fases de diferente composición. La ecuación también puede servir para sistemas en estado sólido, siempre y cuando los dos componentes tengan un tamaño atómico y estructura cristalina similares. Pero la mayoría de las transformaciones de fase involucran un cambio de volumen debido a una modificación en la estructura o en el parámetro de red.

La formación de una fase en un sólido involucra deformaciones tanto en la matriz como en las partículas formadas. Así como la energía de superficie, la energía de deformación se opone a la formación de un núcleo. Normalmente se asume que la energía de deformación es proporcional al volumen del embrión y, por ello, al número de átomos en el embrión. La energía libre asociada con el embrión resulta:

$$\Delta G_n = n(\Delta g^{\alpha\beta} + \Delta g_s) + \eta\gamma n^{2/3} \quad (1.5)$$

Donde Δg_s es la energía libre de deformación por átomo, $\Delta g^{\alpha\beta}$ es la diferencia de energía libre entre un átomo en la matriz (fase α) y otro en el embrión (fase β); n es el número átomos en el embrión, η es un factor de forma del embrión y γ es la energía libre interfacial específica. $\Delta g^{\alpha\beta}$ es negativa, mientras que Δg_s y γ son positivas. El valor máximo de Δg_s será para los embriones que sean coherentes. Si la magnitud absoluta de Δg_s es mayor a la de $\Delta g^{\alpha\beta}$, significa que ΔG_n se incrementa en magnitud a medida que crece el número de átomos en el embrión. Bajo esta condición, no se forma el núcleo.

Si los planos de red de la partícula tienen continuidad en la matriz, se tiene una interfase coherente. Esto trae como consecuencia la deformación de la red cristalina de la fase primaria. En cambio, si es incoherente la fase secundaria forma su propia red cristalina y no hay deformación de la fase primaria. Un tercer tipo de interfase entre la matriz y la partícula es la frontera semicoherente, en la que existen dislocaciones en dicha frontera. 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 semicoherentes esta energía es inferior y, por lo tanto se tiene una disminución substancial en la energía de formación de núcleo.

Una condición necesaria para la coherencia es que los dos cristales posean planos cristalográficos en los cuales la configuración y el espaciamiento de los átomos sean casi idénticos. La energía de deformación del embrión no es muy dependiente de la forma de la partícula coherente. En cambio, si es incoherente, se tiende a formar partículas planas (pues la energía de deformación está en función del volumen de la partícula).

1.1.3 Nucleación heterogénea en estado sólido

Tiene lugar en sitios preferenciales (superficies libres, límites de grano, dislocaciones, fallas de apilamiento), ya sea disminuyendo γ o con un término negativo 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 porque a) la difusión es mayor ahí; b) debido a que algunos átomos en solución se segregan en estos límites y pueden ser suficientes para formar un núcleo; c) cuando un núcleo se forma en los límites de grano, una parte de la frontera entre los granos desaparece, liberándose energía, y por lo tanto reduciendo la energía de formación del núcleo.

Respecto a las dislocaciones como sitios preferenciales, Cahn asumió un modelo elástico de una dislocación y una interfase incoherente. ^[6] Cahn aseveró que la energía libre de formación de un núcleo posee tres términos: a) un término de energía volumétrico, b) un término de energía superficial y c) un término de energía de deformación (que es negativo como consecuencia de la energía de deformación de la dislocación).

El valor ΔG para un núcleo cilíndrico de longitud unitaria y de radio r es :

$$\Delta G = -A \log r + 2\pi r \gamma + \pi r^2 \Delta G_v \quad (1.6)$$

Donde A es una función de las constantes elásticas.

La tasa de nucleación decrece exponencialmente con el tiempo a temperatura constante, pues los sitios de nucleación (aquellos que tengan el mínimo valor de W) se van terminando. Además el crecimiento difusional de los núcleos hace que la partícula que crece tome átomos de la matriz causando una disminución en la fuerza impulsora de la nucleación. La nucleación procede por un corto tiempo y después para por completo.

1.2 Precipitación

1.2.1 Generalidades

El requerimiento básico para que se de la precipitación es la existencia de una alta solubilidad a temperaturas altas y de una solubilidad menor conforme desciende la temperatura. Como se ve en la figura 1.2 las líneas del diagrama de fase que marcan la máxima solubilidad en una fase de solución sólida son las líneas de solvus. Una aleación de composición original x_2^0 calentada hasta una temperatura T_1 será una solución sólida homogénea. En cambio si ahora se enfría esta aleación a una temperatura T_3 , la fase β se precipitará de la solución sólida, de acuerdo a la reacción:



la cual indica que después de que la fase β se forma el remanente de α en la matriz habrá reducido su composición de x_2^0 a x_2^α .

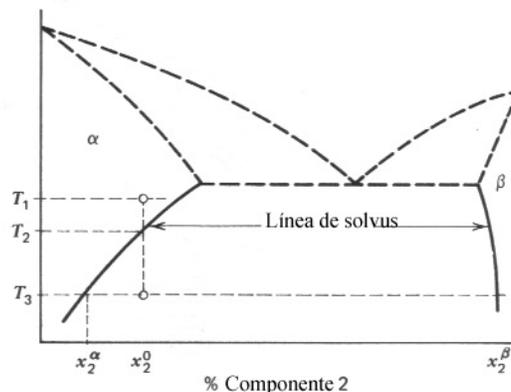


Figura 1.2 Líneas de solvus para un diagrama de fases de equilibrio

Pero si la aleación se enfría rápidamente muy por debajo de T_2 se puede suprimir la precipitación de alguna segunda fase y obtenerse una solución sólida metaestable. Si se enfría rápidamente a temperaturas moderadamente bajas, se puede precipitar una fase diferente, metaestable y por lo tanto no representada en el diagrama de fases en equilibrio. ^[2]

Se han observado dos modos en los que ocurre la reacción de precipitación en equilibrio:

Continuo: La nueva fase nuclea en forma de partículas discretas que crecen en la matriz, como se muestra en la figura 1.3.

Discontinuo: También se le llama precipitación celular. La matriz se transforma en una estructura doble que consiste en placas alternadas, una de la fase de la matriz y otra de la nueva fase, la precipitada.

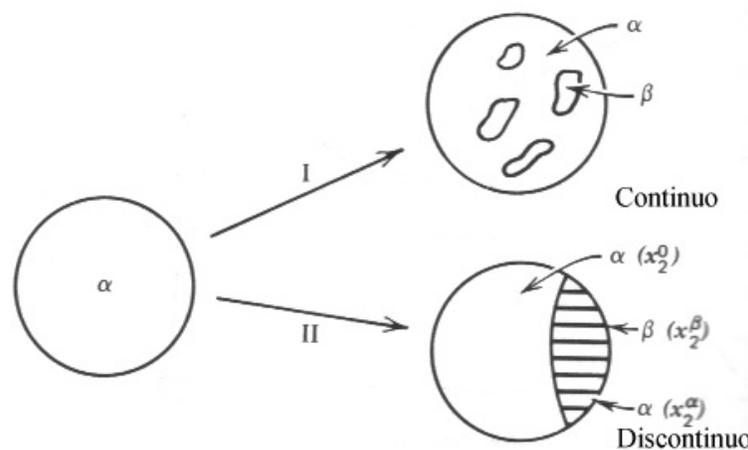


Figura 1.3 Representación esquemática de los dos tipos de reacciones de precipitación.

La forma característica de un precipitado puede ser una placa. Así, estos precipitados se forman generalmente a lo largo de una familia específica de planos $\{hkl\}$ de la matriz o planos habituales. Si el precipitado tiene una morfología acicular, estarán orientados con respecto a ciertas direcciones habituales de la matriz. Estas formas habituales se obtienen cuando el sistema minimiza la energía interfacial.

1.2.2 Formación de fases de transición metaestables.

Una aleación de composición original x_0 (Figura 1.4) se homogeniza por arriba de la temperatura de solvus y luego se temple a una temperatura T_h o a otra más baja T_l . Las curvas de energía libre son $G(\alpha)$ para la fase en solución sólida y $G_v(\beta)$ y $G_v(\text{int})$ para la fase en equilibrio y para el precipitado intermedio (la fase metaestable), respectivamente. La curva para las zonas GP se asume la misma que $G(\alpha)$, pues estas zonas tienen la misma estructura cristalina que la fase α .

Se pueden formar tres tipos de precipitados: zonas GP, precipitados intermedios y el precipitado de equilibrio.

Construyendo una tangente a la curva $G(\alpha)$ en la composición x_0 se determina ΔG_v para cada precipitado.

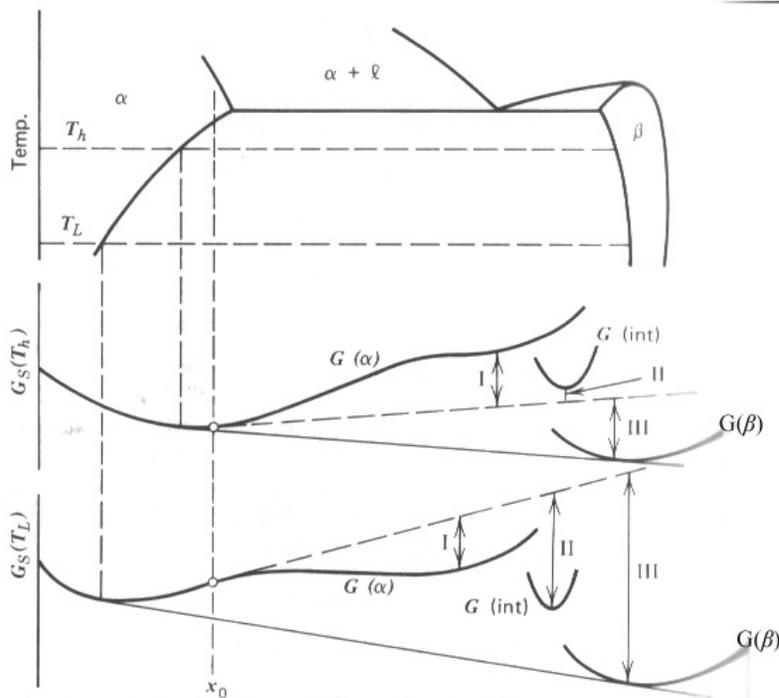


Figura 1.4 Curvas de energía libre vs composición para un sistema que forma una fase de transición β' antes de alcanzar la fase estable β . Los precipitados I (GP), II (fase intermedia) y III (fase estable) a diferentes temperaturas: T_h y T_l .

A la temperatura de templado T_h no es posible formar zona GP o el precipitado intermedio ya que sus valores ΔG_v son positivos y por lo tanto no hay una fuerza impulsora para su formación. Conforme la temperatura de templado baja, ΔG_v es negativa primero para el precipitado intermedio y luego para las zonas GP. (Figura 1.5)

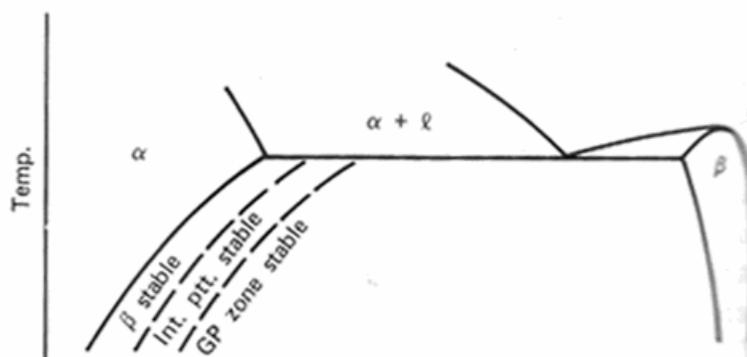


Figura 1.5 Diagrama incluyendo fases metaestables

El primer producto de descomposición en una fase metaestable no es necesariamente la fase más estable, pero sí es la que tiene una fuerza impulsora mayor. A un producto metaestable de estabilidad más baja, se formará preferentemente si el valor de W es menor. Como ΔG_v es menor para una fase de transición que para la fase estable, la fase intermedia sólo se puede formar si su energía superficial es mucho menor que la asociada

con la fase estable. En estos sistemas, generalmente la fase de la matriz y la fase del precipitado estable son muy diferentes en estructura y composición, de manera que no hay coherencia posible entre ellas. Pero una fase metaestable con cierta estructura y composición que facilite la nucleación coherente a partir de la matriz tendrá un valor de energía de superficial menor.

La fase de equilibrio β tiene el valor más negativo, $\Delta G_v(\beta)$. La formación de una fase más estable resulta en la disolución de las fases menos estables formadas en etapas anteriores.

1.2.3 Endurecimiento por precipitación o envejecimiento

Los precipitados de segunda fase, fina y dura, distribuidos en una matriz dúctil son una forma conocida de endurecer aleaciones. Muchas de ellas se pueden endurecer por reacciones de precipitación en estado sólido. La mayoría de las aleaciones endurecidas por este método son no ferrosas, principalmente de aluminio y magnesio. (Al-Cu, Al-Ag, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, y Al-Zn-Mg-Cu, principalmente).^[3]

El endurecimiento por precipitación se obtiene efectuando un tratamiento de solubilización a una aleación, enfriándola rápidamente, seguido de un tratamiento de envejecimiento: la segunda fase debe encontrarse en solución sólida a una temperatura elevada (caso contrario al endurecimiento por dispersión) y mostrar cada vez menos solubilidad conforme baje la temperatura.

Para el tratamiento de solubilización, se calienta la aleación a una temperatura por encima de la de *solvus* y se mantiene a esa temperatura hasta que se obtenga una solución sólida α homogénea. Este tratamiento disuelve los precipitados y reduce la segregación que haya presente.

Después, la aleación, que sólo contiene α_{SS} (solución sólida sobresaturada) y no es una estructura en equilibrio, se enfría con rapidez para que no haya tiempo de que haya sitios potenciales de nucleación para la formación de precipitados.

Finalmente la solución α_{SS} se calienta a una temperatura menor a la de *solvus*. A esta temperatura de envejecimiento, los átomos sólo se difunden distancias cortas.^[4] Como α_{SS} no es estable, los átomos de soluto se acomodan en ciertos sitios, llamados zonas de Guiner-Preston (GP). Estas regiones de segregación conservan la estructura de la matriz y son coherentes, produciendo deformaciones locales, endureciendo la matriz. Después, se formarán precipitados (intermedios, normalmente más grandes en tamaño que las zonas GP) todavía coherentes: normalmente hay coherencia entre la red y los precipitados formados (a diferencia del endurecimiento por dispersión). Estos precipitados intermedios se forman dentro o a partir de las zonas GP para algunas aleaciones, mientras que en otras pueden nuclear a partir de defectos de red, como dislocaciones.^[7] Conforme continúa el envejecimiento los precipitados adquieren un mayor grado de orden siendo coherentes, induciendo un máximo grado de dureza en la matriz. Después el precipitado

deja de ser coherente, llegándose a la fase estable y la dureza empieza a decaer. A esto se le conoce como sobre-envejecimiento (en este momento todavía hay endurecimiento por dispersión, que irá disminuyendo).

La resistencia de una aleación endurecida por envejecimiento está regida por la interacción de las dislocaciones móviles con los precipitados. Las deformaciones internas alrededor de los precipitados y las zonas GP, y los mismos precipitados, funcionan como obstáculos para el movimiento de las dislocaciones.

Para el caso de las zonas GP, la máxima resistencia al movimiento de las dislocaciones y por lo tanto mayor dureza, se obtiene cuando el espaciamiento entre partículas es igual al radio de curvatura de una línea de dislocación móvil, y las zonas GP son cortadas por las dislocaciones móviles (Figura 1.6). Así, el endurecimiento en esta etapa, es más bien por la fracción volumétrica de zonas GP que se tenga. Además, al ser cortadas las zonas GP, el número de uniones soluto-solvente a través de los planos de deslizamiento se incrementa. Esto requiere de un trabajo adicional, cuya magnitud depende del tamaño relativo de los átomos y de la diferencia entre las energías de error de apilamiento de la matriz y del precipitado. Esta contribución adicional a la resistencia de la aleación se conoce como endurecimiento químico.

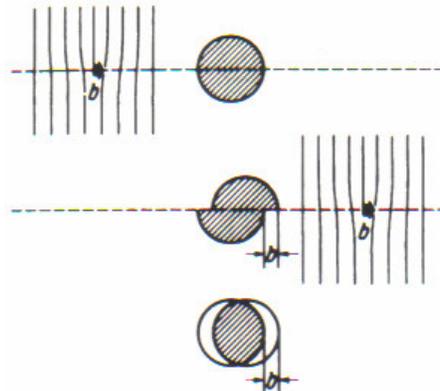


Figura 1.6 Representación de una dislocación móvil cortando una partícula

Una vez que las zonas GP se cortan, las dislocaciones continúan pasando a través de las partículas en los planos de deslizamiento activos y el endurecimiento por deformación es menor. La deformación se localiza en algunos planos de deslizamiento, formándose bandas que hacen que las dislocaciones se junten en las fronteras de grano. (Figura 1.7)

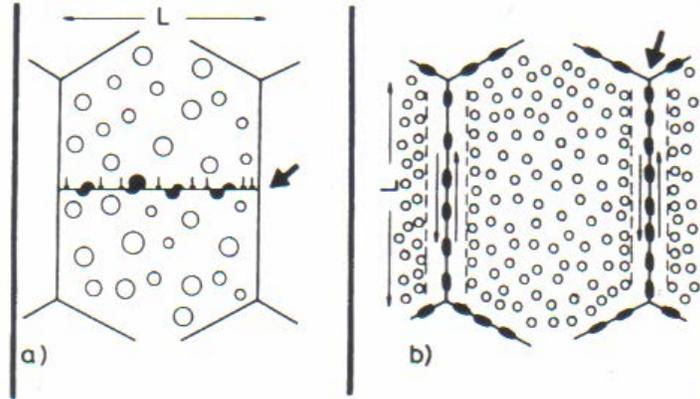


Figura 1.7a: Al ser cortados los precipitados hay deslizamiento de planos y las dislocaciones se apilan en las fronteras de grano. ; b: Los esfuerzos se concentran en los límites de grano (en los puntos triples) debido a la presencia de zonas libres de precipitados.

Si las partículas de precipitado son grandes y espaciadas pueden ocasionar la formación de anillos de Orowan al pasar las dislocaciones móviles por ellas. (Figura 1.8)

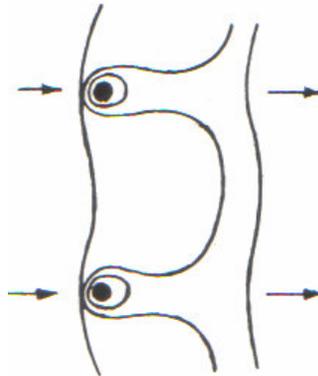


Figura 1.8 Representación de una dislocación pasando por dos partículas espaciadas.

La resistencia de la aleación es baja pero la tasa de endurecimiento por deformación es alta. Este comportamiento corresponde a la etapa de sobre-envejecimiento. La curva típica de envejecimiento (en la que la resistencia se incrementa y luego baja con respecto al tiempo) se asocia con la transición de: corte de los precipitados a formación de anillos de Orowan alrededor de ellos.

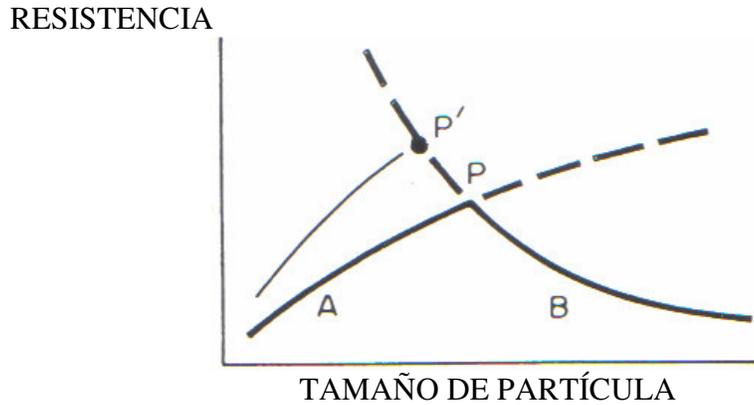


Figura 1.9 Representación de la relación entre resistencia y tamaño de partícula para una aleación típica endurecida por precipitación. (A) Partículas cortadas por una dislocación (B) Partículas no cortadas por las dislocaciones. En el punto P está la máxima resistencia teórica de la aleación P'

Acompañando a la formación de los precipitados metaestables, se generan zonas libres de precipitados (PFZ) en regiones adyacentes a las fronteras de grano. Estas zonas son más blandas respecto al resto de la matriz endurecida por envejecimiento y pueden ocasionar fracturas prematuras.

Si hay precipitados presentes que puedan resistirse a ser cortados por una dislocación y al mismo tiempo estar cerca unos de otros como para que se puedan formar anillos de Orowan alrededor de ellos, el movimiento de las dislocaciones sólo se podrá dar si secciones de ellas pasan por arriba o por debajo de las partículas. Esto incrementa en gran medida la resistencia. Para ello, se necesitan muchas partículas de precipitado, o bien, que sean finas y homogéneamente distribuidas.

En las aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación, las partículas precipitadas se pueden observar al microscopio óptico sólo en estados avanzados del sobre-envejecimiento; para observarlas en etapas anteriores es necesario recurrir al microscopio electrónico.

La interacción de las dislocaciones con los precipitados incrementa el esfuerzo de corte resultante crítico (CRSS) en $\Delta\tau$.

El siguiente modelo indica que el esfuerzo de corte resultante crítico para los granos está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta\tau_{tot}(t) = \Delta\tau_0 + \Delta\tau_{ss} + \Delta\tau_{d\&ppt} \quad [8] \quad (1.8)$$

Donde $\Delta\tau_{ss}$ es una función de la concentración de soluto al equilibrio a la temperatura del envejecimiento y $\Delta\tau_0$ es el CRSS del aluminio comercial. La contribución mayor al CRSS está dada por $\Delta\tau_{d\&ppt}$, la cual considera las contribuciones de las dislocaciones de los granos $\Delta\tau_d$ y del endurecimiento por precipitación $\Delta\tau_{ppt}$, siendo:

$$\Delta\tau_{d \& ppt}^2 = \Delta\tau_d^2 + \Delta\tau_{ppt}^2 \quad [9] \quad (1.9)$$

La ecuación anterior sigue la expresión de Koppelaar y Kuhlmann-Wilsdorf (regla de la adición pitagórica) para considerar contribuciones de obstáculos distintos al CRSS. ^[10]

CAPÍTULO 2 ALEACIONES Al-Zn-Mg

En este capítulo se habla del sistema específico empleado en este estudio, Al-Zn-Mg, describiendo el diagrama de fases en equilibrio, las fases estables, la fase metaestable η' , responsable del endurecimiento por precipitación. Después se abordan las secuencias de precipitación propuestas a través de los años para el sistema Al-Zn-Mg.

2.1 Aleaciones Al-Zn-Mg

2.1.1 Generalidades

Las aleaciones de Al-Zn se han empleado en el pasado, pero ahora se consideran obsoletas, excepto las composiciones usadas como ánodos de sacrificio en aguas marinas. Actualmente las aleaciones incluyen también magnesio. Las aleaciones Al-Zn-Mg incluyen las series 7XXX (de forja o trabajadas) y de fundición o colada (serie 7XX.0).^[11]

Pocos metales tienen suficiente solubilidad sólida como para alearse con el aluminio. El magnesio y el zinc tienen más del 10% atómico de solubilidad en él.^[7] (Tabla 2.1).

Elemento	Temperatura °C	Máxima Solubilidad sólida	
		% en peso	% atómico
Cadmio	649	0.4	0.09
Cobalto	657	<0.02	<0.01
Cobre	548	5.65	2.4
Cromo	661	0.77	0.4
Germanio	424	7.2	2.7
Hierro	655	0.05	0.025
Litio	600	4.2	16.3
Magnesio	450	17.4	18.5
Manganeso	658	1.82	0.9
Níquel	640	0.04	0.02
Silicio	577	1.65	1.59
Plata	566	55.6	13.8
Estaño	228	~0.06	~0.01
Titania	665	~1.3	~0.74
Vanadio	661	~0.4	~0.21
Zinc	443	70	28.8
Zirconio	660.5	0.28	0.08

Tabla 2.1 Solubilidad sólida de elementos en el aluminio.^[4]

Las aleaciones de fundición Al-Zn-Mg son susceptibles de endurecerse al medio ambiente y también artificialmente. Tienen un rango de esfuerzos de fluencia de 115 a 260 MPa y esfuerzos últimos de 210 a 310 MPa, dependiendo de la composición.^[7]

Las aleaciones de forja se producen a partir de lingotes de fundición, a los que se trabaja laminándolos o extruyéndolos y posteriormente se les hacen tratamientos térmicos. Las aleaciones de forja Al-Zn-Mg son las aleaciones de aluminio con el mayor potencial de endurecimiento por precipitación.

Además, estas aleaciones se utilizan mucho como soldadura (se envejecen a temperatura ambiente), sus propiedades casi no son sensibles a tasas de enfriamiento y poseen un rango muy amplio para un tratamiento de solubilización, teniendo el doble de resistencia a la fluencia que otras como Al-Mg o Al-Mg-Si.

Un estudio de los tiempos de precipitación de diversas aleaciones de aluminio tales como: Al-Mg-Si y Al-Zn-Mg muestran que esta última tiene un gran potencial por tener un tiempo de respuesta a los tratamientos térmicos de corta duración.^[12]

Los avances recientes en el desarrollo de aleaciones de aluminio (particularmente en las aleaciones 2xxx y 7xxx) muestran que su utilización continuará.^[13]

La tabla 2.4 muestra la composición química de algunas de las aleaciones comerciales de la serie 7XXX.

Clasificación	Zn, %	Mg, %	Otros			
			Cu, %	Mn, %	Fe, %	Si, %
7104	3.6-4.4	0.5-0.9	0.03	-	0.4	0.25
7019	3.5-4.5	1.5-2.5	0.2	0.15-0.5	0.45	0.35
7039	3.5-4.5	2.3-3.3	0.1	0.1-0.4	0.4	0.3
7004	3.8-4.6	1.0-2.0	-	0.2-0.7	0.35	0.25
7024	3.0-5.0	0.5-1.0	0.1	0.1-0.6	0.4	0.3
7025	3.0-5.0	0.8-1.5	0.1	0.1-0.6	0.4	0.3
7005	4.0-5.0	1.0-1.8	0.1	0.2-0.7	0.4	0.35
7017	4.0-5.2	2.0-3.0	0.2	0.05-0.2	0.45	0.35
7008	4.5-5.5	0.7-1.4	0.05	0.05	0.1	0.1
7003	5.0-6.5	0.5-1.0	0.2	0.3	0.35	0.3
7046	6.6-7.6	1.0-1.6	0.25	0.3	0.4	0.2
V92ts (rus)	2.9-3.6	3.9-4.6	0.05	0.06-0.1	0.3	0.2
VAL11(rus)	2-2.5	6.0-7.0	-	0.1-0.2	0.3	0.2

Tabla 2.2 Composición química para algunas aleaciones comerciales de la serie 7XXX

2.1.2 Diagrama de fases en equilibrio

El diagrama de fases Al-Mg-Zn se puede utilizar asumiendo componentes Al, Mg y Zn de alta pureza y para la mayoría de las aleaciones comerciales de estas series. De acuerdo a los diagramas de Phillips, 1959; Mondolfo, 1976; y Drits en 1977, el sistema ternario (Al) puede estar en equilibrio con las siguientes fases: Al_8Mg_5 , $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, MgZn_2 , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ y (Zn).

En las siguientes figuras, se muestra, para la esquina con más abundancia de aluminio, las fases presentes en el diagrama de equilibrio del sistema Al-Mg-Zn (Figura 2.1), así como isoterma de liquidus (2.2), solidus (2.3) y solvus (2.4).

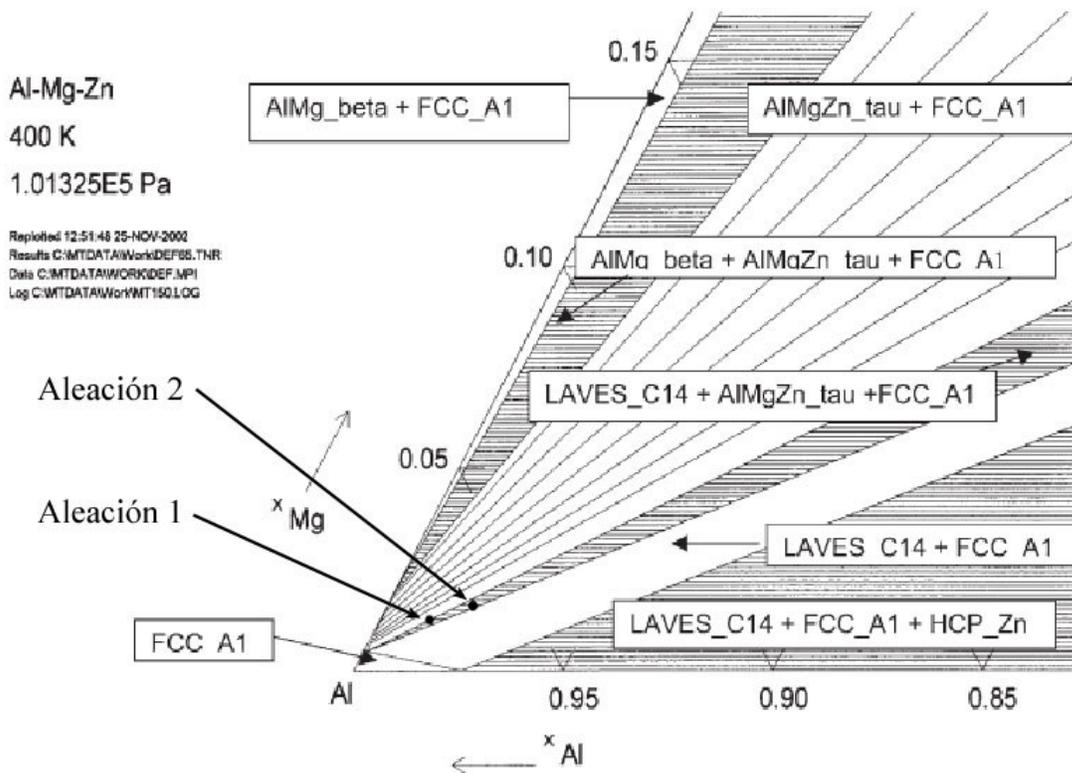


Figura 2.1 Diagrama calculado para el sistema Al-Mg-Zn a 400K. (fracciones molares) con la ubicación de las dos aleaciones del presente estudio: Aleación 1: Al-2.5%Zn-1%Mg en peso. Aleación 2: Al-5%Zn-2%Mg en peso ^[14]

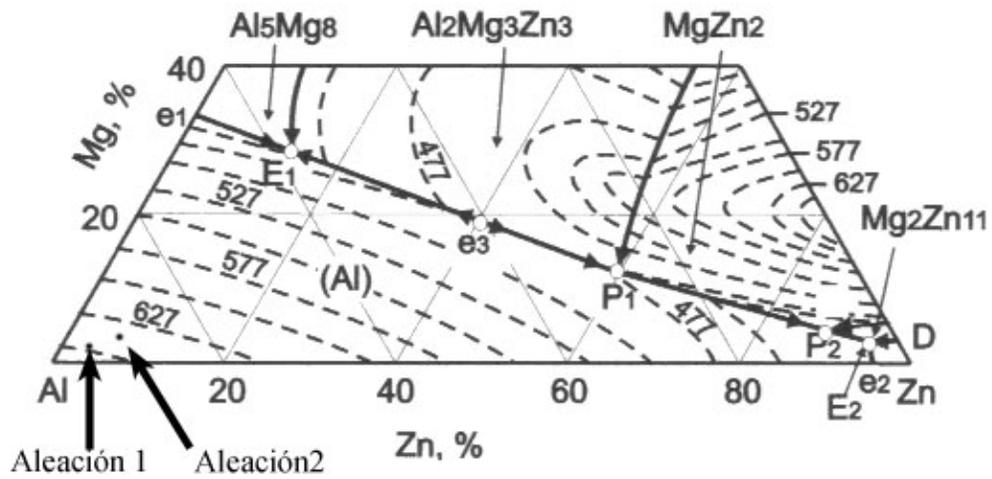


Figura 2.2 Superficie de liquidus e isotermas de liquidus con la ubicación de las aleaciones utilizadas en este trabajo. ^[11]

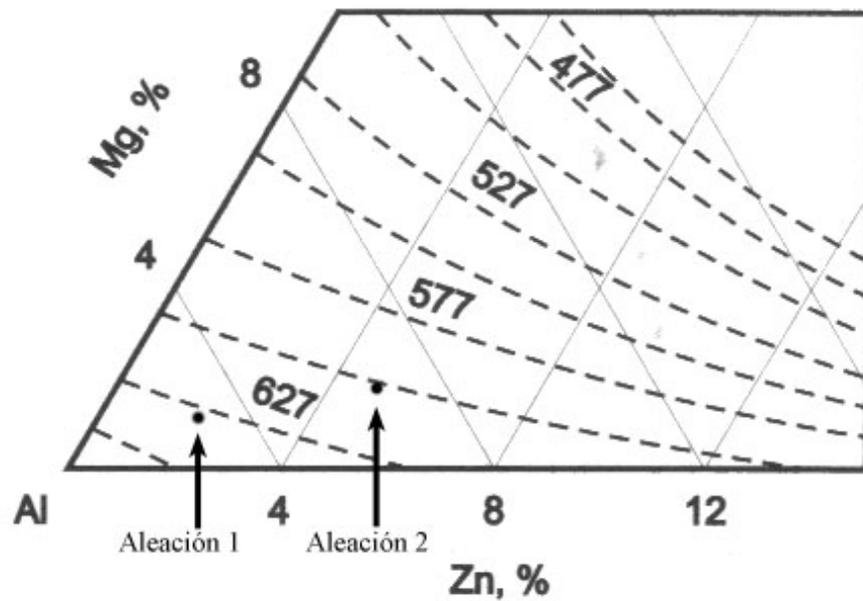


Figura 2.3 Isotermas de solidus para el sistema Al-Mg-Zn con la ubicación de las aleaciones utilizadas en este trabajo. ^[11]

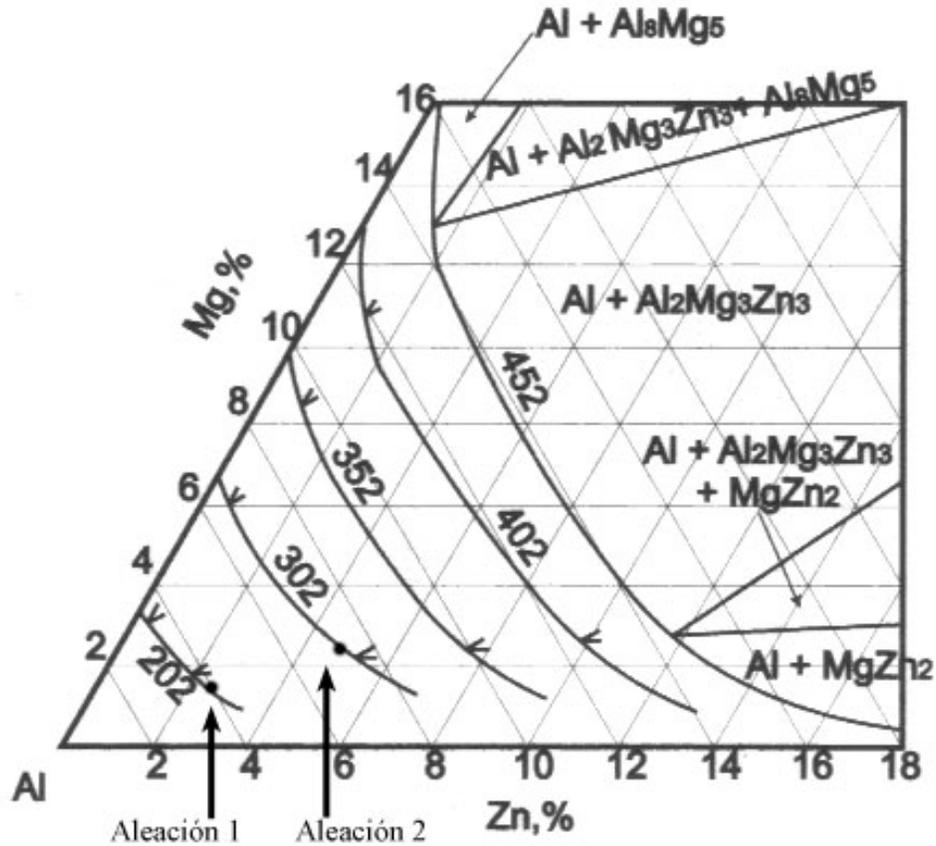


Figura 2.4 Isotermas de solvus para el sistema Al-Mg-Zn ^[11]

La tabla 2.3 muestra las reacciones invariantes que involucren (Al)

Reacción	Punto en la figura 2.2	T. °C	Concentración en las fases, % *							
			1		2		3		4	
			Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn	Mg	Zn
$L \rightarrow (Al) + Al_8Mg_5 + Al_2Mg_3Zn_3$	E1	447	30	12	13	2	34	10	30	26
$L \rightarrow (Al) + Al_2Mg_3Zn_3$ (quasi binaria)	e3	489	18	45	5	12	21	54	-	-
$L + Al_2Mg_3Zn_3 \rightarrow (Al) + MgZn_2^{**}$	P1	475	11.3	60.4	3	14	16	83	20	64
$L + MgZn_2 \rightarrow Mg_2Zn_{11} + (Al)$	P2	368	3.5	92	15	85	7	92	1	78
$L \rightarrow (Al) + (Zn) + Mg_2Zn_{11}$	E2	343	3	93	1	80	7	92	0.5	99

* 1-4 numeración secuencial de las fases de las reacciones, de izquierda a derecha

** Reacciones alternativas:

- $L \rightarrow (Al) + MgZn_2$
- $L \rightarrow (Al) + MgZn_2 + Al_2Mg_3Zn_3$

Tabla 2.3 Reacciones invariantes de aleaciones ternarias Al-Mg-Zn (Mondolfo, 1976; Drits et al., 1977)

La tabla 2.4 muestra las reacciones monovariantes con respecto a la tabla 2.3

Reacción	Línea en figura 2.2	T, °C
L→(Al) + Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	e3-E1 y e3-P1	489-447 y 489-475
L→(Al) + Al ₈ Mg ₅	e1-E1	450-447
L→(Al) + MgZn ₂	P1-P2	475-368
L→(Al) + Mg ₂ Zn ₁₁	P2-E2	468-343
L→(Al) + (Zn)	e2-E2	382-343

Tabla 2.4 Reacciones monovariantes en aleaciones ternarias del sistema Al-Mg-Zn

Dos secciones cuasibinarias : Al-Al₂Mg₃Zn₃ (489°C) y Al-MgZn₂ (475°C) son de interés. En la región Al-MgZn₂ la transformación invariante de tres fases coincide con la de cuatro. Las solubilidades del Mg y del Zn en (Al) decrecen significativamente conforme la temperatura disminuye. (Tabla 2.7) Esto determina el efecto de endurecimiento por precipitación debido a la formación de zonas GP y modificaciones metaestables de las fases Al₂Mg₃Zn₃ (T') y MgZn₂ (η').

Región	T, °C	475	460	447	440	400	350	300	200
(Al) +Al ₈ Mg ₅ +Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	Mg, %	-	-	12.5	12	10.5	8.4	6	2.8
	Zn, %	-	-	1.8	1.6	1.1	0.6	0.4	0.2
(Al) +MgZn ₂ +Al ₂ Mg ₃ Zn ₃	Mg,%	2.8	2.6	-	2.3	1.7	1.1	0.7	0.2
	Zn,%	14.3	12.5	-	11.4	8.6	6	3.7	1

Tabla 2.5 Límite de solubilidad de Mg y de Zn en aluminio sólido en el sistema Al-Mg-Zn (Drits,1977)

Cuando se completa la solidificación, casi todas las aleaciones 7XXX llegan a una región de fase única, es decir, las reacciones presentadas en las tablas 2.5 y 2.6 no deben de ocurrir bajo condiciones de equilibrio. Sin embargo, en la solidificación real, se forman eutécticos de no equilibrio que normalmente involucran las fases T y η.

Como las temperaturas de estos eutécticos son relativamente bajas y el liquidus de estas aleaciones excede los 600°C, las propiedades de fundición de estas aleaciones no son muy buenas: hay un rango de solidificación muy amplio. Durante un tratamiento térmico de homogeneización, las fases que contengan Mg y Zn, se disuelven en (Al), debido a que estos elementos se difunden rápidamente en aluminio sólido.

Las figuras 2.5 y 2.6 ^[15] muestran secciones del diagrama de fases del sistema Al-Zn-Mg para las composiciones utilizadas en este trabajo. En general, los diagramas de fase reportados no están en concordancia en regiones muy cercanas a la esquina del diagrama rica en aluminio. Los diagramas de fase de las figuras 2.5 y 2.6 son más antiguos que el de la figura 2.1 y están en desacuerdo en cuanto a las fases de equilibrio presentes en las composiciones del sistema Al-Zn-Mg utilizadas en este trabajo. Los resultados de este trabajo están de acuerdo con el diagrama de fases calculado (figura 2.1).

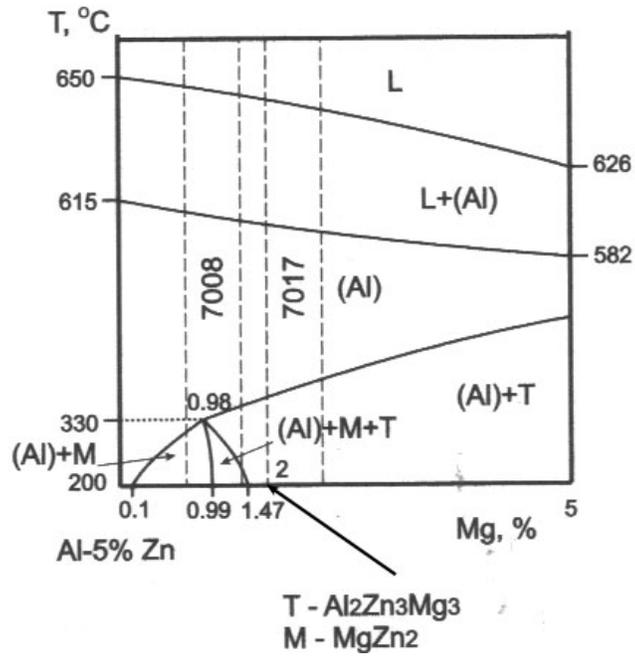


Figura 2.5 Sección del sistema Al-Mg-Zn para 5%Zn. La flecha marca la composición aproximada para la aleación 1 usada en este estudio: Al-5%Zn-2%Mg en peso

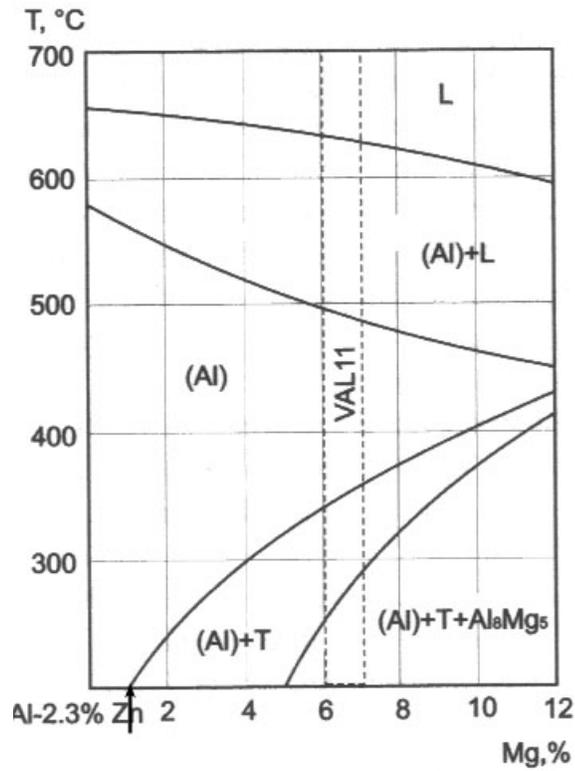


Figura 2.6 Sección del sistema Al-Mg-Zn para 2.3% Zn. La flecha marca la composición aproximada para la aleación 1 usada en este estudio: Al-2.5%Zn-1%Mg en peso

En las figuras anteriores se tiene que para condiciones de equilibrio y relaciones (% en peso) Zn:Mg>2 se puede formar la fase T y para relaciones más altas de Zn:Mg, se tendrá la fase η (M). Apoyando esto, Barbucci y Cabot mencionan que esta fase está en equilibrio con la fase del aluminio para relaciones Zn:Mg (% at.) cercanas a 1.¹⁶

2.1.3 Fase η

El compuesto MgZn₂ (84.32%Zn) es un prototipo de la fase de Laves hexagonal (la fase de Laves C14)^[17]. Perteneció al grupo de espacio P6₃/mmc (12 átomos por celda) con parámetros a=0.516 -0.522nm y c=0.860 nm. (Ver figura 2.7a)

2.1.4 Fase τ

La composición de la fase ternaria Al₂Mg₃Zn₃ (fórmula aproximada) cambia de 20-35% para el magnesio y de 22-65% para el Zn y también se le describe con la fórmula (AlZn)₄₉Mg₃₂. Tiene una estructura cúbica.^[17] Su grupo de espacio es el Im3 y tiene 162 átomos por celda. El parámetro de red puede cambiar de 1.429 a 1.471 nm con el incremento de Zn. Esta fase se designa usualmente como “T” o “τ”. Ya en 1935 Laves la describió como Mg₃Zn₃Al₂. Posteriormente en 1957, Bergman propuso una fórmula idealizada Mg₃₂(Al,Zn)₄₉^[18]. Sin embargo el rango de homogeneidad de la fase τ se extiende a regiones tanto más ricas como más pobres de Mg todavía. Se ha propuesto otra fórmula para la fase τ: (Mg)₂₆(Mg,Al)₆(Al,Zn,Mg)₄₈(Al)₁^[17] (Ver figura 2.7b)

Si se efectúa un tratamiento de solubilización de la aleación para la mayoría de las aleaciones 7XXX, ya a la temperatura de 435-445°C, las fases η y T que se hayan formado se disuelven en (Al). Si se enfría rápidamente en este momento, se tendrá una solución sólida supersaturada. Es entonces cuando se efectúa el envejecimiento y la fase η' endurece el material.

2.1.5 Fase η'

Aun cuando todavía no hay una estructura cristalina definitiva para la fase metaestable η' o M', se ha considerado que está relacionada con la fase de equilibrio η. Así se ha establecido, mediante microscopía electrónica de alta resolución, que es hexagonal. El grupo espacial es P6₃/mmc con parámetros de red a=0.496 nm y c=1.402 nm^[19,20] (mientras que la fase estable η tiene parámetros a=0.522 nm y c=0.860nm). El endurecimiento por precipitación se debe a esta fase metaestable.^[21,22] La composición para la fase η' es muy cercana a MgZn₂ y se ha propuesto como 55%Zn, 25%Mg y 20%Al.^[23]

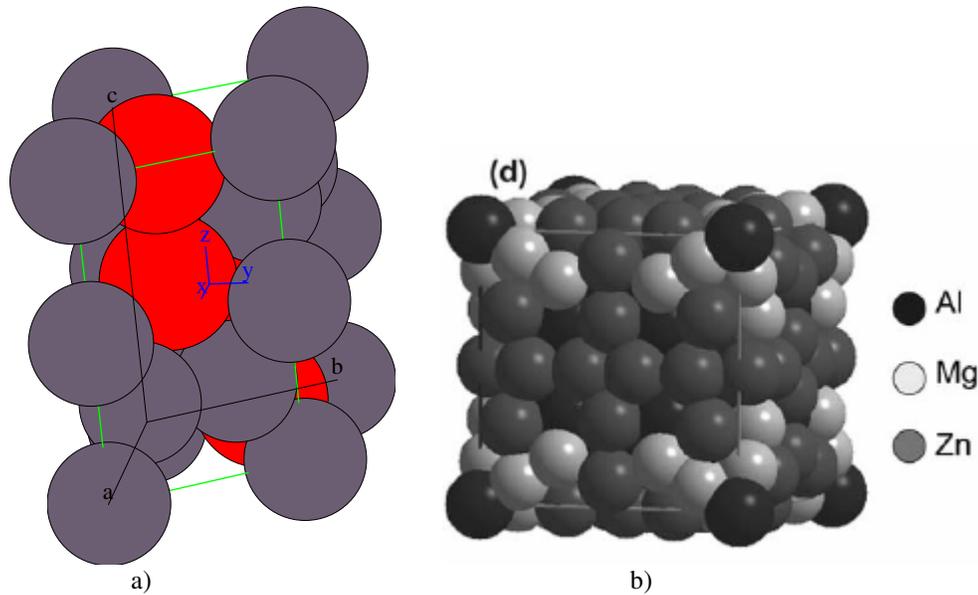


Figura 2.7a: Representación de la fase binaria hexagonal η .; b: Representación de la fase ternaria cúbica τ .

Todavía falta información sobre la composición y la densidad de los precipitados metaestables η' .^[24]

2.2 Secuencia de precipitación

La solución α se obtiene por un tratamiento de solubilización seguido por un enfriamiento rápido a una temperatura inferior (el proceso de descomposición es altamente dependiente del exceso de concentración de vacancias, y por eso es sensible al enfriamiento). Hay un proceso difusional complejo durante la pre-precipitación: La migración de complejos de vacancias asociadas a átomos de Mg se identifica como el principal mecanismo microestructural responsable de la precipitación.^[7, 25]

El ancho de las zonas libres de precipitado (PFZ) es inversamente proporcional al cuadrado de la tasa de enfriamiento.^[26] Para las aleaciones 7XXX existe una tasa de enfriamiento crítica, por arriba de la cual el ancho de las zonas PFZ es gobernado por la disminución de vacancias en las PFZ y por debajo de la cual el ancho es gobernado por la disminución de soluto en PFZ. Entre mayor sea la relación Zn:Mg, más fácil es la precipitación, pues hay una energía de enlace fuerte entre el Mg y las vacancias, evitando que éstas migren.

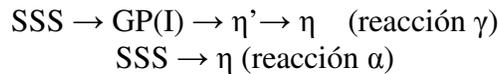
Los primeros experimentos de endurecimiento por precipitación de estas aleaciones fueron interpretados de formas muy diversas. En 1957, Graf^[27] observó zonas GP sólo a bajas temperaturas y asumió que la fase metaestable η' se formaba directamente de la solución sólida a temperaturas superiores a 100°C.

En 1966 Lorimer y Nicholson ^[28] propusieron que había zonas GP que daban origen a η' , mientras que Pashley sugería que η' se formaba a partir de clústeres estables. En 1971, Mondolfo ^[15], al igual que Lorimer, propuso que las aleaciones de Al-Zn-Mg de la serie 7xxx tienen una secuencia resumida de precipitación de:
 Solución sólida sobresaturada \rightarrow Zona GP $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$

Posteriormente, en 1980, Katz y Ryum ^[29], asumieron que: a) las vacancias formadas al enfriar rápidamente después de un tratamiento de solubilización tenían una gran importancia en el proceso de precipitación y b) estas clústeres de vacancias asociadas a átomos de Mg (VRC) eran estables como para provocar el proceso de envejecimiento a más de 150°C. Además propusieron:

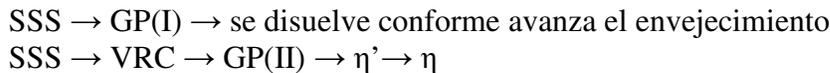


Además, consideraron dos reacciones más:

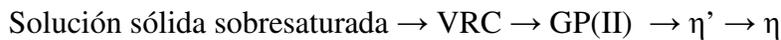


La formación y crecimiento de las zonas GP se ha seguido indirectamente por muchas técnicas como medición de dureza, conductividad eléctrica, calorimetría diferencial de barrido (DSC), anulación de positrones y directamente usando rayos X (dispersión de rayos X a pequeño ángulo, o SAXS).

En 1999 Stiller y Warren ^[30] propusieron dos secuencias diferentes:



Utilizando microscopía electrónica de transmisión, tanto convencional como de alta resolución y la técnica SAXS, Berg y Gjønnes ^[31], también consideran la secuencia:



y así se continuó con el trabajo de Katz y Ryum, considerando que las zonas VRC se transforman en GP (II) para temperaturas de envejecimiento mayores a 100°C.

Un análisis por microscopía electrónica de transmisión, ^[32] propone la existencia de dos secuencias paralelas de precipitación. Las zonas GP (II) parecen transformarse primero en η' y subsecuentemente en η . Las zonas GP (I), en cambio, se disuelven. En las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu es más fácil observar las zonas GP, pues un poco de cobre (e.g. 0.17% at) provoca un retardo en la disolución de las zonas GP (I). Sha y Cerezo siguen considerando que las zonas GP (I) pueden dar origen a la fase η' . ^[33]

La zona GP(I) es la zona GP principal si el envejecimiento se efectúa a temperatura ambiente. Las zonas GPI son coherentes con la matriz de aluminio con un ordenamiento interno de Zn y Al/Mg en los planos $\{111\}_{Al}$ y se forman en un rango de temperaturas amplio, desde temperatura ambiente (RT) hasta 140-150°C, independientemente de la temperatura de templado.

Las zonas GP(II) como se ha dicho, han sido propuestas como precursoras de la fase η' . Estas zonas son capas ricas en zinc en planos $\{111\}$ y pudieran estar relacionada con clústeres ricos en vacancias (VRC) formados durante el templado que se hace después del tratamiento de solubilización ^[34] y templar desde temperaturas superiores a los 450°C y envejecer a temperaturas superiores a los 70°C ^[31]. Esto es apoyado por Ferragut y Somoza, ^[13] y Wolverton. ^[35].

Tanto la zona GPI, como la GPII desaparecen después de envejecer 4h a 180°C. ^[32]

A pesar de todos los estudios realizados en el sistema Al-Zn-Mg, el conocimiento de la precipitación en etapas tempranas todavía es limitado, sobre todo en información cuantitativa referente a la morfología, química, tamaño y evolución de la densidad en los precipitados.

2.3 Particularidades en las propiedades mecánicas

La relación Zn:Mg tiene mucha importancia en las propiedades mecánicas. A menor relación Zn:Mg, menor dureza, pero menor tiempo de incubación de los precipitados de $MgZn_2$. ^[23]

Se conoce la influencia de una pre-deformación en la dureza máxima al endurecer por precipitación en las aleaciones Al-Zn-Mg. El efecto de la predeformación en la máxima dureza, es controlado por la nucleación de la fase η' y por ello depende críticamente de la tasa de calentamiento para llegar a la temperatura de envejecimiento; mientras que el efecto de la predeformación en el sobre-envejecimiento es una mezcla entre el crecimiento de los precipitados que están sobre dislocaciones y la disolución de los precipitados homogéneos seguido por difusión del soluto hacia las dislocaciones. ^[36]

Los fenómenos de precipitación también cambian la resistividad eléctrica del material ^[25]: el movimiento de los electrones a través de un cristal es afectado en gran medida cuando hay partículas muy pequeñas que están distribuidas uniformemente, como las zonas GP. Esto es un efecto de los esfuerzos internos en el material.

Los cambios en la resistividad de la aleación están en función del crecimiento de la fracción volumétrica de las zonas GP, que para Al-Zn-Mg son: GPI para aleaciones con bajo contenido de Mg; y las zonas GPII, ricas en soluto/vacancias.

El incremento en resistividad eléctrica es sensible a factores como concentración de vacancias y de soluto en la matriz, tamaño de precipitado y fracción volumétrica de precipitado. Cuando inicia la precipitación, hay un incremento inicial en la resistividad, pero ésta decrece a medida que el tamaño de las partículas precipitadas crece.

Las aleaciones Al-Zn-Mg son sensibles al agrietamiento por corrosión en soluciones de cloruro de sodio, presentando diferentes formas de corrosión: exfoliación, corrosión intergranular y corrosión bajo esfuerzos. La resistencia a la corrosión se puede mejorar con el proceso de retrogresión y re-envejecimiento (RRA), pero este no se puede aplicar para materiales de sección grande porque el proceso establece un tiempo corto de retrogresión. Sin embargo, la resistencia a la corrosión bajo esfuerzo se puede incrementar mediante un proceso de pre-precipitación a alta temperatura (HTPP).^[37]

La relación es Zn:Mg tiene una influencia grande en la susceptibilidad para la corrosión bajo esfuerzos. Esta es máxima con una relación Zn:Mg de 2.8%.^[38]

CAPÍTULO 3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo primero se describe el proceso de fabricación de aleaciones y las muestras que se hicieron. Posteriormente se explican las técnicas experimentales utilizadas para el análisis del material:

Prueba de Microdureza Vickers. El empleo de esta técnica tuvo el objetivo de seguir el estado de precipitación en la aleación, pues la dureza es altamente dependiente de la precipitación.

Calorimetría Diferencial de Barrido. Empleando esta técnica para diferentes tiempos de envejecimiento se puede evaluar qué fases pueden producirse o disolverse en cada una de las diferentes etapas.

Microscopía Electrónica de Transmisión. Esta técnica se utiliza en este trabajo para identificar los precipitados en las aleaciones, tanto en modo imagen como estructuralmente por la técnica de difracción de electrones.

Difracción de Rayos X y Refinamiento Rietveld. Mediante estas técnicas se obtiene información acerca del cambio del parámetro de red y del estado de microesfuerzos de las aleaciones a diferentes tiempos de envejecimiento.

3.1 Procedimiento Experimental

Las aleaciones seleccionadas tienen composiciones similares a las utilizadas por la industria automotriz y aeroespacial, debido a que, durante el ciclo de pintado ^[12], presentan un endurecimiento por precipitación debido a la fase metaestable η' . ^[23]

Para escoger los tratamientos térmicos se consultaron investigaciones anteriores en precipitación de aleaciones de aluminio incluyendo las del sistema Al-Zn-Mg. ^[12,13,16,22,23,31,39,42,61,63]

Se pesó el material a utilizar para cada aleación por medio de una balanza analítica, añadiéndose más magnesio considerándose que se iba a oxidar una parte al momento de fundir (se agregó 14.5% más del total de Mg).

Para fabricar cada aleación, se pesó un total de 700g de material, quedando distribuidos del siguiente modo:

Para el caso de la aleación 1, Al-2.5%Zn-1%Mg en peso:

Al: 675.5 g (pureza 99.9%)

Zn: 17.5 g (pureza 99.8%)

Mg: 7 g (pureza 99.98%)

Para el caso de la aleación 2, Al-5%Zn-2%Mg en peso:

Al: 651 g (pureza 99.9%)

Zn: 40.96 g (pureza 99.8%)

Mg: 16.32 g (pureza 99.98%)

Se fundió el material pesado en un horno de inducción con atmósfera de argón, (haciéndose 2 purgas antes de fundir) dentro de un crisol de grafito. Se coló en una lingotera de cobre dentro del horno y se enfrió al aire. Se obtuvieron dos lingotes de 10 cm de longitud por 3cm de ancho y aproximadamente 4cm de altura.

A continuación se hizo un tratamiento de homogenización a 500°C por 24 horas en una mufla. El tratamiento de homogeneización normalmente se efectúa de 450 a 600 °C con el fin de reducir efectos de microsegregación y remover eutécticos de bajo punto de fusión que puedan causar grietas en una laminación posterior.^[40]

Posteriormente se maquinaron los lingotes, caréandolos, a fin de que no se fracturaran después, al laminar. Con ello se obtuvieron dos piezas (una para cada aleación) de 8cm x 3cm x 2.5 cm. El resto se conservó para control de composición. Se efectuó un análisis de espectroscopía de emisión atómica (AES), con un equipo de marca Espectrolab para conocer la composición exacta de los lingotes de fundición. La composición de cada aleación se puede ver en las tablas 3.1 y 3.2.

La composición de la aleación 1, Al-2.27%Zn-0.98%Mg, tiene una relación Mg:Zn de 0.43. (Relación Mg:Zn= 0.43 y Zn:Mg=2.34) (Tabla 3.1)

%wt medio	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni
	0.0264	0.0393	<0.0010	0.0043	0.977	2.272	<0.0010
%wt medio	Cr	Pb	Ti	V	Co	Sr	Al
	<0.0010	<0.0020	<0.0020	0.0037	<0.0020	0.0002	96.7

Tabla 3.1 Composición de la aleación 1 (% en peso)

La composición de la aleación 2, Al-5.5%Zn-2.13%Mg, tiene una relación Mg:Zn de 0.43. (Relación Mg:Zn= 0.39 y Zn:Mg=2.56) (Tabla 3.2)

%wt medio	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni
	0.0261	0.033	<0.001	0.0052	2.13	5.5	<0.001
%wt medio	Cr	Pb	Ti	V	Co	Sr	Al
	<0.001	<0.002	<0.002	0.0032	<0.002	0.0001	92.3

Tabla 3.2 Composición de la aleación 2 (% en peso)

De la parte maquinada y careada se cortó una tercera parte y se laminó en una sola dirección, con velocidad de los rodillos de 10 m/min. La primera reducción fue de 25mm a 9 mm con pasos de 1mm a 450°C. Posteriormente se hizo de 9 mm a 1mm con pasos de 0.5 mm. Esto se hizo en ambos casos (tanto para la aleación Al-2.27%Zn-0.97%Mg en

peso, como para la aleación Al-5.5%Zn-2.13%Mg). El proceso de laminación otorga ciertos beneficios secundarios: se rompe la estructura de fundición, se asegura un tamaño de grano homogéneo para el momento de efectuar los demás tratamientos térmicos y por último la deformación plástica asociada a este proceso termomecánico, minimiza la microporosidad que queda después de que la aleación es colada y solidificada en el molde.^[41]

Así, se obtuvieron dos muestras laminadas a las que se les cortó unos pequeños trozos para efectuar calorimetría (DSC).

A partir de la lámina se cortaron piezas de aproximadamente 10mm x 10mm para pruebas de microdureza, difracción de rayos X, y microscopía electrónica. Además, se elaboraron discos de 6mm de diámetro de la lámina que serían usados después en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido.

A continuación las muestras se sometieron a un tratamiento de solubilización en sales fundidas a 500°C durante media hora, pues el mejor balance de propiedades se obtiene si el tratamiento de solubilización se efectúa a una temperatura en la que un máximo de elementos aleantes se puedan disolver, sin que haya fusión^[40]. Se enfriaron en agua a 20°C.

La tasa de enfriamiento en un templado desde 500°C hasta 20°C es muy rápida y asegura que las muestras se mantengan en una condición de solución sólida sobresaturada y con ello el que no haya una formación de precipitados durante este proceso, situación que repercutiría en una menor dureza máxima en etapas finales del envejecimiento.^[42]

Después las muestras fueron sometidas a un tratamiento de envejecimiento a 180°C, también en un baño de sales fundidas. Se escogió esta temperatura porque coincide con la del ciclo de horneado de pintura en la industria automotriz.^[12] y está en el rango de temperaturas usadas normalmente para envejecer estas aleaciones (120°C-200°C). Se extrajeron muestras a diferentes tiempos de envejecimiento. (Tabla 3.3)

Tiempo de envejecimiento (h)	Designación en este trabajo
0	t0
0.5	t0.5
2	t2
5	t5
8	t8
24	t24
47	t47

Tabla 3.3 Tiempos de envejecimiento utilizados en este trabajo

Se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para diferentes tiempos de envejecimiento, utilizando los discos de 6mm de diámetro ^[43]. El equipo utilizado fue un calorímetro TA Instruments DSC Q100.

Las piezas de 10mm x 10mm a diferentes tiempos de envejecimiento se desbastaron con lijas de carburo de silicio de grado 600, 800, 1000, 1200, 1500 y 2000 y posteriormente se pulieron con acabado de espejo utilizando alúmina de 1µm. Después se sometieron tanto a pruebas de difracción de rayos X, como a mediciones de microdureza Vickers.

Las pruebas de difracción de rayos X se realizaron en un difractorómetro Bruker AXS D8 Advance, para intervalos seleccionados de cada tiempo de envejecimiento. Posteriormente se hizo un refinamiento Rietveld por medio del software Fullprof.

Las mediciones de dureza se efectuaron en un microdurómetro Matsuzawa MXT30-UL haciendo 10 mediciones por tiempo de envejecimiento en cada aleación. La carga utilizada fue 50g durante 30 segundos.

También utilizando muestras envejecidas, se elaboraron discos de 3 mm de diámetro, con un espesor de 50 µm. Después se electropulieron en una solución de ácido perclórico al 10% en alcohol etílico grado absoluto. Las muestras se limpiaron inmediatamente después con etanol grado absoluto. Estas muestras fueron utilizadas para microscopía electrónica de transmisión en el microscopio JEOL 1200EX.

3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Un análisis térmico es la medición de los cambios en las propiedades físicas de una sustancia como función de la temperatura mientras la sustancia es sometida a un programa controlado de cambio de temperatura.

La variación en las técnicas dependerá de las propiedades físicas que se puedan medir y de la variedad de los transductores que se puedan usar para convertir esas propiedades en señales eléctricas. Las mediciones son generalmente continuas y la tasa de calentamiento no es lineal necesariamente. El resultado de las mediciones es una curva de análisis térmico y las características de esta curva (picos, discontinuidades, cambios de pendiente, etc.) se relacionan con ciertos eventos térmicos (formación o disolución de fases, cristalización, transiciones vítreas en polímeros, por ejemplo) que suceden en la muestra. ^[44]

DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) es una técnica de análisis térmico en la que la diferencia del flujo de calor hacia una muestra y hacia una referencia se monitorea con el tiempo y con la temperatura, a la vez que se programa la temperatura de la muestra (en una atmósfera específica). En la práctica se suministra calor tanto a la muestra como a la referencia. ^[45] La técnica DSC mide la energía que se debe aplicar para mantener iguales las temperaturas, tanto de la muestra como de la referencia:

$$\Delta T = T_{\text{muestra}} - T_{\text{referencia}} = 0 \quad (3.2)$$

La Calorimetría Diferencial de Barrido muestra un flujo de calor endotérmico en el punto de fusión de la muestra y otro endotérmico o exotérmico cuando ocurre una descomposición o formación de fases.^[46] Las respuestas endotérmicas normalmente se representan como positivas (correspondiendo a más transferencia de calor hacia la muestra en comparación con la transferida a la referencia).

Existen dos tipos de DSC:^[45]

1. DSC de compensación de potencia: La muestra y la referencia se calientan por separado, en calefactores individuales. Posteriormente se mide la diferencia en potencia eléctrica que se requiera para mantener iguales las temperaturas $\Delta P = d(\Delta Q)/dt$.
2. Calorimetría de flujo: Tanto la muestra como la referencia se calientan desde la misma fuente y se mide la diferencia de temperatura ΔT . Esta señal se convierte a una diferencia de potencia ΔP de acuerdo a la sensibilidad calorimétrica del equipo.

A temperaturas inferiores a 500°C las muestras se colocan normalmente en pequeños platillos de aluminio (los cuales, vacíos, constituyen la referencia).

Las características de interés de una curva DSC son las desviaciones que presenta la señal con respecto a la línea base. Ya que se ha definido una línea base satisfactoria, se determina el área de la endoterma o de la exoterma. Se asume que esta área es proporcional al cambio de la entalpía ΔH para el evento térmico.^[44]

En general, la técnica se ha aplicado de manera generalizada al análisis de metales ligeros, principalmente para analizar reacciones sólido-sólido, como la precipitación, disolución y recristalización. Específicamente, para las aleaciones de aluminio, esta técnica ha sido ampliamente utilizada para estudiar reacciones de precipitación, incluso para obtener fracciones volumétricas de precipitados, temperatura de fusión de fases específicas y energía de activación de reacciones.^[43] (Ver Anexo A1 para la formulación matemática de las curvas DSC de aleaciones de aluminio, entalpía de formación de precipitados y fracción de precipitados). La interpretación de las curvas DSC en el presente trabajo tiene por objeto es correlacionar los picos endotérmicos y exotérmicos con transformaciones de fase resultantes del fenómeno de precipitación.

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) produce una imagen de electrones transmitidos, de una muestra delgada. La magnificación va de 100x a aproximadamente 500,000 y con un poder de resolución de aproximadamente 0.15 nm en caso de usar alta resolución. Debido a que el haz de electrones tiene que penetrar la muestra, una correcta

preparación de la muestra (adelgazamiento) es fundamental para la calidad de la imagen en el TEM. En metalurgia, el TEM se utiliza principalmente para examinar interfases, dislocaciones y análisis de estructuras cristalinas (modo difracción).

El poder de resolución se relaciona con la longitud de onda de la fuente energética utilizada para formar las imágenes. De la ecuación de De Broglie: $\lambda = h/mv$, donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, m es la masa de la partícula y v es la velocidad de la partícula, se puede ver que la longitud de onda de una partícula o de un haz de partículas decrece cuando aumenta su velocidad, aumentando por lo tanto el poder de resolución (la capacidad para distinguir entre puntos separados por una cierta distancia).

En el caso de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión la velocidad y por lo tanto mv de los electrones depende de un voltaje acelerador V y se puede determinar igualando la energía potencial eV (perdida), donde e es la carga del electrón, con la energía cinética $(1/2)mv^2$ (ganada). Sin embargo, por aberraciones en los lentes, el poder de resolución es limitado. Además, en una muestra gruesa, las múltiples colisiones inelásticas provocarán una pérdida adicional en la resolución. En un TEM normal, lo voltajes aceleradores van de 80 hasta 200 KV. ^[47]

En el TEM se utilizan dos tipos de imágenes, real y virtual. Las imágenes reales son magnificadas e invertidas. Consideremos un punto focal F2, que está situado en el plano focal detrás del lente, sobre el eje del lente, donde los rayos paralelos al eje del lente convergen. La distancia desde el punto focal hasta el centro del lente es la longitud focal del lente. Entre más pequeña sea esta longitud focal, mayor será el poder del lente. El plano focal frontal al lente contiene el punto focal F1 (también sobre el eje del lente). La muestra se debe colocar en el plano focal entre F1 y $2xF1$ (medidos a partir del lente) para generar una imagen real en el plano imagen posterior del lente. La distancia entre la muestra y el lente es u , mientras que la distancia del lente al plano imagen es v . La magnificación se da por v/u . Así, mientras más cercana esté la muestra a F1, mayor será la magnificación. Las imágenes de alta magnificación se obtienen con imágenes reales.

Si la muestra se coloca entre el lente y F1, los rayos divergen y se forma una imagen virtual en la parte frontal del lente. En un TEM, una imagen virtual se utiliza para formar imágenes de baja magnificación.

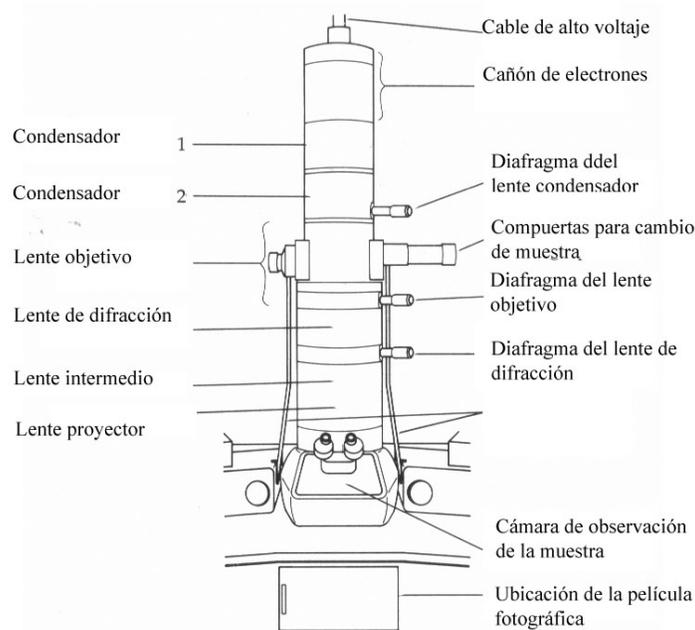


Figura 3.1 Dibujo del microscopio electrónico de transmisión con sus partes.

El espécimen se inserta en el lente objetivo en el cual se puede mover en las direcciones x , y y z pudiendo también inclinarse y rotar.

Cuando un haz de electrones interactúa con la muestra, hay varias interacciones que contribuyen a formar la imagen: absorción, difracción, dispersión elástica y dispersión inelástica. Algunos electrones son absorbidos por ciertas porciones de la muestra con número atómico alto, pudiendo dañar la muestra. Los electrones dispersados elásticamente, se producen cuando el haz de electrones interactúa con los núcleos atómicos de la muestra y contribuyen a la amplitud y el contraste de difracción en la imagen. Los electrones dispersados inelásticamente, se producen cuando los electrones del haz interactúan con los de los átomos de la muestra y pueden contribuir a la aberración cromática en muestras con bajo número atómico. Entre más gruesa sea la muestra, habrá más dispersión (formación de imagen), pero más aberración cromática con la consecuente menor resolución. A mayor número atómico, mayor dispersión.

En muestras cristalinas la dispersión de los electrones incidentes puede ocurrir en ciertas direcciones específicas definidas por la ley de Bragg. Dependiendo de la orientación del cristal, los electrones dispersados pueden pasar a través de la apertura del lente objetivo y producir una mancha brillante. Esto es de utilidad para seleccionar un área para ver un patrón de difracción de electrones: si se hace coincidir el plano imagen con el punto focal del plano focal posterior, se verá el patrón de difracción formado por la dispersión elástica del haz de electrones. (Figura 3.2)

El patrón de difracción está formado por puntos que representan planos (hkl), que tienen unas distancias determinadas entre ellos (d_{hkl}) y que están separados del centro del diagrama por una distancia determinada.

Existe una relación recíproca entre el espaciamiento de los puntos de difracción y el espaciamiento de los planos cristalinos de los que vienen esos puntos. La distancia, r , de un punto de difracción al punto central del haz directo es inversamente proporcional al espaciamiento de planos d , que genera ese punto. La siguiente ecuación describe esta relación: ^[48]

$$rd = \lambda L \quad (3.3)$$

Donde λL se conoce como constante de cámara, que puede ser determinada calibrando con un estándar (si se conoce el sistema y la longitud de onda del haz de electrones λ , se puede calcular la longitud de cámara L).

A partir de estos patrones de difracción de electrones se pueden conocer los planos (hkl) y las distancias interplanares y con ello se determinan las estructuras cristalinas. En el capítulo 4 se muestra la utilización de patrones de difracción para identificar la presencia de las fases cristalinas η y τ en las aleaciones empleadas en el presente trabajo.

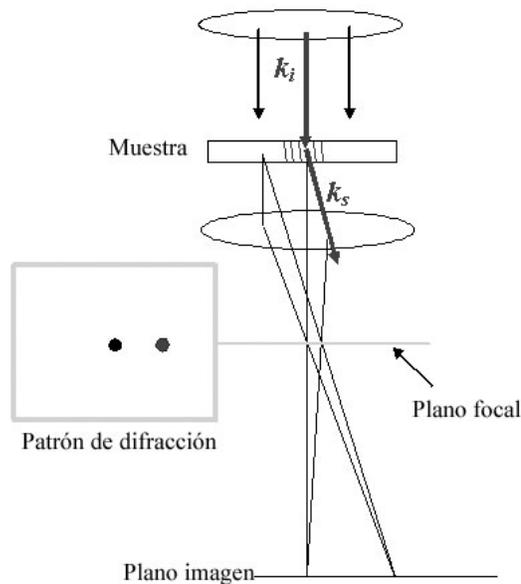


Figura 3.2 Diagrama que representa el modo de difracción en el microscopio electrónico de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es muy utilizada para estudiar las etapas del fenómeno de precipitación, pues éstas se llevan a cabo en escalas muy pequeñas (los haces de electrones se pueden enfocar a un diámetro del orden de 1 a 10 nm, mientras que los diámetros de los haces de rayos X son del orden de 0.1 a 1 mm ⁴⁹). Además la microscopía electrónica de transmisión permite averiguar la relación cristalográfica entre

las fases precipitadas y la matriz. Una de las desventajas de esta técnica es que la exactitud de la medición de las distancias interplanares es menor en comparación con la de difracción de rayos X.

3.4 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X por el método de polvos es una técnica que permite saber qué fases cristalinas están presentes en una muestra mediante la identificación de picos en un difractograma que cumplan con la ley de Bragg.^[3] (Ver Anexo A2 para la ecuación de Bragg, para las bases geométricas del método de polvos y para aplicaciones específicas del método de polvos pertinentes al presente trabajo).

Debido a que los cristales son un arreglo periódico de átomos conteniendo filas y planos, pueden actuar como una red tridimensional de difracción. Se puede entender como una rejilla, en la cual los espacios son aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación incidente. En el caso de los cristales, la separación entre las filas paralelas de átomos o planos atómicos es del orden de 1×10^{-10} m. Los rayos X de baja a mediana energía (20 – 50 KV) tienen longitudes de onda de estos órdenes.

Cuando un haz de rayos X choca con un átomo, interactúa con sus electrones (a diferencia de un haz de electrones, que interactuaría con los núcleos atómicos), los cuales vibran a la frecuencia del rayo que los impactó, y al ser cargas eléctricas que vibran, vuelven a emitir los rayos X sin que haya cambio en la frecuencia.

Para el caso de varios átomos espaciados a intervalos regulares en un material policristalino (que idealmente los cristales estén orientados de forma aleatoria para prevenir efectos de textura), el haz de rayos X puede encontrarse con interferencia constructiva o destructiva.

El fenómeno de difracción se podría entender como una “reflexión selectiva”: un plano atómico es impactado con un rayo paralelo, cumpliendo un caso específico de interferencia constructiva (cuando el ángulo del rayo incidente sea el mismo que el ángulo de reflexión). Éste ángulo es el 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.

Un difractómetro de rayos X es un aparato que mide la intensidad de los rayos X difractados desde un cristal. Los rayos que son difractados, son recibidos por un detector y transformados en impulsos eléctricos, los cuales se registran de forma analógica. Con los datos obtenidos y con la ayuda de un software se obtienen gráficas de intensidad relativa en función del ángulo 2θ .^[50]

En los experimentos de difracción de rayos X, se analiza la posición e intensidad de los picos para identificar los índices de Miller de los planos difractados y sus distancias interplanares, y así identificar fases y precisar el tamaño de celda. Además, la forma de los picos contiene información sobre el tamaño de cristalito (asimilable al tamaño de grano) y del estado de microdeformaciones internas en el material.

En 1918, Scherrer ^[51] descubrió que los cristalitos menores a cierto tamaño ensanchaban los picos de difracción. Pero fue hasta 1944 cuando Stokes y Wilson ^[52] incluyeron a las microdeformaciones como fuente del ensanchamiento. El mismo Stokes en 1948 aplicó un método de de convolución mediante transformadas de Fourier para separar el ancho observado del ancho del material. Sin embargo el modelo no permitía que coincidieran dos fases diferentes en una misma posición angular. En 1967 Rietveld introdujo un método para resolver estas dificultades.

Una función que podría describir aproximadamente el ancho de un pico sería la Gaussiana. Sin embargo, esto no sucede en la práctica, puesto que se necesitaría que todas las celdas fueran idénticas y que los cristales fueran muy grandes. Se ha encontrado que la mejor forma de describir a los perfiles de los picos de difracción de rayos X, es mediante la convolución de una función Gaussiana con una Lorentziana (función Voigt), introducida en el análisis de rayos X por Langford en 1978 ^[53]. Así el perfil queda descrito con:

$$h(x) = g(x) \otimes f(x) + fondo \quad (3.5)$$

Donde $g(x)$ representa el perfil del pico debido al instrumento, $f(x)$ representa el perfil del pico debido a la muestra y \otimes es el operado de convolución.

De la ecuación (3.5) se observa que es necesario conocer la contribución instrumental, la cual es independiente de la muestra. Para este fin se considera el espectro de difracción del hexaboruro de lantano (LaB₆), compuesto que tiene picos de difracción sumamente delgados: tanto, de modo que el ancho de los picos observados se puede atribuir enteramente a la contribución del instrumento.

La función Voigt, como se dijo anteriormente, es la convolución de una función Lorentziana y una Gaussiana, esto es:

$$G(x, H_G) \otimes L(x, H_L) = \int_{-\infty}^{\infty} L(u)G(x-u)du = V(x, H_G, H_L) = V(x, \beta_G, \beta_L) \quad (3.6)$$

Donde H_G y H_L son los anchos a media altura de la función Gaussiana y Lorentziana, respectivamente, los cuales pueden expresarse también como anchos integrales β . La forma de la función Voigt está determinada por la contribución relativa de cada ancho (H_G y H_L).

Las funciones Gaussiana y Lorentziana normalizadas son:

$$G(x) = a_G e^{-b_G(x-x_o)^2}$$

$$L(x) = \frac{a_L}{1+b_L(x-x_o)^2}$$

donde $a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$, $b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2}$, $a_L = \frac{2}{\pi H}$, $b_L = \frac{4}{H^2}$ y H representa los anchos a media altura de cada función.

Como matemáticamente es difícil trabajar con funciones tipo Voigt, la mayoría del software de refinamiento utiliza una aproximación, la función Pseudo-Voigt, la cual es más fácil y rápida de calcular. Esta función es una combinación lineal de una Gaussiana y una Lorentziana con el mismo ancho en su altura media. Después, se pueden calcular los parámetros que incluye la sección Voigt por medio de los mapeos de Thompson-Cox-Hastings. ^[54]

Otro aspecto que el modelo considera respecto al ancho de los picos, es que éste, tanto el instrumental como de la muestra, aumenta conforme crece 2θ .

Si el ancho integral (definido como la base de rectángulo de igual altura y área que el pico a estudiar, también llamado ancho de Laue) de un pico es β y si $\beta \cos \theta = \text{constante}$, el ensanchamiento se atribuye a un tamaño de grano pequeño. En cambio si $\beta \cos \theta \propto \text{Sen } \theta / E_{hkl}$, donde E_{hkl} es el módulo de Young en la dirección hkl , el ensanchamiento de los picos se atribuye a una distorsión en la red cristalina. ^[55]

Los sólidos cristalinos forman fases coherentes o semi-coherentes, provocando esfuerzos en la red en la vecindad de la interfase. Las distorsiones pueden ser homogéneas o no homogéneas. Una distorsión no homogénea es una desviación de la periodicidad estricta de la red cristalina y puede determinarse por el ancho integral de los picos de difracción. En el caso de las distorsiones homogéneas, las desviaciones de la periodicidad estricta de la red son predominantes en ciertas direcciones cristalográficas y se determinan por la comparación de espectros de difracción de los materiales deformados y no deformados por pequeñas diferencias en ángulos de difracción. ^[56]

La técnica de difracción de rayos X se usa frecuentemente para caracterizarla microestructura de materiales cristalinos. Esta técnica analiza zonas amplias de la muestra en comparación con las zonas observadas con otras técnicas como microscopía electrónica de Transmisión. ^[57]

3.5 Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld se utilizó en este estudio para determinar los comportamientos cualitativos tanto del parámetro de red como de los microesfuerzos en la fase del aluminio. Fullprof fue el software utilizado para efectuar el refinamiento. Por ello, se describirá en qué consiste el método y después se describirán sus bases teóricas.

Un refinamiento Rietveld consiste en calcular los perfiles del difractograma de rayos X con base en un modelo de estructura y cumpliendo las restricciones que imponga el grupo espacial del material.

Primero se obtiene el difractograma de rayos X. Después, se identifican las fases presentes y se recopila información cristalográfica de cada una de ellas. Entre estos datos se encuentran tanto constantes como variables (como los parámetros de red).

Por medio de un modelo para el arreglo experimental y con la información cristalográfica registrada, se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental. Los parámetros del modelo se modifican, minimizando por mínimos cuadrados la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental.

El modelo consta de tres partes:

- Cristalográfica: Contiene información relativa a las posiciones y ocupación atómicas, tamaño y simetría de la red y parámetros térmicos.
- Instrumental: Modela el efecto que tiene el difractómetro utilizado.
- Perfil: Describe la forma de los picos de difracción. El software utilizado en este trabajo utiliza el enfoque de convolución (ecuación 3.5) para la descripción.

Desde una perspectiva matemática el refinamiento consiste en minimizar una función S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.7)$$

Donde:

$w_i = 1/y_i$ se denomina como el factor de peso

y_i es la intensidad observada en el paso i

y_{ci} es la intensidad calculada en el paso i .

Además y_{ci} , a su vez, está compuesta de varios factores:

$$y_{ci} = s \sum_k L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A + y_{bi} \quad (3.8)$$

Donde:

s = factor de escala

k = índices de Miller para una reflexión dada

L_K = factor de polarización de Lorentz

ϕ = función que modela la forma del pico de difracción

P_K = función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra
 A = factor de absorción
 F_K = factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg
 y_{bi} = intensidad del ruido de fondo en el punto i

Efectos Instrumentales

El equipo introduce modificaciones en el patrón de difracción. Una de ellas es la polarización de Lorentz que depende del monocromador empleado y de su ubicación en el difractómetro (en el haz primario o en el haz secundario), esto es, la coincidencia del plano donde se encuentra la muestra con el plano de difracción. Se puede refinar este parámetro (se denomina cero instrumental) pues nunca hay una coincidencia exacta de estos planos.

Factor de escala

La intensidad de los picos de difracción depende de la potencia del tubo que genera los rayos X, de las aperturas tanto del haz incidente como del difractado, de la absorción de rayos X por la muestra, de la textura de la muestra, del tiempo de medición del difractograma, del número atómico de los átomos de las fases de la muestra y de la eficiencia del equipo en el conteo. Si se modela todo el difractograma, es necesario multiplicar la intensidad calculada de cada fase cristalina, por su factor de escala (refinable) y así hacer que los difractogramas, tanto experimentales como calculados, se encuentren en la misma escala.

Parámetros de red

Al refinar el parámetro de red de una celda cristalina por medio de iteraciones, los picos de difracción calculados se desplazan en el eje de 2θ .

Fondo

La presencia del fondo en el difractograma se modela generalmente haciendo un muestreo de los puntos que lo conforman y después se construye un polinomio con ellos, o simplemente se hace pasar una línea quebrada que pasa por esos puntos.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

Este capítulo consta de los resultados obtenidos en el presente estudio. En primer lugar se muestran los referentes a la prueba de dureza de las aleaciones estudiadas. Posteriormente se presentan las curvas de calorimetría diferencial de barrido obtenidas. Enseguida se exponen los difractogramas de rayos X, a los que se aplicó el refinamiento Rietveld, y por último los resultados de las observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión.

La interpretación fina y la discusión de los resultados se presentarán en el capítulo 5.

4.1 Pruebas de Dureza

Los resultados obtenidos para la medición de microdureza Vickers para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg en peso, se pueden observar en la figura 4.1.

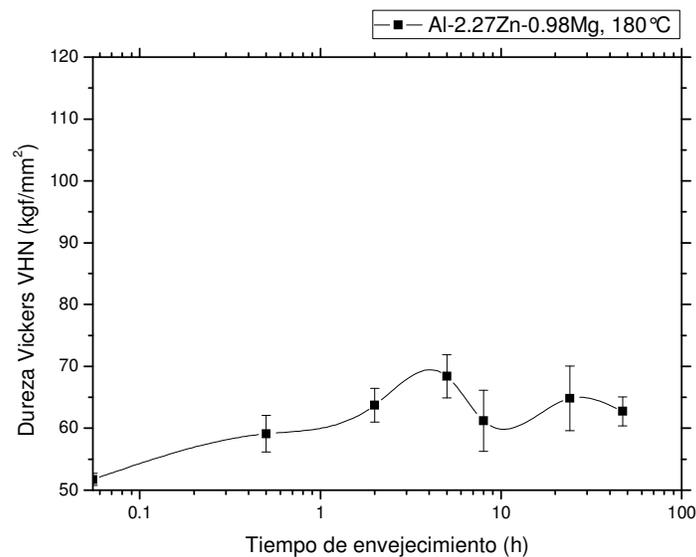


Figura 4.1 Gráfica de Dureza Vickers vs tiempo de envejecimiento para la aleación 1 (Al-2.27%Zn-0.98%Mg en peso).

Se aprecian cambios apreciables en la dureza del material, conforme el tiempo de envejecimiento aumenta. Sin embargo, para fines prácticos, se consideró en este trabajo que esta aleación no presenta un endurecimiento útil.

Los resultados obtenidos para la aleación 2, Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso, se pueden observar en la figura 4.2.

Se observa que el valor mínimo corresponde al tiempo t_0 , es decir, a la muestra recién solubilizada.

El incremento máximo en la dureza se obtuvo entre las muestras con tiempos t_0 y $t_{0.5}$.

Conforme se incrementa el tiempo de envejecimiento el valor de la dureza va aumentando también, hasta alcanzar un valor máximo a las 8h (129 VHN). Después la dureza disminuye, sin llegar nunca a ser tan baja como la correspondiente al tiempo t_0 .

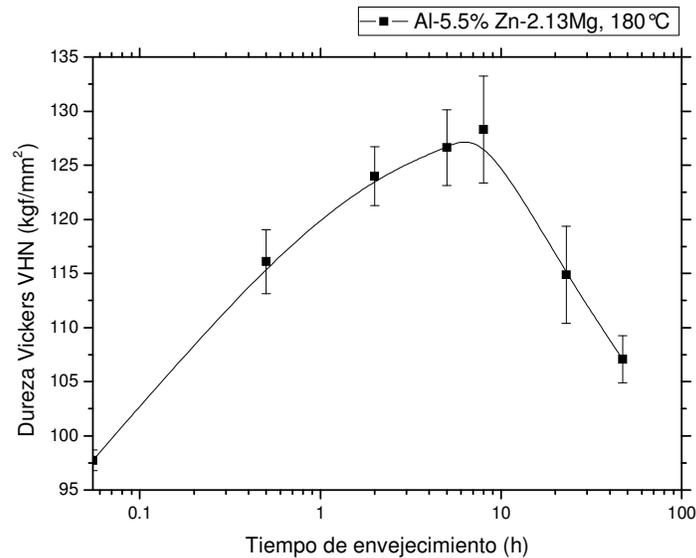


Figura 4.2 Gráfica de Dureza Vickers vs tiempo de envejecimiento para la aleación 2 (Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso).

4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido no fue lo suficientemente sensible como para poder detectar cambios debido a la precipitación en la aleación 1. La figura 4.3 muestra el diagrama para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso) calentada a una velocidad de 10°C/min de 0 a 500°C. No se aprecia ninguna reacción ni cambios sensibles en la curva, para ninguna temperatura.

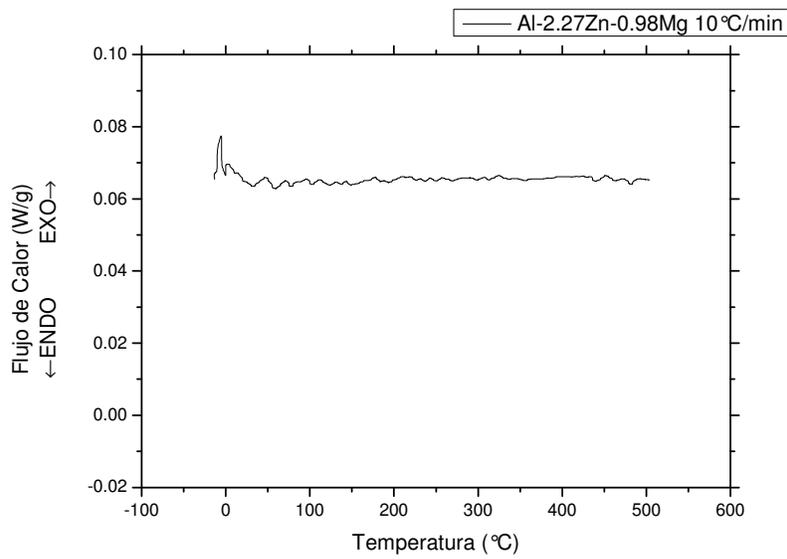


Figura 4.3 Gráfica DSC para la aleación 1 (Al-2.27%Zn-0.98%Mg en peso) calentando a 10°C/min

En el diagrama de calorimetría diferencial de barrido para la aleación Al-5.5%Zn-2.13%Mg (% en peso) después de que fue templada y calentada a 10°C/min, se observan tres regiones principales (Figura 4.4). La primera (I) es endotérmica y va aproximadamente de 50°C a 180°C, con un máximo a 110°C. Después existe una región exotérmica (II) de 180°C a 280°C. Finalmente hay una segunda región endotérmica (III) de 280°C a 400°C. La región II está formada por dos picos, IIa a 225°C y IIb a 270°C. La región III tiene, a su vez, tres picos: IIIa (290°C), IIIb (350°C) y IIIc (380°C). De manera aún controversial (ver capítulo 5) la zona I se interpreta como la disolución de las zonas GP, la zona II como la formación del precipitado η' y η , la zona III como la disolución de las fases.

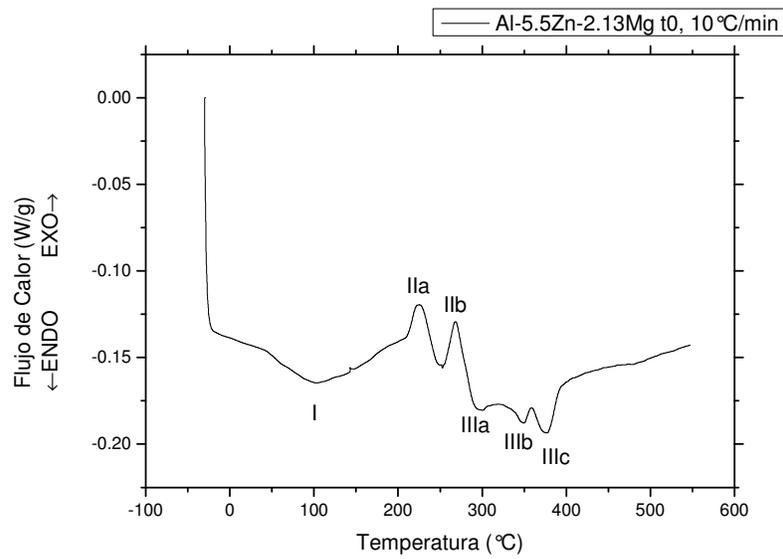


Figura 4.4 Gráfica DSC para la aleación 2 (Al-5.5 %Zn-2.13%Mg en peso) calentando a 10°C/min

Cuando la aleación se calienta a 30°C/min (Figura 4.5) se observan las mismas tres regiones principales, pero ya dentro de la tercera región se observa un cambio: el pico IIIb ya no está presente. Además, todos los picos están recorridos hacia la derecha, en el eje de la temperatura. Debido a que con un calentamiento de 10°C/min se obtiene más información, se utilizó esta velocidad de calentamiento para todos los tiempos de envejecimiento.

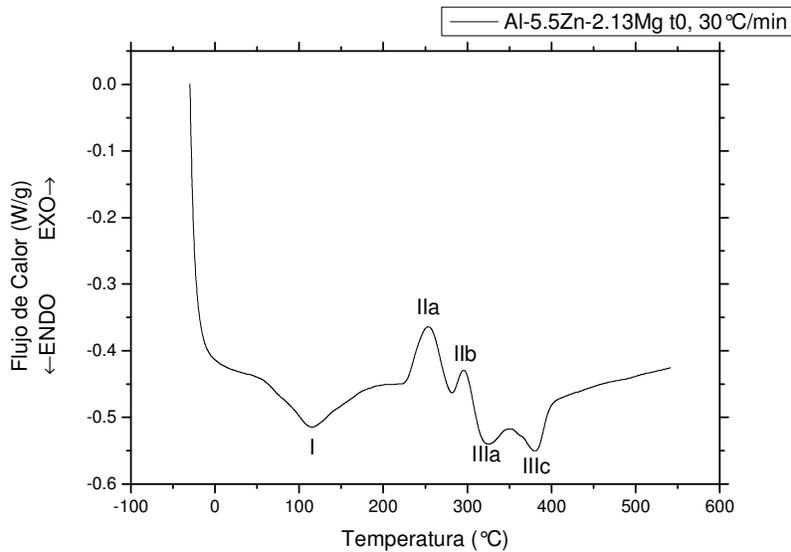


Figura 4.5 Gráfica DSC para la aleación 2 (Al-5.5 %Zn-2.13%Mg en peso) calentando a 30°C/min

En la figura 4.6 se observan los diagramas de calorimetría diferencial de barrido para diferentes tiempos de envejecimiento, además de la muestra después del tratamiento de solubilización (t0).

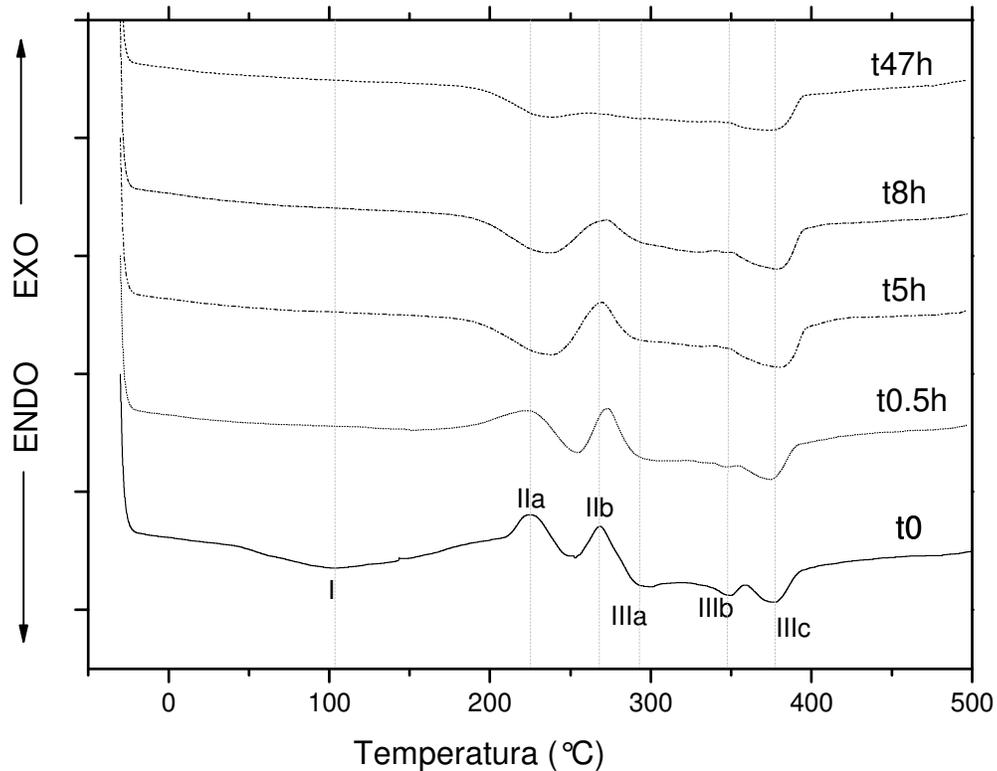


Figura 4.6 Gráficas de DSC a diferentes tiempos de envejecimiento para la aleación 2 (Al-5.5 %Zn-2.13%Mg en peso)

Si se comparan las curvas, no se observan corrimientos en temperatura para los mismos picos. Sólo en el pico IIb hay un pequeño corrimiento: el pico se presenta a una temperatura ligeramente mayor conforme se ven las curvas de mayor tiempo de envejecimiento.

El pico I ya es casi imperceptible para la muestra envejecida durante media hora. Si se observa la curva para 5h, ya ha desaparecido completamente.

El pico IIa de la curva correspondiente a la muestra envejecida por media horas ya se ve atenuado respecto a la muestra justo después del tratamiento de solubilización. Ya en la muestra de 5 h, este pico ya es endotérmico, a 235°C.

El pico IIb se va atenuando a medida que se observan las curvas para tiempos cada vez mayores de envejecimiento. Si se observa la curva para 47h, el pico IIb ya no está presente.

El pico IIIa es pequeño en la curva para el tiempo t_0 , y es apenas perceptible en la curva de 0.5h. En las curvas para los siguientes tiempos de envejecimiento, ya no se observa.

El pico IIIb sólo se observa en la curva t_0 .

El pico IIIc se observa en todas las curvas, disminuyendo de intensidad a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento.

En la sección de discusión de resultados se dará una interpretación de estos picos en términos de la disolución y formación de fases presentes en las muestras.

4.3 Difracción de Rayos X y Refinamiento Rietveld

El refinamiento Rietveld se utilizó en este trabajo con el fin de obtener información del comportamiento de los parámetros de red y de los microesfuerzos de la fase del aluminio. Para ello se utilizó el software Fullprof.

Como se mencionó en el Capítulo 3, existe un parámetro que puede ser refinado llamado “cero instrumental”, el cual que se refiere a la coincidencia del plano de la muestra con el plano de la difracción.

Normalmente, el refinamiento Rietveld se hace para un difractograma completo (de 5 a 120° en 2θ). Sin embargo, en este estudio los patrones de difracción se realizaron en intervalos seleccionados del espectro, utilizando sólo un pico del aluminio.

Junto a la muestra de cada aleación de las que se estudiaron se colocó silicio como estándar interno, cuyos parámetros se toman como constantes bien conocidas. Así, centrando el pico de Si con exactitud se tiene una mayor precisión en el cálculo del parámetro de red de la solución sólida del Al. Para introducir en el programa los diferentes datos cristalográficos se utilizaron las fichas JCPDS 27-1402 para el silicio y 04-0787 para el aluminio.

El haber escogido intervalos pequeños permitió que se hiciera una gran cantidad de pasos (0.017 en 2θ) lentos barriendo estos intervalos, obteniéndose perfiles de pico más definidos, así como intensidades mayores.

Los picos utilizados para el análisis fueron (200)Al junto con (220)Si, es decir, un intervalo en 2θ de 43 a 48° para el caso de la aleación 1; y los picos (311)Al y (331)Si en un intervalo de 75.5 a 79° para el caso de la aleación 2.

El refinamiento Rietveld es más preciso conforme el ángulo 2θ aumenta (el ancho a media altura de los picos, tanto el instrumental como el de la muestra, depende del ángulo de difracción). El intervalo de 75.5 a 79° en 2θ para la aleación 2, se escogió por ser el que tenía las intensidades más altas para ángulos 2θ elevados en cada uno de los tiempos de envejecimiento. La razón por la cuál se escogió un intervalo de ángulos 2θ menores para la aleación 1, fue que las intensidades de los picos (311)Al para dicha aleación eran muy bajas.

Una vez que tanto el pico del aluminio y el del silicio están centrados correctamente, se hace un refinamiento de los parámetros que describen el ancho del pico del aluminio. (Ya no es necesario refinar el pico del silicio, pues sólo es esencial que esté en su posición exacta). A continuación se refinaron de manera conjunta los parámetros U y X mediante el software, correspondientes a los microesfuerzos internos del material y posteriormente se refinaron de manera independiente los parámetros I e IG correspondientes al tamaño de cristal.

Esta estrategia se aplicó para cada uno de los tiempos de envejecimiento de cada aleación, hasta que obtenerse tanto una correspondencia visual de los perfiles calculado y observado del aluminio, como un valor satisfactorio en los diferentes parámetros de bondad de ajuste, llamados factores R.

Los resultados que se obtuvieron por esta técnica se pueden observar en las figuras 4.7 y 4.8

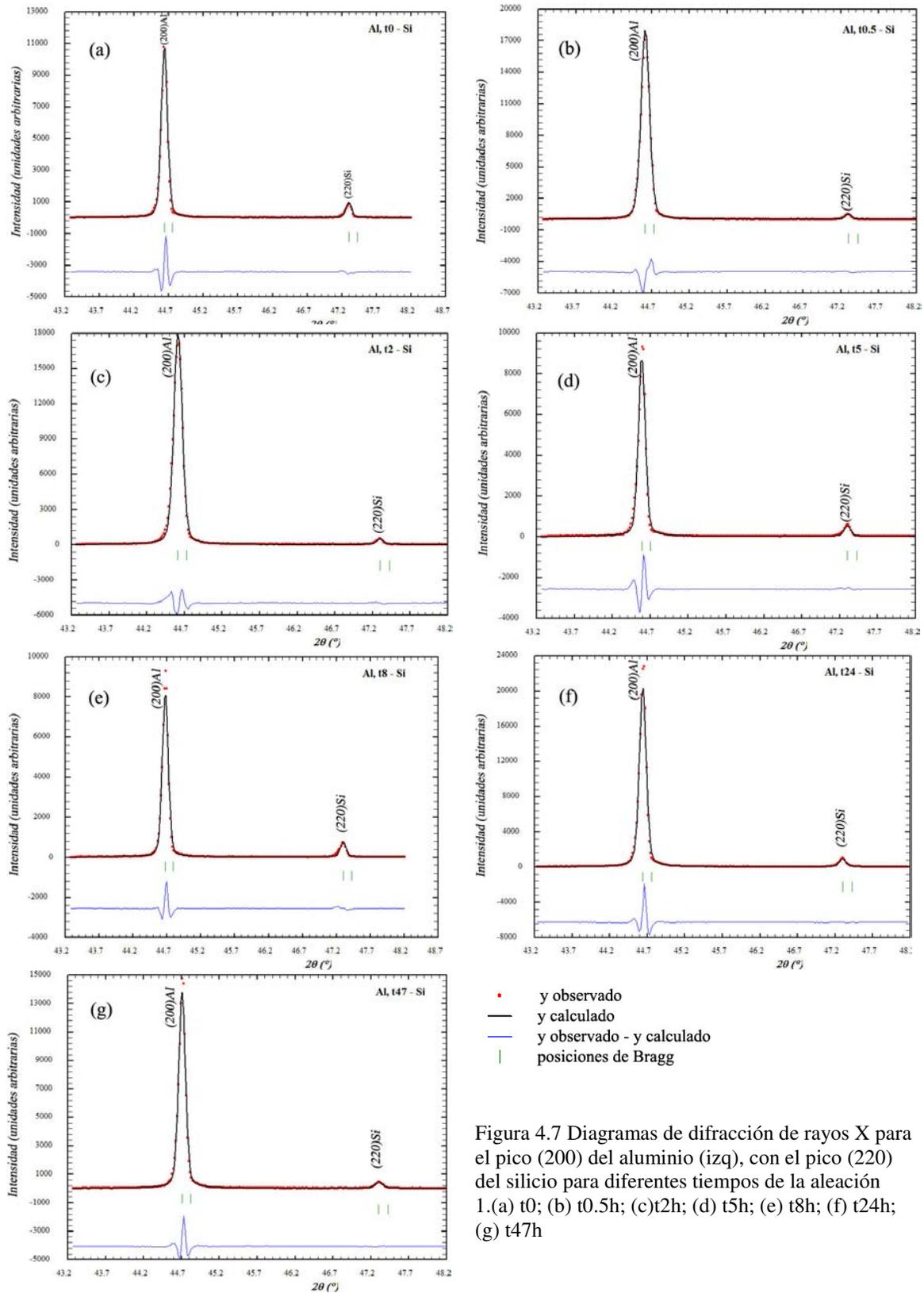


Figura 4.7 Diagramas de difracción de rayos X para el pico (200) del aluminio (izq), con el pico (220) del silicio para diferentes tiempos de la aleación 1. (a) t0; (b) t0.5h; (c) t2h; (d) t5h; (e) t8h; (f) t24h; (g) t47h

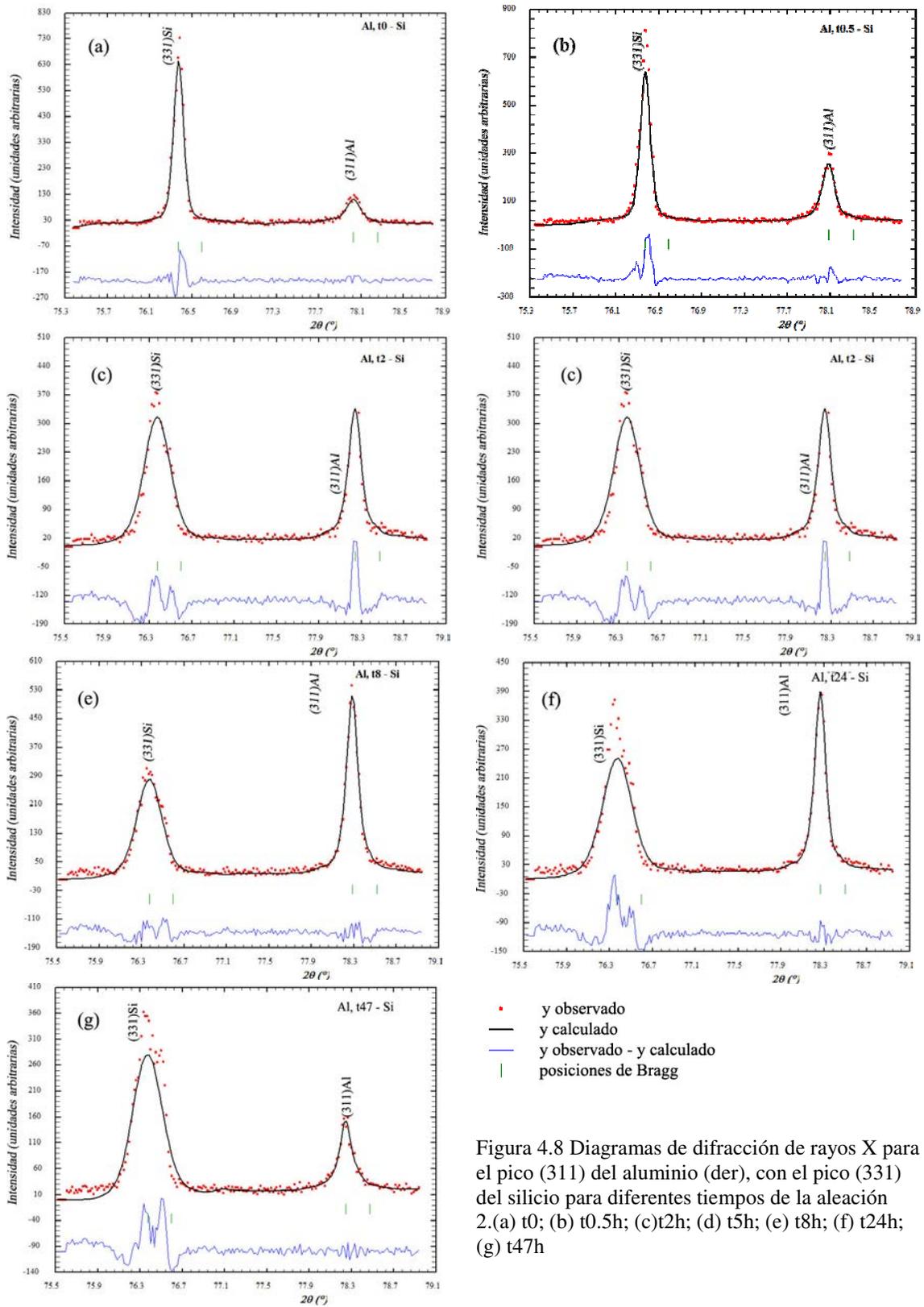


Figura 4.8 Diagramas de difracción de rayos X para el pico (311) del aluminio (der), con el pico (331) del silicio para diferentes tiempos de la aleación 2.(a) t0; (b) t0.5h; (c) t2h; (d) t5h; (e) t8h; (f) t24h; (g) t47h

De las figuras anteriores, se puede apreciar una contracción del parámetro de red de la solución sólida del aluminio (corrimiento a la derecha respecto a la posición del Al puro), habiendo una correlación entre la máxima dureza y la máxima contracción de la red. Estos resultados serán discutidos en detalle en el capítulo 5.

4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión reveló la existencia de precipitados η (Figuras 4.9 y 4.10) en la aleación 1, si bien no en un número tan grande ni tan homogéneamente distribuidos como se presentan en la aleación 2, como se verá más adelante en este capítulo.

Para una temperatura de envejecimiento de 47 horas en la aleación 1, se observaron precipitados tanto de la fase η como de la fase τ . Este resultado se obtuvo por medio de la técnica de difracción de área selecta (SAD).

Los patrones de difracción de electrones obtenidos en dos diferentes regiones se muestran en las figuras 4.10 y 4.12.

Los patrones fueron indexados y en dichas figuras se muestra los planos cristalinos identificados.



Figura 4.9 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso), $t=47h$ 6000X con área selecta para difracción

Para una temperatura de envejecimiento de 47 horas en la aleación 1, se observaron precipitados tanto de la fase η como de la fase τ . Este resultado se obtuvo por medio de la técnica de difracción de área selecta (SAD).

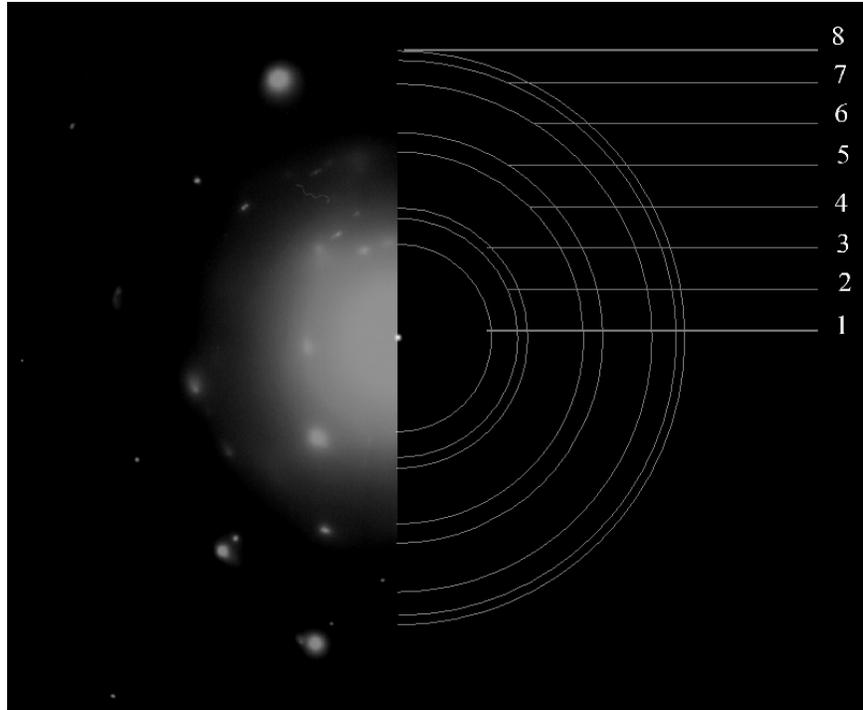


Figura 4.10 Patrón de difracción de electrones para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso) en la zona donde se encuentran los precipitados de la figura 4.9 (ver tabla 4.1)

Anillo	Fase
1	(134) τ
2	(021) η
3	(200)Al
4	(032) η
5	(220) η
6	(004)Al
7	(142) η
8	(313)Al

Tabla 4.1 Correspondencia de los anillos de la figura 4.10 con las fases encontradas

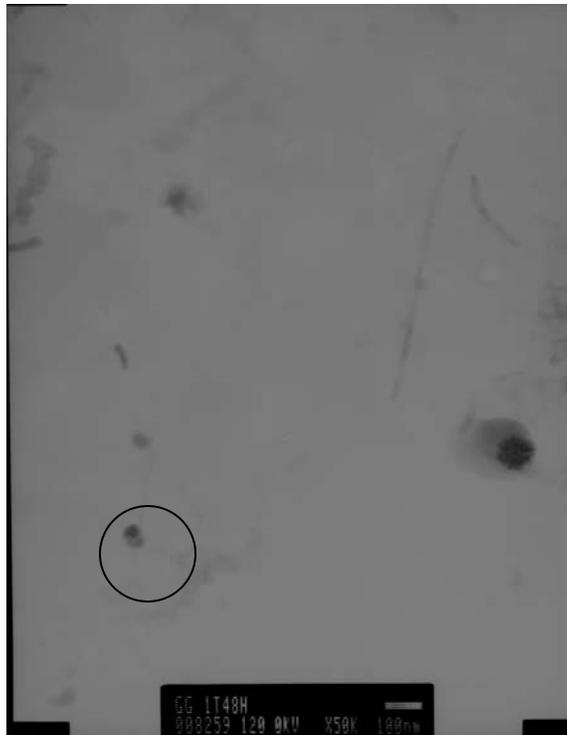


Figura 4.11 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso), t=47h, 50000X en donde se observan precipitados de la fase η con área selecta para difracción

Los precipitados de la fase η poseen una forma globular y son de tamaño variable: pueden medir unos 50nm (Figura 4.11) o ser muy pequeños (Figura 4.13).

Por su parte los precipitados identificados con la fase τ tienen forma alargada y miden de 100 a 200 nm de longitud, aproximadamente (Figura 4.13)

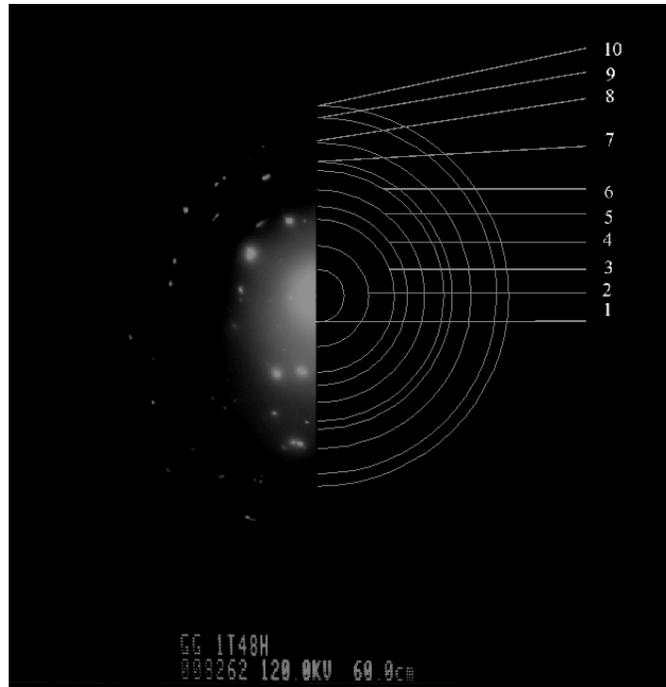


Figura 4.12 Patrón de difracción de electrones para la aleación 1

Anillo	Fase
1	(002) τ
2	(123) τ
3	(103) η
4	(200)Al
5	(023) η
6	(123) η
7	(124) η
8	(004)Al
9	(313)Al
10	(333)Al

Tabla 4.2 Correspondencia de los anillos de la figura 4.12 con las fases presentes

La aleación 2 (Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso) presenta una gran cantidad de precipitados distribuidos de manera generalizada en la matriz, como se puede observar en las figuras 4.14, 4.15a y 4.16a.

Ya desde etapas tempranas del envejecimiento se puede apreciar que los precipitados son muy numerosos y muy pequeños. Para un tiempo de envejecimiento de 0.5h, se trata de precipitados de la fase metaestable η' . (Figura 4.14).

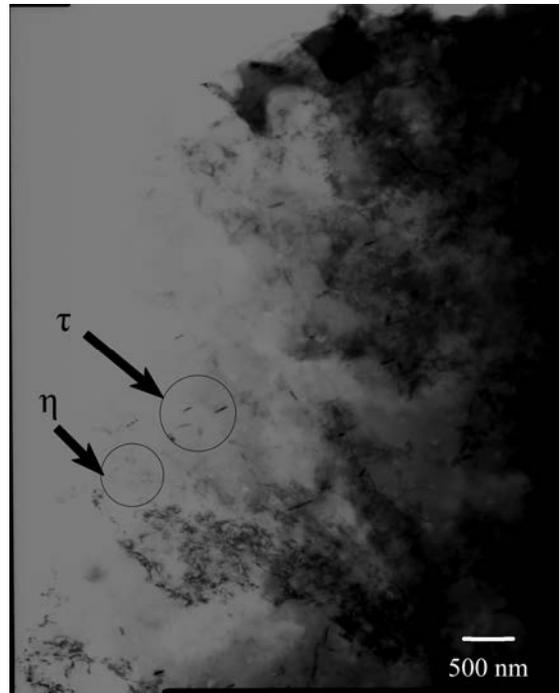


Figura 4.13 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 1 (% en peso), t=47h 15000X

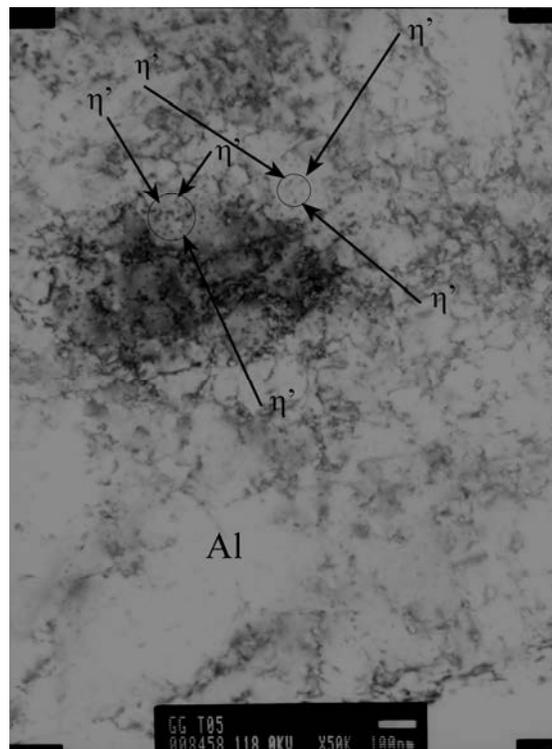
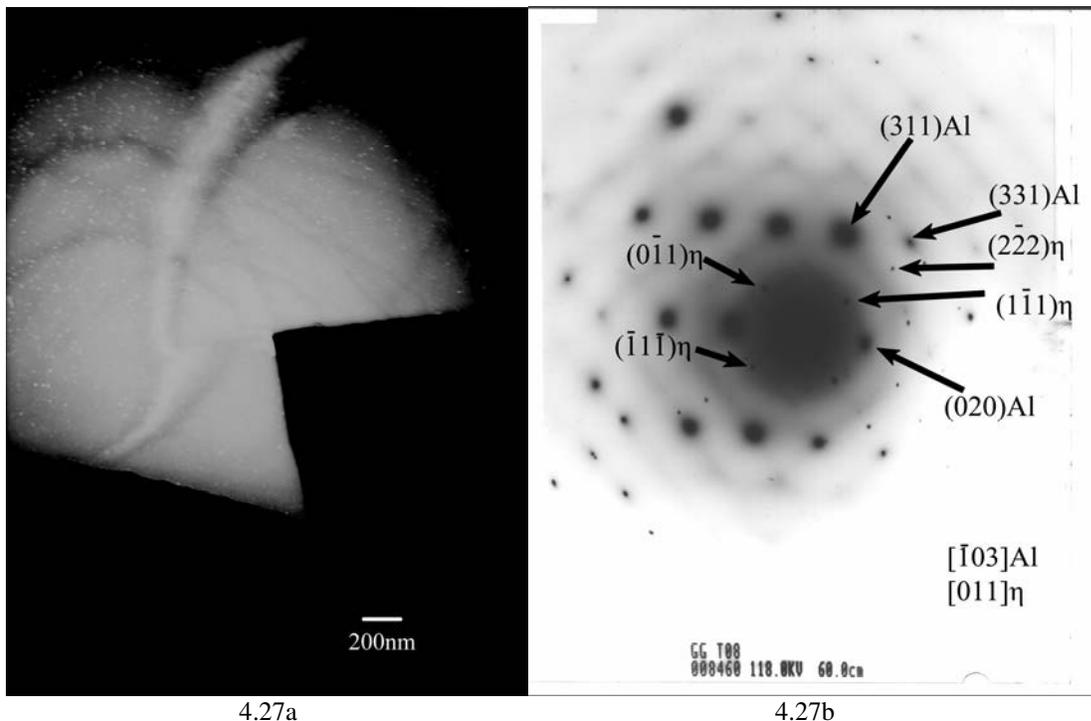


Figura 4.14 Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 2, 50,000 aumentos, con un tiempo de envejecimiento de 0.5 h.



4.27a
 4.27b
 Figura 4.15 a: Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 2, 30,000 aumentos con un tiempo de envejecimiento de 8h;
 b: Patrón de difracción de la figura 4.15a

Se aplicó la técnica de difracción de área selecta (SAD) para obtener patrones de difracción de electrones.

La figura 4.15a muestra una región con una gran cantidad de precipitados muy pequeños. Esta zona se hizo difractar y el patrón resultante (Figura 4.15b) reveló dos redes: a) la red de la matriz de aluminio y b) la red correspondiente a la fase η . El eje de zona de la fase η fue $[011]$, mientras que para la matriz de aluminio fue el eje $[\bar{1}03]$. En esta zona no se encontró la presencia de la fase τ .

Para la muestra envejecida por 47 horas (Figura 4.16a) se puede observar la matriz de aluminio junto con un número muy grande de precipitados muy pequeños de forma globular, que se encuentran separados unos de otros por menos de 20 nm. También se encontró la presencia de la fase τ , como muestra la figura (Figura 4.16b), con un eje de zona $[031]$ para la fase τ , así como un eje $[\bar{1}01]$ la matriz de aluminio

Se observó que la aleación 2 una proporción más baja de precipitados de la fase τ que la que tiene la aleación 1.

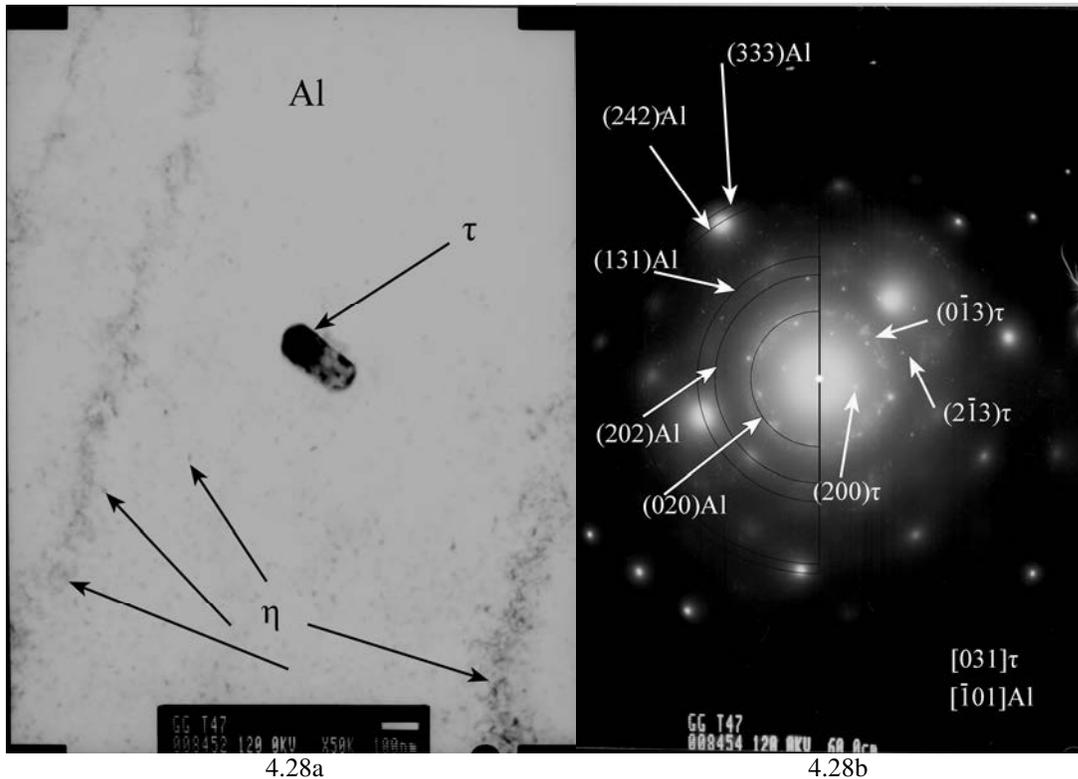


Figura 4.16a: Imagen de microscopía electrónica de transmisión para la aleación 2, 50,000 aumentos con un tiempo de envejecimiento de 47h;
 b: Patrón de difracción de la figura 4.16a

Con el fin de tener una visión de más resolución de los precipitados pequeños encontrados en la aleación 2, se analizaron algunas muestras mediante la microscopía electrónica de alta resolución (HREM).

Se observaron grupos de precipitados muy pequeños, mismos que muestra la figura 4.17. Estos precipitados tienen un diámetro de 3 a 10 nm y se encuentran separados entre sí por distancias que van de 10 a 20 nm, aproximadamente. Una imagen ampliada de uno de estos precipitados se puede observar en la figura 4.18.

Además e encontró otro grupo de precipitados globulares, con un diámetro de 20 a 30 nm como se muestra en la figura 4.19.

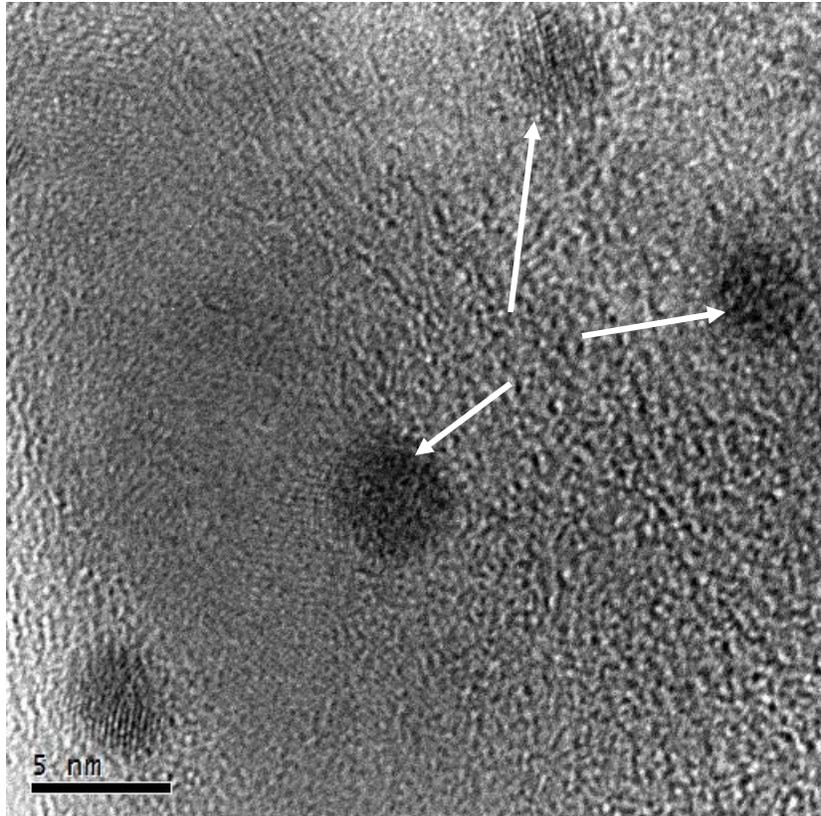


Figura 4.17 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la aleación 2 con precipitados η

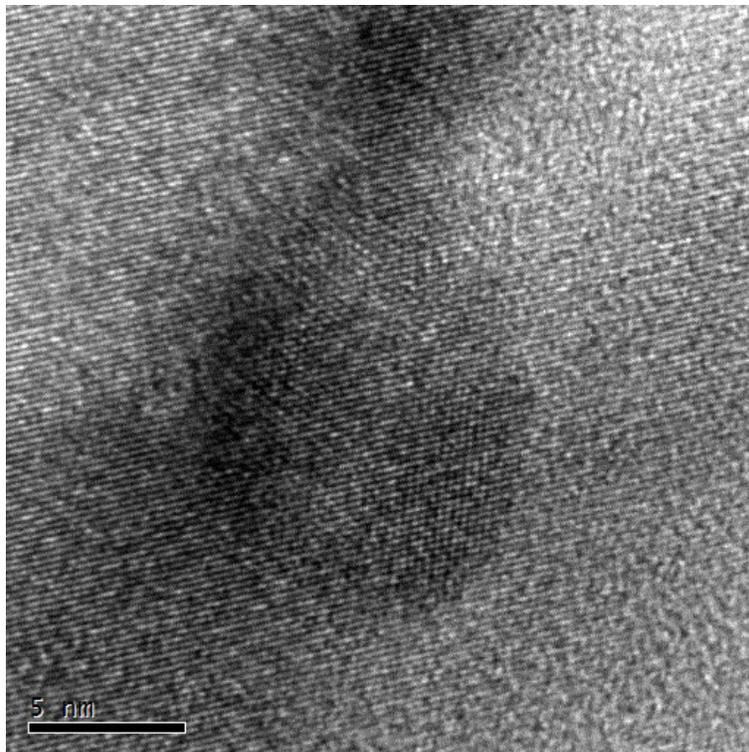


Figura 4.18 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de un precipitado η de la aleación 2

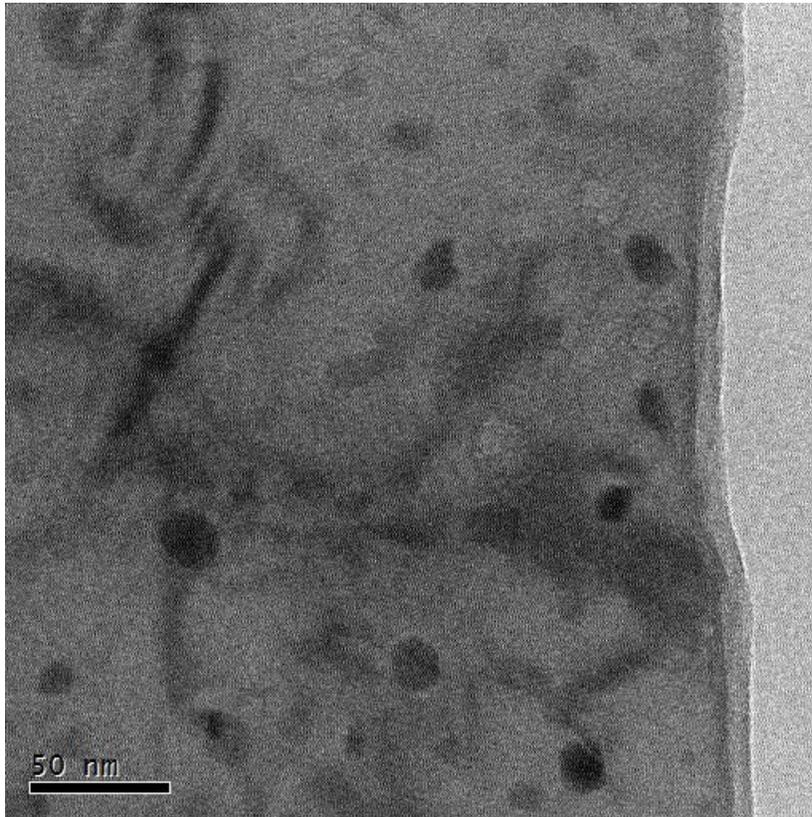
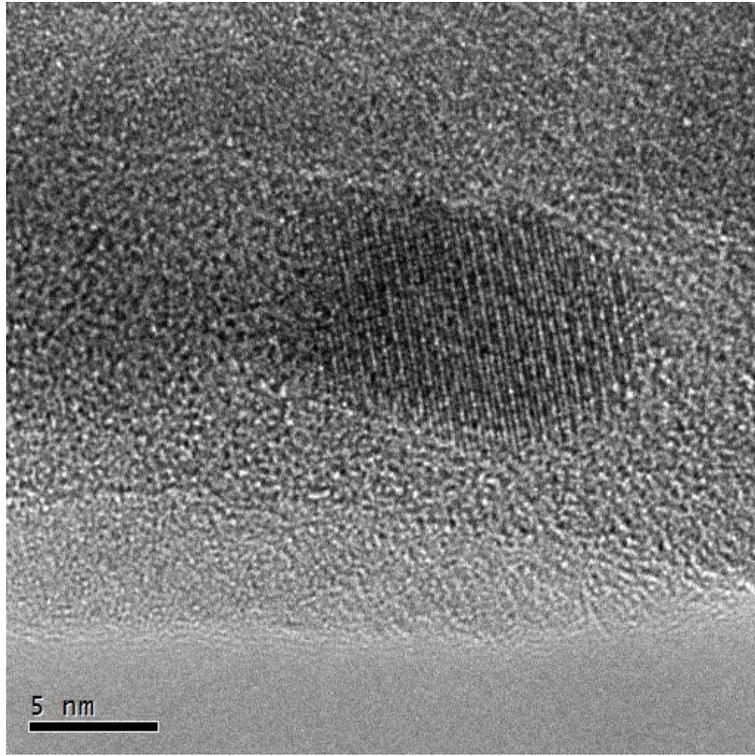


Figura 4.19 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución de la aleación 2 con precipitados η

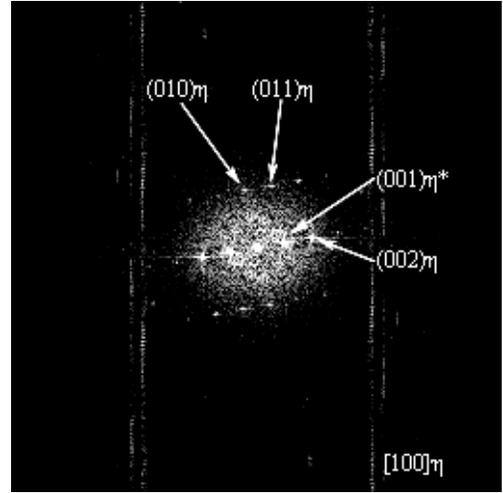
Uno de los precipitados pequeños (ver figura 4.20a), fue analizado por medio de un software de procesamiento de imágenes de microscopía de alta resolución (Digital Micrograph). Se realizó una imagen filtrando la red de la matriz, para que así quedara visible sólo la red del precipitado, como se puede apreciar en las figuras 4.20b y 4.20c.

Después se hizo una transformada de Fourier rápida (FFT) para obtener un patrón de difracción de la red del precipitado. Se indexó el patrón y se obtuvo que el precipitado encontrado corresponde a la fase η con un eje de zona $[100]$ para esta misma fase. (Figura 4.20e). Esta indexación se comprobó con una proyección simulada del patrón de difracción para la fase η en un eje $[100]\eta$ (realizada con el software Carine 3.1), como se muestra en la figura 4.20f.

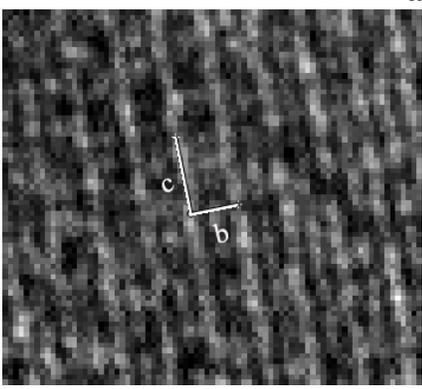
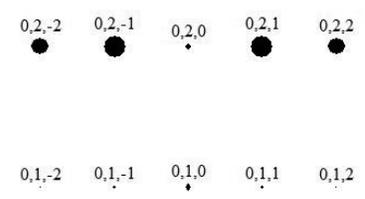
Un dibujo a escala de la celda fue sobrepuesto en un acercamiento de la red del precipitado, como se puede observar en la figura 4.20d



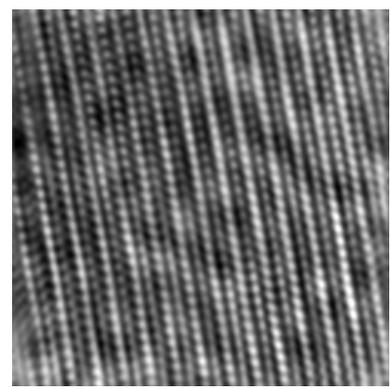
a



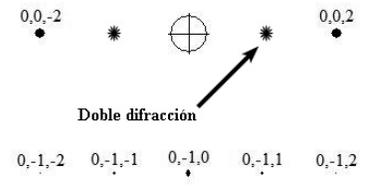
d



b



c



e

Figura4.20a: Precipitado con la matriz.; b: Acercamiento del precipitado con la celda marcada.; c: Imagen filtrada del precipitado.; d: Transformada rápida de Fourier de la red del precipitado. El asterisco indica una extinción sistemática que se puede ver aquí por el fenómeno de doble difracción.; e: Dibujo del patrón de difracción de electrones del precipitado en su eje de zona [100] hecho con el software Carine 3.1

CAPÍTULO 5 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos en el Capítulo 4. En primer término se hace una discusión sobre los resultados obtenidos en la prueba de dureza. Después se trata la relación Zn:Mg y su implicación en la precipitación. Posteriormente se discute sobre las curvas DSC presentadas en el Capítulo 4. Enseguida se comenta cómo cambian los parámetros de red y los estados de microesfuerzos en ambas aleaciones. Finalmente, se discute la presencia de la fase τ en las aleaciones.

5.1 Incremento en la dureza

La prueba de microdureza Vickers mostró que la aleación Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso) incrementó su dureza. Sin embargo, esta es muy poca para fines tecnológicos. Probablemente los precipitados existentes de la fase η en esta aleación son muy escasos como para provocar un efecto macroscópico y generalizado en las muestras de la aleación.

Para la aleación 2 (Al-5.5%Zn-2.13%Mg en peso) el incremento más importante en cuanto a porcentaje se da en la primera hora del envejecimiento a 180°C y se atribuye, primero a la formación de las zonas GP, que a 180°C, rápidamente dan lugar a que se forme la mayor parte de los precipitados metaestables η' , que son semi-coherentes con la matriz. En este período la dureza aumenta 17%. Este incremento mayor en la etapa inicial del envejecimiento ha sido reportado para este sistema por Balderach y Hamilton.^[12]

El tiempo de envejecimiento en el que se alcanzó la dureza máxima de la aleación 2 es consistente con el reportado, para composiciones similares, por diversos investigadores [12, 58, 59], así como el valor de la dureza máxima.

A partir de que se alcance la dureza máxima ya sólo se forma el precipitado η , estable e incoherente con la matriz de aluminio. Ya en el sobre-envejecimiento, la gran mayoría de los precipitados son de la fase η .

Polmear^[60] señaló que para que haya suficientes precipitados que endurezcan la aleación, tiene que haber una relación Zn:Mg mayor a 2 (porcentaje en peso). Una relación de Zn:Mg alta favorece la formación de zonas GP(II) ricas en Zn, mientras que una relación Zn:Mg baja, como 1:1, promueve la formación de zonas GP(I)^[61], mismas que endurecen ligeramente al principio del tratamiento de envejecimiento y se disuelven conforme éste avanza. Además cuando la relación Zn:Mg es menor a 1, se puede formar la fase τ principalmente, en lugar de η .

Adicionalmente una relación Zn:Mg entre 2.5 y 3.5 disminuye la susceptibilidad de las aleaciones Al-Zn-Mg a la corrosión bajo esfuerzo.^[40]

Ambas aleaciones en este trabajo tienen una relación Zn:Mg mayor a 2. Sin embargo este requerimiento, contrariamente a la afirmación de Polmear^[60], no es suficiente, pues la aleación 1 no endureció significativamente.

Haciendo una recopilación de las aleaciones Al-Zn-Mg que lograron ser endurecidas, (ver Tabla 5.1) se observa que la relación Zn:Mg en peso en la gran mayoría de las veces es superior a 2. En las ocasiones en que esta relación es menor a 2 (nunca es menor a 1.5) el contenido de magnesio es superior a 2% en peso.

Investigadores	Aleación	%wt		%at		Zn:Mg wt	Zn:Mg at
		Zn	Mg	Zn	Mg		
Du, Sun	con Cu	8	2.05	3.45	2.38	3.90	1.45
Du, Zhou	con Cu	5.14	1.24	2.18	1.42	4.15	1.54
Dumont, Deschamps	7050, con cobre	6.33	2.46	2.7	2.83	2.57	0.95
Ferragut, Somoza	7012, con cobre	6	2	2.56	2.3	3.00	1.11
Werenskiold, Deschamps	7108	5.5	1.2	2.34	1.37	4.58	1.71
Deschamps, Livet		6.1	2.35	2.6	2.7	2.60	0.96
Balderach, Hamilton		5	2	2.12	1.28	2.50	1.66
		5	3	2.12	3.42	1.67	0.62
		5	4	2.12	4.55	1.25	0.47
Samelju, Neikov	con Cu	5	3	2.12	1.28	1.67	1.66
Huang, Chen	7A52 con cobre	6.23	2.38	2.66	2.74	2.62	0.97
Fu, Tian	7005 con Mn	4.5	1.4	1.9	1.59	3.21	1.19
Srikant, Chollacoop	7075 con Si	7.6	4.6	3.26	5.31	1.65	0.61
Kverneland, Hansen		10.27	1.7	4.5	2	6.04	2.25
Li, Hansen	7108	5.4	1.2	2.3	1.37	4.50	1.68
Thevenet-Mliha	7475 con cobre	5.81	2.08	2.48	2.39	2.79	1.04
Deschamps, Brechet		6.1	2.3	2.6	2.64	2.65	0.98
Barbucci, Cabot		6	2.2	2.5	2.5	2.73	1.00
		11.6	4.4	5	5	2.64	1.00
Sha, Cerezo	con cobre	6.29	2.22	2.73	2.59	2.83	1.05
Ferragut, Somoza	7005 con Mn y Cr	4.6	1.4	1.95	1.59	3.29	1.23
Engdahl, Hansen	7012	6	2	2.3	1.38	3.00	1.67
	7012 con Cu	5.4	1.2	2.3	1.38	4.50	1.67
		8.24	0.96	3.57	1.12	8.58	3.19
Deshcamps, Brechet	con Cu	6.5	2.3	2.24	1.38	2.83	1.62
Deschamps, Le Sinq		6	2.3	2.7	2.6	2.61	1.04
Berg, Gjonnes	7108 con Zr	5.36	1.21	2.28	1.39	4.43	1.05
Waterloo, Hansen	7108 con Cu	5.26	1.21	2.78	2.65	4.35	1.65
Stiller, Warren	7108 con Cu	5.44	1.22	2.31	1.4	4.46	1.65
Dumont, Lefebvre	7108	5.51	0.8	2.35	0.92	6.89	2.55
Fan, Jian	con Cu	6.32	2.4	2.7	2.76	2.63	0.98
Ferragut, Somoza	7012 con Cu	6	2	2.56	2.3	3.00	1.11
Maloney, Hono		4.5	1.5	2.1	1.7	3.00	1.24
Este estudio	Aleación 2	5.5	2.13	2.34	2.44	2.58	0.96
	Aleación 1	2.27	0.98	0.95	1.1	2.32	0.86

Tabla 5. 1 Relación Zn:Mg de los porcentajes en peso y atómicos de aleaciones Al-Zn-Mg reportadas como endurecidas por precipitación.

En este trabajo, aunque las dos aleaciones tienen una relación Zn:Mg de 2.5 como se dijo anteriormente. Pero la aleación 1, con sólo 1% en peso de magnesio, no logró endurecer de modo significativo. Los experimentos de microscopía electrónica de transmisión revelan que sí existen precipitados. Sin embargo, son pocos como para lograr un efecto

macroscópico en las propiedades mecánicas. Probablemente no se formen suficientes vacancias asociadas con átomos de magnesio en el momento del templado, que como se vio en el capítulo 2 son necesarias para el fenómeno de precipitación y tienen especial importancia cuando el envejecimiento se hace a temperaturas altas ^[62] como en este caso (180°C).

Así, no sólo es importante la relación Zn:Mg sino, además, la cantidad absoluta de magnesio que se tiene en la aleación. Este criterio se debe considerar tanto de manera independiente a la relación Zn:Mg como de manera simultánea.

5.2 Cambios debido a la precipitación, observados en las curvas DSC

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) no fue lo suficientemente sensible como para poder detectar cambios debido a la precipitación en la aleación 1, aun cuando la técnica de microscopía electrónica de transmisión lo evidencie o sea sugerido indirectamente luego de efectuar un refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X.

Las apariencias de los picos dependen del tiempo de envejecimiento, de la temperatura de envejecimiento, de la tasa de calentamiento y de la composición de la aleación . ^[63]

Casi todos los trabajos consultados para esta tesis, muestran tres zonas para los diagramas de calorimetría diferencial de barrido de la aleación Al-Zn-Mg justo después del tratamiento de solubilización.

Como se vio en la sección 4.2, en la figura 4.4, se consideraron tres zonas principales en los diagramas, una primera región endotérmica, seguida de una exotérmica y una segunda región endotérmica. A continuación se mencionan las posibles interpretaciones de cada una de estas zonas.

5.2.1 Zona I

En 1984, Donoso ^[64] consideró que para una aleación Al-4.5%Zn-1.75%Mg (% at.), el pico endotérmico entre 125 y 225°C se debía a la disolución de la fase η' .

Por su parte, Park y Ardell ^[63] con una aleación 7075-T651 indicaron en 1989 que un pico endotérmico a 190°C se debía ya sea también a la disolución de la fase η' o la disolución de las zonas GP. Este pico tenía un doblete si se envejecía primero a menos de 100°C.

García-Cordovilla y Louis ^[65] trabajaron con una aleación Al-5.1%Zn-2.35%Mg-0.14%Cu (% en peso). Estos investigadores consideran que la primera región tiene que ver con las zonas GP, apoyando el trabajo de Park y Ardell; si fuera un pico endotérmico representaría la disolución de estas zonas, mientras que si fuera exotérmico representaría la formación de zonas GP: Para calentamientos lentos como 20°C/min, observó una

reacción exotérmica muy débil alrededor de 80°C, que corresponde a la formación de zonas GP.

Deschamps y Brechet ^[42] utilizaron una aleación Al-6.1%Zn-2.3%Mg-0.1%Zr (% en peso) y luego de un envejecimiento natural de tres días, calentando a 5°C/min reportaron que el pico endotérmico entre 50 y 130°C se debía a una reversión parcial de las zonas GP. A partir de la década de los 90s la explicación generalizada es que esta primera zona endotérmica tiene que ver con la disolución de las zonas GP: Balderach y Hamilton ^[12] con una aleación Al-5%Zn-2%Mg (% en peso) con un calentamiento de 10°C/min; Chinh y Lendvai ^[66] con una aleación Al-2.4%Zn-2.1%Mg (% at.) y calentamiento de 20°C/min; Clinch y Harris ^[61] con una aleación cuaternaria Al-3.4%Zn-1.5%Mg-0.9%Cu (% en peso) y Gubicza y Schiller ^[67] que trabajaron con una aleación Al-4.8Zn%-1.2Mg-0.14Zr (% en peso).

Jiang y Noble ^[68] en el año 2000 hacen ya una distinción más precisa respecto a las zonas GP. Ellos trabajaron con una aleación Al-5%Zn-1%Mg (% en peso) calentando a 20°C/min. El envejecimiento a temperatura ambiente produce tanto las zonas GP(I) como las GP(II). Sin embargo la zona GP(II) es más estable que la GP(I). Probablemente el pico A (a 40°C) corresponda a la formación de GP(I) y el pico B (a 100°C) sea la formación o crecimiento de GP(II). Indican que la ausencia de un pico endotérmico entre los picos A y B muestra que GP(I) y GP(II) se transforman probablemente en η' y/o η .

Con base en lo observado en este trabajo y con los trabajos citados anteriormente se puede concluir que el pico I de la figura 4.4 en el tiempo se debe a la disolución de las zonas GP.

5.2.2 Zona II

Para esta zona se consideran los mismos trabajos citados en la Zona I.

Donoso reportó que entre 170y 300°C, hay múltiples reacciones exotérmicas debido a la formación de η' , η y τ .

Park y Ardell observaron dos picos en la zona a 225 y 260°C atribuyéndolos a la formación de las fases η' y η , respectivamente, pero no a la fase τ . Esta misma posición es compartida por García Cordovilla y Deschamps junto con Brechet. Sin embargo estos últimos observan un tercer pico entre 130 y 230°C, el cual probablemente se deba a la precipitación de la fase τ (pues la aleación se encuentra en la región Al+ η + τ del diagrama de fase), estable a temperaturas más altas. Los picos reportados por Deschamps y Brechet se encuentran a 150, 180 y 200°C para un calentamiento de 0.5°C/min y a 180,200 y 250°C para un calentamiento de 5°C/min.

Deschamps y Livet observaron de nuevo los tres picos, esta vez trabajando a 30 y a 300°C/min. Los picos tenían temperaturas 150, 180 y 210°C para el calentamiento lento y 180,200 y 250° para el rápido. Los picos B y C están bien separados para el

calentamiento más lento (pues la fase η' es más estable y no se transforma en η rápidamente. Una tasa lenta favorece la nucleación de η' en zonas GP, resultando precipitados finos. Una tasa de calentamiento elevada hace difícil la nucleación de η' por la reversión de las zonas GP, haciendo casi inmediata la transformación de η' a η .

Jiang y Noble observaron un pico ancho a 240°C, que dijeron se debía a la formación de las fases η' y η . Observaron una pequeña reacción a 270°C, que probablemente se deba a la nucleación de la fase T ((AlZn)₄₉Mg₃₂) o a la transformación de la fase η' a η .

Los trabajos posteriores tienen aún más variabilidad en sus interpretaciones:

Clinch y Harris mencionaron que el doblete exotérmico a 210 y 250°C es consistente con la transformación $\eta' \rightarrow \eta_2$, y la nucleación de η_1 , respectivamente. Este segundo pico recibe una interpretación similar por parte de Balderach y Hamilton y de Chinh y Lendvai

Gubicza y Schiller ya en el año 2007 sólo ven un gran pico exotérmico entre 157 y 277 °C y concluyen que se refiere a la formación de precipitados η' y/o η .

Luego de considerar los resultados del presente trabajo y de los demás trabajos consultados, se puede concluir que:

El pico IIa (figura 4.4) representa probablemente la formación de la fase metaestable η' . Esta se forma directamente de las zonas GP y la gran mayoría se transforma de GP a η' durante la primera media hora de envejecimiento (figura 4.6).

Como la zona I ya es muy pequeña en la curva de 0.5h (figura 4.6), el pico IIa en esta misma curva ya casi ha desaparecido, pues ya casi no se forma fase η' . En la curva de 5h ya no hay fase η' en formación.

El pico IIb se puede referir a la transformación de la fase η' en la fase estable η . Esto es apoyado por la figura 4.6. Además, simultáneamente puede deberse a la formación de la fase τ a partir de η , como dicen Donoso, Deschamps y Brechet. Sin embargo, aunque los experimentos de microscopía electrónica de transmisión de este trabajo (ver Sección 4.4) confirmaron la presencia de esta fase, esta se encuentra en una proporción mucho menor a la de los precipitados de la fase η , por lo que se considera que lo más probable es que el pico IIb esté asociado principalmente a la transformación de η' a η .

Conforme se avanza en el tiempo de envejecimiento, el pico IIb va perdiendo intensidad hasta desaparecer. Ya para la muestra de 47h el pico IIb ya no se percibe, esto es, ya no se forma nada de fase η , pues toda la fase metaestable η' ya se transformó en ella.

5.2.3 Zona III

Donoso, Park y Ardell, García Cordovilla, Deschamps y Brechet, Deschamps y Livet, Jiang y Noble, Balderach y Hamilton, Chinh Y Lendvai, Clinch y Harris, y finalmente

Gubicza y Schiller coinciden en que esta zona endotérmica representa la disolución de los precipitados. Sin embargo, casi no se habla de las características específicas de esta zona, ni de los picos que puedan aparecer en ella.

Se concluye que la zona III (figura 4.4) se debe a la disolución de todas las fases existentes. Sin embargo, se puede concluir que el pico IIIc se debe exclusivamente a la disolución de η , pues se encuentra claramente presente en todas las etapas del envejecimiento (figura 4.6), y va creciendo ligeramente conforme éste se incrementa. El pico IIIa pudiera deberse a la disolución de η' ^[12] pues ya no se encuentra en las etapas de mayor envejecimiento porque la fase η' ya se había transformado en η . El pequeño pico IIIb puede deberse a la disolución de zonas GP, y sólo se ve en la curva del calentamiento lento y en t_0 . ^[12]

5.3 Variación del parámetro de red del Al y microesfuerzos a diferentes tiempos de envejecimiento para ambas aleaciones.

En la aleación 1, el parámetro de red cae de manera monótona hacia el valor de referencia sin llegar a alcanzarlo (figura 5.1). Nunca se alcanzan valores de compresión asociados a los efectos de dureza observados en la aleación que sí endureció.

También con respecto a esta misma aleación el ancho β_G , que se refiere al estado de esfuerzos internos del material, tiene un valor máximo por esta técnica (Ver figura 5.2). Esta evidencia de precipitación es apoyada por la curva de dureza para esta aleación (Ver figura 4.1) con la que guarda mucha similitud. Aun así el incremento en dureza fue muy bajo.

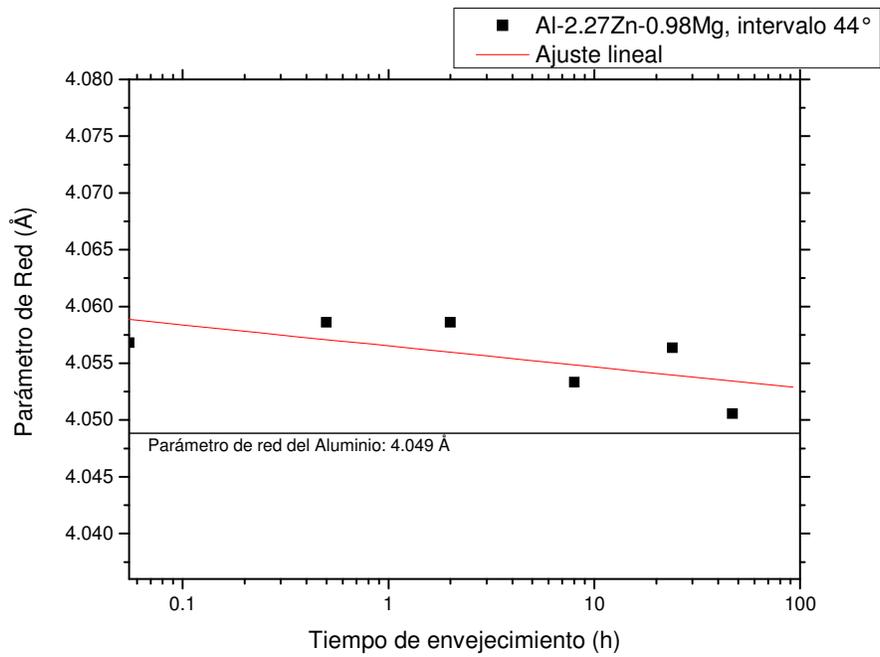


Figura 5.1 Gráfica de parámetro de red contra tiempo de envejecimiento para la aleación 1, con el parámetro de red del aluminio como referencia.

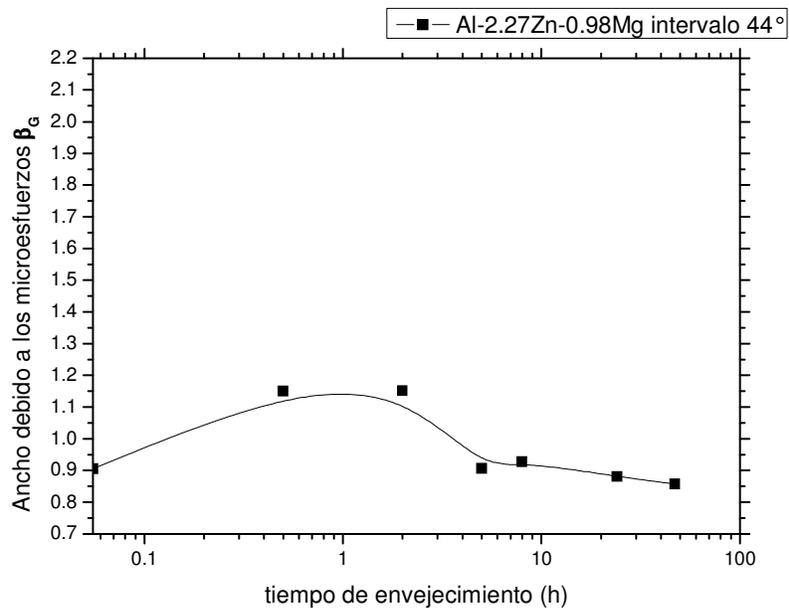


Figura 5.2 Gráfica de ancho debido a microesfuerzos, β_G contra tiempo de envejecimiento para la aleación 1

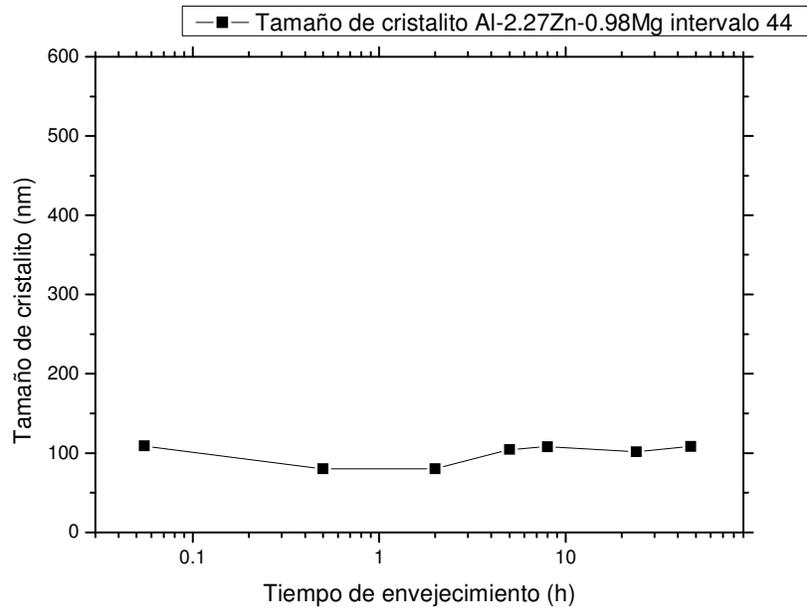


Figura 5.3 Gráfica de tamaño de cristalito contra tiempo de envejecimiento para la aleación 1.

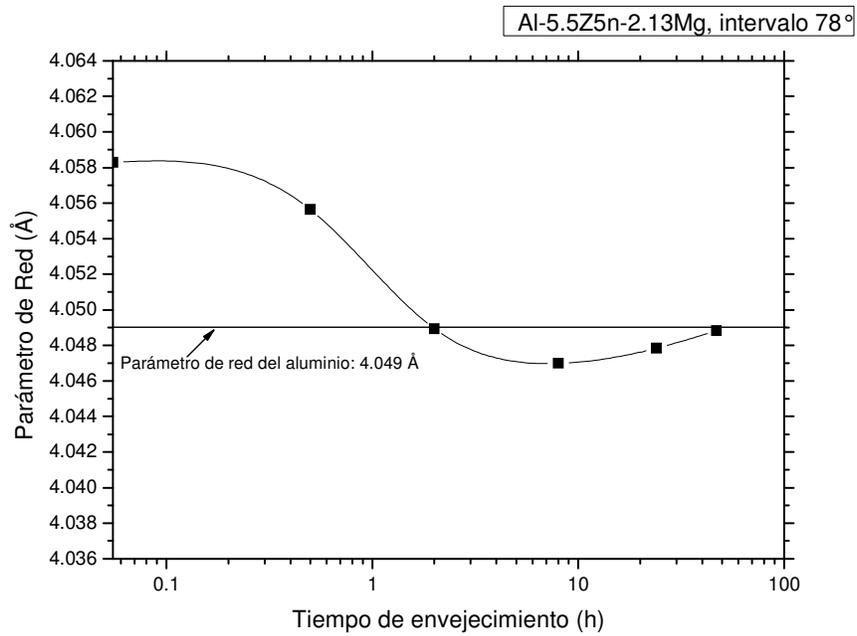


Figura 5.4 Gráfica de parámetro de red contra tiempo de envejecimiento para la aleación 2, con el parámetro de red del aluminio como referencia.

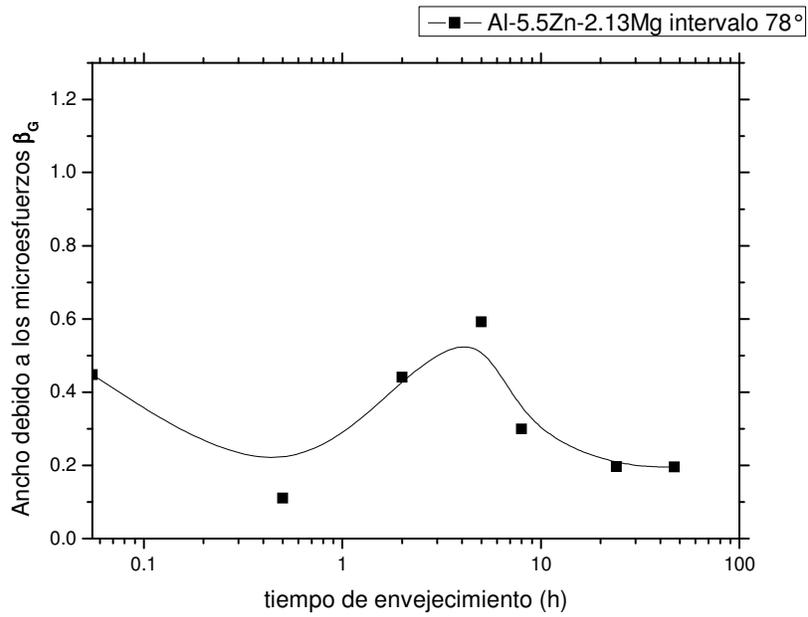


Figura 5.5 Gráfica de ancho debido a microesfuerzos, β_G contra tiempo de envejecimiento para la aleación 2

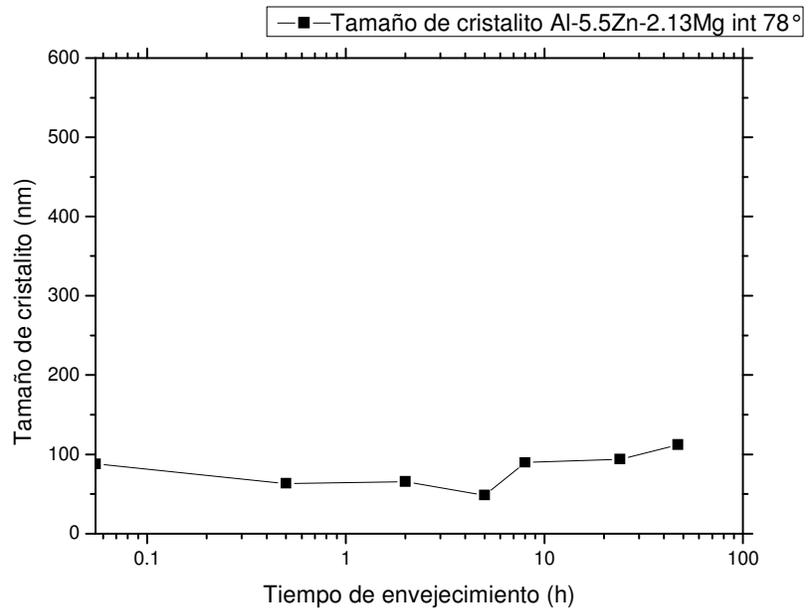


Figura 5.6 Gráfica de tamaño de cristalito contra tiempo de envejecimiento para la aleación 2.

En la curva de variación de parámetros de red con respecto al tiempo de envejecimiento de la aleación que logró ser endurecida (figura 5.4) la red se encuentra primero en expansión en t_0 debido a que se encuentra en solución sólida sobresaturada. Si se avanza en el tiempo de envejecimiento, después hay una disminución del volumen de la celda hasta llegar a una situación de compresión respecto al valor de referencia (el parámetro de red del aluminio). El valor de máxima compresión es identificado como correspondiente al de máxima dureza. En una situación de sobrevejecimiento el parámetro de red tiende de manera asintótica al parámetro de referencia del aluminio.

En la aleación que sí endureció, Al-5.5%Zn-2.13%Mg (% en peso), β_G (figura 5.5), que se refiere al estado de esfuerzos internos del material, tiene al igual que la aleación 1, un máximo valor que corresponde razonablemente bien con el tiempo del máximo de dureza alcanzado (Ver Sección 4.2).

Esto es explicable, debido a que el efecto de la coherencia de los precipitados ocasiona por un lado la contracción de la red, y por otro la disminución de la movilidad de las dislocaciones, con la subsecuente pérdida de ductilidad y ganancia en dureza.

Como se dijo anteriormente en el Capítulo 3, el ancho de los picos, β , depende del tamaño de cristalito y del estado de microesfuerzos. Para las dos aleaciones, el tamaño de cristalito tiende a ser constante. Lo anterior se puede confirmar por medio de las gráficas de las figuras 5.3 y 5.6. Para fines de comparación, sólo tienen influencia el estado de microesfuerzos y no el tamaño de cristalito.

Con base en los resultados que arrojó la técnica de difracción de rayos X se puede concluir que dicha técnica es sensible a la presencia de precipitados en general. Por lo tanto es una herramienta interesante para seguir procesos de precipitación.

5.4 Presencia de la fase τ en las aleaciones.

La aleación 1, Al-2.27%Zn-0.98%Mg (% en peso), no logró ser endurecida de manera importante, como se aprecia en la sección 4.2. Sin embargo, la observación de esta aleación por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión reveló la existencia de precipitados. Esto se puede tomar en cuenta como una evidencia directa del fenómeno de precipitación.

El diagrama de fases en equilibrio del sistema Al-Zn-Mg (figura 2.1) muestra que a temperaturas menores a 200°C las composiciones de las dos aleaciones usadas en este trabajo, se encuentran en una región ternaria, constituida por las fases del aluminio, la fase η y la fase τ .

Polmear ^[60] mencionó que, aun cuando el diagrama de fases de equilibrio predice la existencia de las tres fases, la fase η precede a la formación de τ a temperaturas de 300°C. Posteriormente Balderach y Hamilton ^[12] tomando en cuenta el argumento de Polmear

concluyeron que no esperan la formación de la fase τ en sus tratamientos de envejecimiento. Una de las aleaciones que utilizaron estos dos investigadores es muy parecida a la aleación 2 de este estudio.

A pesar de lo dicho por Polmear, años después, el mismo investigador corrige al decir que a temperaturas elevadas de envejecimiento (la temperatura de envejecimiento de este estudio, 180°C, se considera elevada) algo de la fase η se puede transformar en τ .^[7, 69]

En el presente trabajo se encontró la existencia de la fase τ , aunque en proporciones muy reducidas respecto a las de la fase η . Aun así, la afirmación de Polmear puede explicar el por qué se encuentra sólo una pequeña cantidad de τ . La aleación 2 tenía incluso menos cantidad de fase τ que la aleación 1, acercándose más a los resultados del trabajo de Balderach y Hamilton.

Por último, Barbucci y Cabot^[16] reportan la presencia de una gran cantidad de precipitados de la fase τ principalmente, en una aleación Al-6%Zn-2.2%Mg (% en peso) con una forma muy similar a la observada en las 4.25 y 4.28a. Sin embargo la aleación de dicho estudio no fue sometida a un tratamiento de envejecimiento por lo que no se puede hacer una comparación más profunda.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados y discusiones de los dos capítulos anteriores (5 y 6), se puede concluir lo siguiente:

En este estudio se analizaron aleaciones Al-Zn-Mg con una relación en peso única (Zn:Mg \approx 2.5, o Mg:Zn \approx 0.4), pero con cantidades variables de zinc y de magnesio.

El proceso de endurecimiento solo se verificó para un contenido de magnesio y de zinc de 2.13 y 5.5% en peso, respectivamente. La máxima dureza alcanzada fue igual a 129 VHN. Este estudio indica que si el contenido de magnesio es inferior a 2% en peso, entonces el endurecimiento es marginal, a pesar de existir precipitados de la fase η . Estos resultados son interpretados en términos de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en paralelo con las pruebas de calorimetría diferencial de barrido.

Desde el punto de vista de difracción de rayos X el estado de máxima dureza se caracteriza por una situación de compresión de la red del aluminio hasta un valor de 4.047Å (una deformación de 0.05%). En los tiempos de sobreenvejecimiento empleados no se llega al estado base de la red del aluminio (4.049 Å).

El estado de microesfuerzos y la dureza alcanzan valores máximos en tiempos de envejecimiento muy cercanos. La evaluación del estado de microesfuerzos promete ser una técnica interesante para seguir el estado de precipitación. Esta técnica no se había utilizado para esta aleación.

El estudio de microscopía electrónica de transmisión confirmó con la presencia de las fases η y τ la validez de algunos diagramas de fase publicados recientemente en este sistema.

RECOMENDACIONES PARA CONTINUAR EN LA LÍNEA DE ESTE TRABAJO

Los diagramas de fases en equilibrio del sistema Al-Mg-Zn son abundantes pero contradictorios en la región rica en Al. Desgraciadamente es en esa zona donde se define la precipitación y en endurecimiento de estas aleaciones. Existen propuestas teóricas recientes sobre este diagrama de fase, que los resultados de este estudio apoyan y que deberían de ser validadas de manera más sistemática.

Por otro lado, la secuencia exacta de precipitación es todavía controversial. Hay discrepancias especialmente en lo que se refiere a las etapas tempranas del envejecimiento. Es necesario ahondar en este punto. Además es necesario analizar otras composiciones con la misma relación de porcentaje en peso.

ANEXO A1

Análisis de datos de DSC ^[70]

Para aislar los efectos calóricos debido a las reacciones que ocurren en una aleación de aluminio se pueden hacer dos corridas independientes de DSC bajo condiciones idénticas. En la primera corrida se puede colocar un disco de aluminio de alta pureza como muestra. En la segunda corrida la muestra será una aleación de aluminio (en las figuras se muestra una aleación Al-Mg-Cu como ejemplo). En ambas corridas la referencia será un disco de aluminio de alta pureza.

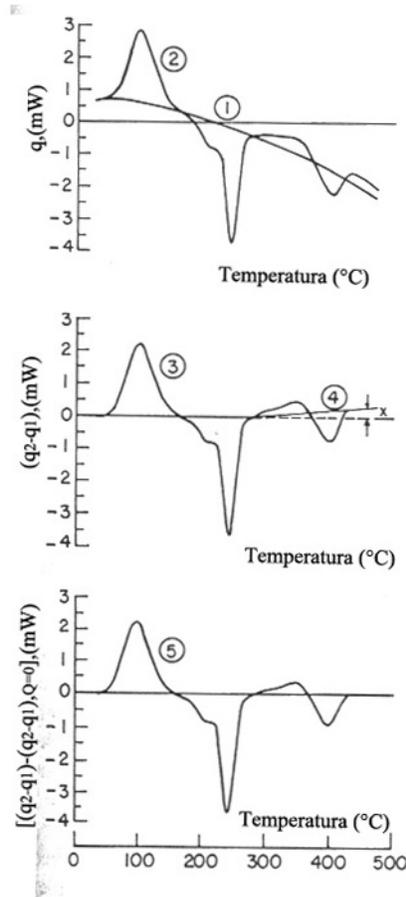


Figura A1.1 Termogramas DSC para una aleación Al-Mg-Cu con tratamiento de solubilización y calentada a 20°C/min

En la curva 1 de la figura A1.1 resulta de la corrida con aluminio puro como muestra. El flujo de calor hacia la referencia relativo a la muestra es:

$$q_1 = \frac{\phi}{E} [C_{h(R)} - C_{h(S)}] + \frac{\phi}{E} C_{Al(R)}$$

Donde E es una constante de calibración, ϕ es la tasa de calentamiento, $C_{h(R)}$ y $C_{h(S)}$ son los calores específicos de los platillos de referencia y de muestra, respectivamente; $C_{Al(R)}$ y $C_{Al(S)}$ son los calores específicos de los discos de aluminio en los platillos de referencia y de muestra, respectivamente. La curva 2 resulta de la corrida DSC al colocar el aluminio puro en el platillo de referencia y la aleación de aluminio en el platillo de muestra. Para esta corrida el flujo de calor es:

$$q_2 = \frac{\phi}{E}[C_{h(R)} - C_{h(S)}] + \frac{\phi}{E}[C_{Al(R)} - C_{Al(S)}] + \frac{QM}{E}$$

donde $C_{A(S)}$ y M son el calor específico y la masa de la muestra, respectivamente. Q es la tasa de cambio del calor por unidad de tiempo debido a reacciones en la muestra. Si se sustrae la ecuación de la curva 1 de la ecuación de la curva 2, se obtiene: la curva 3:

$$(q_2 - q_1) = \frac{\phi}{E}[C_{Al(S)} - C_{A(S)}] + \frac{QM}{E}$$

Cuando no hay reacción en la muestra ($Q=0$) la ecuación anterior se reduce a:

$$(q_2 - q_1)_{Q=0} = \frac{\phi}{E}[C_{Al(S)} - C_{A(S)}]$$

En la curva 3, las mesetas corresponden a $Q=0$. La curva 4 arroja el valor de $\frac{\phi}{E}[C_{Al(S)} - C_{A(S)}]$. Si se sustrae la curva 4 de la curva 3, se obtiene la curva 5, la cual constituye el termograma corregido:

$$\frac{QM}{E} = [(q_2 - q_1) - (q_2 - q_1)_{Q=0}]$$

La curva 5 se utiliza para obtener los valores (QM/E) como función de la temperatura, para todas las muestras de la aleación.

Los termogramas corregidos muestran los efectos térmicos como puntos máximos o mínimos correspondientes a diversos procesos que ocurren durante el calentamiento. El efecto calorífico $Q(T)$ observado en el intervalo entre la temperatura inicial del pico, T_i y T , se obtiene integrando la ecuación de la curva 5:

$$Q(T) = \frac{EA(T)}{M\phi}$$

donde:

$$A(T) = \int_{T_i}^T [(q_2 - q_1) - (q_2 - q_1)_{Q=0}] dT$$

es decir, el área debajo del pico situado entre T_i y T . Si T_f es la temperatura final del pico:

$$Q(T_f) = \frac{EA(T_f)}{M\phi}$$

En estas aleaciones de aluminio los efectos caloríficos se deben a la formación o disolución de precipitados. La entalpía de cambio por mol, ΔH , debida a la formación de una pequeña cantidad de precipitado a partir de una solución sólida sobresaturada está dada por:

$$\Delta H = (H_p - H_m) - (X_p - X_m) \left(\frac{dH}{dX} \right)_m$$

donde H_p y H_m son las entalpías del precipitado y de la matriz, respectivamente; X_p y X_m son las fracciones molares del soluto en el precipitado y de la matriz, respectivamente. Si el cambio en la composición de la aleación asociado con la precipitación o la disolución del precipitado es pequeño, se puede considerar que la entalpía de la matriz H_m varía linealmente con la fracción molar X_m . Así, ΔH será independiente de X_m . Como Q_0 , el efecto calorífico por mol de precipitado, es igual a ΔH , Q_0 se vuelve una constante. El efecto calorífico dQ es:

$$dQ = Q_0 dn$$

donde dn es el número de moles de precipitado que se forman o disuelven por unidad de masa de la aleación. Sustituyendo dQ en la ecuación de la curva 5 e integrando:

$$n(T) = \frac{EA(T)}{Q_0 M \phi}$$

$$n(T_i) = \frac{EA(T_i)}{Q_0 M \phi}$$

La fracción molar de los precipitados, $Y(T)$ a una temperatura T es

$$Y(T) = \frac{n(T)}{n_e(T)}$$

donde $n_e(T)$, el número en equilibrio de moles de precipitado esperados a la temperatura T por unidad de masa de la aleación, es:

$$n_e(T) = \left(\frac{1}{w} \right) \left(\frac{X_m - X_e}{X_p - X_3} \right)$$

donde w es el peso atómico promedio de la aleación y X_e es la fracción molar de soluto en la matriz y que se encuentra en equilibrio con el precipitado.

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación para $n(T)$:

$$Y = \frac{EA(T)}{Q_o M \phi n_e(T)}$$

Para obtener el cambio de la fracción de precipitados con respecto a la temperatura:

$$\frac{dY}{dT} = \frac{E}{Q_o M \phi n_e(T)} [(q_2 - q_1) - (q_2 - q_1)_{Q=0} + \frac{A(T)(X_p - X_m)}{(X_m - X_e)(X_p - X_e)} \frac{dX_e}{dT}]$$

Mientras que para obtener el cambio de la fracción de precipitados con respecto al tiempo se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dY}{dT} \phi$$

ANEXO A2

Ley de Bragg

La difracción es un fenómeno que ocurre cuando las ondas de algún fenómeno de carácter ondulatorio interactúan con una estructura cuya geometría se repite con una distancia similar a la de la longitud de onda.

Considérese una red cristalina con una celda unitaria definida por tres vectores, **a, b, c** y que todos los nodos de esta red estén distribuidos en una serie de planos idénticos, paralelos entre sí y separados por un espaciamiento uniforme. Existen familias de planos definidas por tres enteros, los índices de Miller (*hkl*). Estos índices determinan (a) la orientación de los planos en relación a los ejes de la celda unitaria y (b) el espaciamiento entre la red.

Si se irradia un cristal con una onda con longitud λ la resultante de las ondas dispersadas por los átomos localizados en los nodos de la red (tri-dimensional) generalmente se reduce a cero como resultado de la regularidad de la posición de los átomos, excepto en el caso de ciertas direcciones de la onda incidente. El haz debe hacer un ángulo θ con uno de los planos (*hkl*), tal que:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Donde: (ver figura A2.1)

λ = longitud de onda de los rayos X

d = distancia entre planos del cristal

θ = ángulo incidencia del haz de rayos X

y se produce un haz difractado con el mismo ángulo respecto al plano (*hkl*) que el ángulo incidente

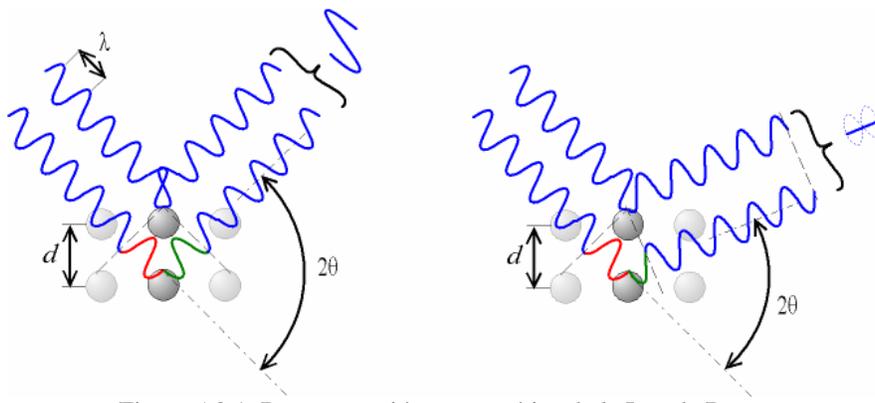


Figura A2.1 Representación esquemática de la Ley de Bragg

Se pueden encontrar los índices de Miller de los planos que difractan y su distancia interplanar y así se puede determinar la red del cristal.

Difracción de rayos X de materiales policristalinos

La técnica de difracción de rayos X por el método de polvos o policristalino fue desarrollada por Debye y Scherrer y de forma independiente por Hull (1914-1919) ^[49]. Un ángulo θ se hace variar teniendo un número suficientemente grande de cristales orientados de forma aleatoria en la muestra, de modo que algunos planos hkl en algunos de esos cristales estén orientados en ángulos apropiados que cumplan la ley de Bragg.

La base geométrica de la técnica es la siguiente: para dos puntos S y D de una circunferencia, el ángulo x es constante independientemente de la posición del punto P (Figura 2.2a).

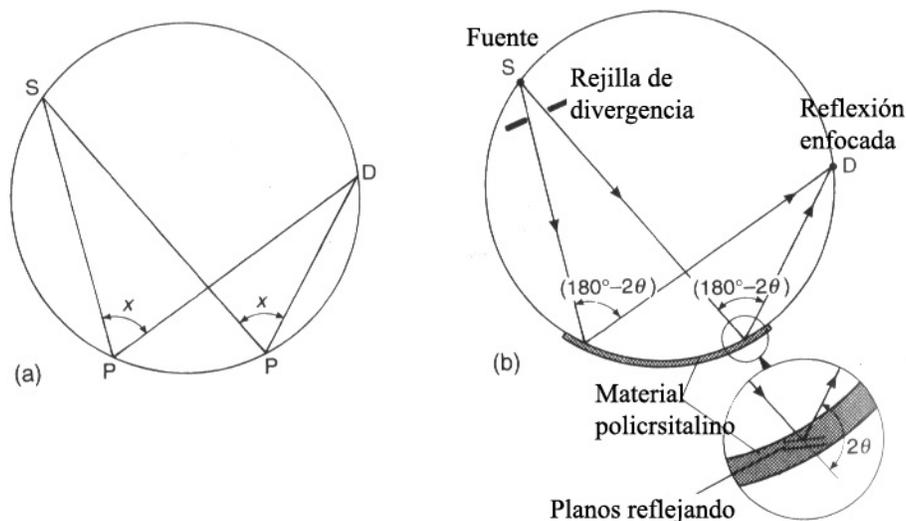


Figura A2.2a: Base geométrica de la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos
b: Aplicación de la base geométrica ^[49]

Si el punto S (Figura 2.2b) es la fuente monocromática de rayos X (con la rejilla situada de forma perpendicular al plano de la imagen 2.2). Los rayos X divergen de la fuente S y la rejilla sirve de colimador, para que los rayos sólo impacten la muestra. Ahora el ángulo x está en términos de la ley de Bragg ($180-2\theta$). Cuando se cumpla la condición de reflexión de Bragg para ciertos planos hkl los rayos reflejados convergerán al punto D . Es decir, el punto D es donde todos los rayos reflejados se enfocan para cierta d_{hkl} . Diferentes posiciones del punto D en la circunferencia corresponden a diferentes x , es decir, diferentes valores $180-2\theta$. Las intensidades de estas reflexiones son registradas en el difractograma (una gráfica de 2θ contra intensidad)

Sin embargo, en un difractómetro la muestra policristalina es plana. Así, no todos los rayos reflejados por la muestra convergen en el punto D . En la práctica, la desviación sólo es importante para ángulos θ bajos.

Algunas aplicaciones de técnicas de difracción de rayos X en materiales policristalinos

Mediciones de parámetro de red ^[49]

Dado un sistema cristalino con los valores hkl de las reflexiones, se pueden determinar los parámetros de red. En el sistema cúbico los valores d_{hkl} sólo dependen de una variable, mientras que en otros sistemas se necesitan medir varias distancias d_{hkl} , cuyos valores se introducen en ecuaciones simultáneas que arrojan los parámetros de red.

La sensibilidad del ángulo 2θ al cambio, para una reflexión con un cambio en el espaciamento d_{hkl} es una medida del poder de resolución de la técnica de difracción. El límite de resolución $\delta d/d$ se puede obtener derivando la ley de Bragg con respecto a d y θ . (manteniendo λ fija).

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Derivando:

$$0 = 2 \cos \theta \delta \theta + 2 \sin \theta \delta d$$

por lo que

$$\delta d / d = - \cot \theta \delta \theta$$

Para un valor dado de $2\delta\theta$, se puede interpretar como la distancia mínima resuelta entre dos reflexiones. Para el límite de resolución más pequeño se requiere que los valores de $\cot\theta$ sean lo más pequeño posible. Los valores de la cotangente son altos en ángulos θ bajos y se acercan a cero a medida que θ se acerca a 90° . Así, la medición del espaciamento d_{hkl} es más exacta empleando métodos de difracción de rayos X con ángulos elevados.

Mediciones de las deformaciones elásticas internas

Los esfuerzos elásticos a medir se pueden distinguir entre los que suceden en una “macro” escala y los que ocurren en una “micro” escala. La “macro” escala se refiere a una situación en la que el material completo está sujeto a una tensión o compresión direccional. Las deformaciones resultantes, que se manifiestan en términos de incrementos (tensión) o decrementos (compresión) de los espaciamentos d_{hkl} , son también direccionales y los valores medidos varían con la orientación de los planos que estén reflejando.

La “micro” escala se refiere a la situación en la que las direcciones y magnitudes de las deformaciones internas varían de cristal a cristal. Las deformaciones elásticas subsecuentes dan origen no a un corrimiento, sino a un ensanchamiento de los picos de

difracción. A partir del ensanchamiento se puede hacer un estimado de los micro-esfuerzos. La ecuación relevante para el ensanchamiento es la que se deriva de la utilizada para el límite de resolución. En ésta última se sustituye la deformación elástica ε por $\delta d/d$:

$$\varepsilon = \cot \theta \delta \theta$$

y por lo tanto el ensanchamiento β se expresa como el ancho del pico a media altura, $2\delta\theta$.

$$\beta = \frac{2\varepsilon}{\cot \theta} = -2\varepsilon \tan \theta$$

Para obtener el ensanchamiento debido a la micro-deformación, es necesario restar el ensanchamiento debido al instrumento empleado al ensanchamiento observado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vesudevan A.K., Doherty R.D. Aluminum Alloys-Contemporary research and applications, Treatise on Materials Science. Volumen 31. Academic Press. 1989 EUA
- [2] Verhoeven J. Fundamentals of physical metallurgy. John Wiley & Sons. 1975.EUA
- [3] Reed-Hill R, Abbaschian R. Physical Metallurgy Principles. PWS Publishing Company. 1994. EUA
- [4] Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales. International Thomson Editores. 1998. México
- [5] Porter,D.A., Easterling K.E., Phase Transformations in Metals and Alloys, Nelson Thornes. 2001.U.K.
- [6] Burke, J., The Kinetics of Phase Transformations in Metals. Pergamon Press, 1965 U.K.
- [7] Polmear, I.J., Light Alloys, Metallurgy of the light metals, 3ª edición, Halsted Press 1996, Gran Bretaña
- [8] M.J.Starink, P.Wang, Acta Materialia. Vol 51 (2003) pp. 5131-5150
- [9] M.J.Starink, P.Wang, I.Sinclair, P.J.Gregson, Acta Mater.1999; 47:3855
- [10] Ardell, A.J. Metallurgical Transactions A. Volumen 16A (1985) p 2131-2165
- [11] Belov, Nikolay A., Eskin,Dmitry G.,Aksenov, Andrey A., Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys, Elsevier, 2005, Oxford, UK
- [12] D.C. Balderach, J. A. Hamilton. Materials Science and Engineering. Vol A339 (2003) pp. 194-204
- [13] R.Ferragut, A. Somoza Journal of Materials Processing Technology. Vol 141 (2003) pp. 35-40
- [14] A.M. Camacho, H.V. Atkinson. Acta Materialia. Vol 51 (2003) pp.2319-2330
- [15] L.F. Mondolfo. Metall.Rev. Vol 16 (1971), pp. 95-124
- [16] A,Barbucci, P.L. Cabot. Journal of Alloys and Compounds. Vol 268 (1998) pp. 295-301
- [17] P.Liang, T.Tarfa. Thermochemica Acta. Vol 314 (1998) pp. 87-110
- [18] G. Bergman, J.L.T. Waugh, L. Pauling. Acta Cryst. Vol 10 (1957) pp. 254-259
- [19] Mondolfo, L.F., Aluminum Alloy: Structure and Properties. Butterworths, 1976, UK
- [20] H. Auld, S.M. Cousland. J. Aust Inst. Metals, Vol 19 (1974) p 194.
- [21] B.C.Muddle, S.P. Ringer, I.J. Polmear, Trans.Mater. Soc. Japan, Vol 19B 1994, p 999
- [22] A. Deschamps, F. Livet. Acta materialia. Vol 47, No 1 (1998) pp. 281-292
- [23] M. Dumont, W.Lefebvre. Acta materialia,. Vol 53-10 (2005) pp. 2881-2892
- [24] A. Kverneland, V. Hansen. Ultramicroscopy, Vol 106-6 (2006) pp. 492-502
- [25] R. Ferragut, A.Somoza. Materials Science and Engineering. A334 (2002) pp. 1-5
- [26] D.Scott MacKenzie, Proceedings from 1st International Symposium on Metallurgical Modeling for Aluminum Alloys, 13-15 Oct.2003, Pittsburgh, Pennsylvania, ASM Int, 2003, pp. 55-61
- [27] R.Graf, C.R. Acad. Sci., Vol 244 (1957), pp. 337.
- [28] G.W.Lorimer, R.B. Nicholson, Acta metall., Vol 14 (1966) p. 1009
- [29] Z. Katz, N. Ryum, Scripta metall., Vol 15 (1980), p 265
- [30] K. Stiller, P.J.Warren. Materials Science and Engineering A 270 (1999) pp. 55-63
- [31] L.K.Berg, J. Gjønnes. Acta materialia. Vol 49 (2001) pp. 3443-345
- [32] X.Fan, D. Jiang. Materials Science and Engineering A 427 (2006) pp. 130-135
- [33] G.Sha, A. Cerezo. Acta Materialia Vol 52 (2004) pp. 4503-4516
- [34] J. Lendvai. Materials Science Forum. Vol. 43 (1996) pp.217-222
- [35] C.Wolverton, Acta materialia. Vol 49 (2001) pp. 3129-3142
- [36] X.Z.Li, V. Hansen. Acta materialia Vol 47- 9 (1999) pp. 2651-2659
- [37] L.P.Huang, K.H.Chen, S.Li. Scripta Materialia. Vol 56 (2007) pp. 305-308
- [38] F. Ferragut F, A. Somoza , A. Dupasquier . J. Phys. Condens. Matter. Vol 8 (1996) p. 8945
- [39] Novelo, Omar. Estudio de la Precipitación del sistema Al-Cu,Mg. Tesis de Maestría. UNAM (2004)
- [40] Polmear, I. Light Alloys, from Traditional Alloys to Nanocrystals. 4a edición, Butterworth-Heinemann, 2006, U.K.
- [41] P.D.Lee, R.C. Atwood. Materials Science and Engineering A328 (2002) pp. 213-22
- [42] A.Deschamps, Y. Brechet. Materials Science and Engineering A251 (1998) pp. 200-207
- [43] M.J. Starink. International Materials Reviews, Vol 40, 3- 4 (2004), pp. 191-226
- [44] Brown, Michael E., Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, Chapman & Hall, 1995, UK
- [45] Haines, Peter J. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems, Chapman & Hall, 1995, UK
- [46] Dodd, James W., Tonge, Keneth H., Thermal Methods: Analytical Chemistry by Open Learning, John

-
- Wiley & Sons, Chichester, 1987, UK
- [47] Fleger Stanley, Heckman Jr., John W., Klomparens, Karen L. Scanning and Transmission Electron Microscopy, W.H.Freeman and Company, 1993, New York
- [48] Champness, P.E., Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope, BIOS Scientific Publishers limited, 2001, UK
- [49] Hammond, C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press. 2006 UK
- [50] Bertin E., Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Plenum Press. 1975.EUA
- [51] Scherrer P. Nachr 2 (1918) pp. 98-100
- [52] A. R. Stokes, A. J. C. Wilson. Proc. Phys. Soc. London. Vol 56, (1944) p 174
- [53] J.I.Langford, J. Appl. Cryst. Vol 11, pp. 10-14
- [54] Thompson, Cox and Hastings, J. Appl. Cryst. Vol 20 (1987) p 79
- [55] Peiser H, Rooksby H. Wilson A.J. X-ray diffraction by polycrystalline materials. Chapman & Hall, UK
- [56] Sigrist K, Thermochemica Acta. Vol 311 (1998) pp. 213-216
- [57] J.Gubicza, M. Kassem. Materials Science and Engineering. A 372 (2004) pp. 115-122
- [58] Liddicoat, Honma. Materials Science Forum, Vols 519-521 (2006) pp.556-560
- [59] V. Hansen, A.Veveck-Priřtaj, Materials Science Forum. Vols 519-521 (2006) pp. 579-584
- [60] I.J. Polmear, J. Inst. Metals Vol 86 (1957) pp. 113-121.
- [61] M.R. Clinch, S.J. Harris, Materials Science Forum. Vols 519-521 (2006) pp. 339-344
- [62] G. Waterloo, V. Hansen. Materials Science and Engineering A303 (2001) p. 226-233
- [63] J.K. Park, A.J. Ardell, Materials Science and Engineering, A114 (1989) pp. 197-203
- [64] E. Donoso, Materials Science and Engineering, Vol 74 (1985) pp. 39-46
- [65] C.García-Cordovilla, E. Louis. Materials Science and Engineering, A132 (1991) pp.135-141
- [66] N.Q. Chinh, J. Lendvai. Journal of Alloys and Compounds Vol 378 (2004) pp. 52-60
- [67] J. Gubicza, I. Schiller. The Effects of severe plastic deformations on precipitation in supersaturated Al-Zn-Mg alloys. Materials Science and Engineering A (2007) (acceptado)
- [68] X.J. Jiang, B. Noble. Metallurgical and Materials Transactions A, 31A (2000) pp. 339-348
- [69] R.N. Lumley, G.B.Schaffer. Scripta Materialia. Vol 55 (2006) pp. 207-210
- [70] Jena A.K., Gupta, A.K., Chaturvedi M.C., Acta metall. Vol. 37, No. 3 (1989) pp. 885-895