

Correlación entre microestructura y propiedades
mecánicas en aleaciones Al-Mg-Cu

Omar Novelo Peralta

División De Estudios De Posgrado De La Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor de Tesis

Dr. Gonzalo González Reyes



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

Facultad de Ingeniería

CORRELACIÓN ENTRE MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES MECÁNICAS EN ALEACIONES
AL-MG-CU

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN INGENIERÍA

P R E S E N T A:

M. en C. OMAR NOVELO PERALTA

TUTOR:
DR. GONZALO GONZÁLEZ REYES



2011

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Arturo Barba Pingarrón
Secretario:	Dr. Rafael Schouwenaars Franssens
Vocal:	Dr. Gonzalo González Reyes
1 ^{er.} Suplente:	Dr. Lauro Bucio Galindo
2 ^{do.} Suplente:	Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

Facultad de Ingeniería, UNAM
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Gonzalo González Reyes

Reconocimientos

A mi asesor Dr. Gonzalo González Reyes por su apoyo incondicional, su amistad, y por todos sus consejos y enseñanzas en el transcurso de mis estudios.

A mi comité tutorial:

- Dr. Rafael Shouwenaars Franssens
- Dr. Rafael Colás Ortiz

por su guía, apoyo y comentarios durante la elaboración de este trabajo.

A mis sinodales:

- Dr. Arturo Barba Pingarrón
- Dr. Rafael Shouwenaars Franssens
- Dr. Lauro Bucio Galindo
- Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas

por su observaciones y comentarios en la revisión de esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Ingeniería por los conocimientos adquiridos durante toda mi formación académica.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales brindarme apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A CONACyT por el apoyo económico brindado para el desarrollo de esta tesis.

Agradecimientos

A mi esposa Belén y mi hija Leslie Dominique, con cariño y admiración, por su amor, apoyo, paciencia y por darme fuerzas cuando las cosas no salían bien.

A mis padres Lucia y Juan José, por el apoyo y cariño que me han brindado a lo largo de mis estudios.

A mis hermanos Ana Laura y Juan Ignacio, por por darme su apoyo para seguir adelante, luchando en las buenas y en las malas.

A mis familia, porque me han acompañado en este largo camino.

A mis amigos Javo, Fer, Gabo, Rulitas, Wendy, Nacho, Francisco, Toño y todos los que no están mencionados pero que me han brindado su amistad, por los buenos momentos que pasamos, por sus comentarios y ayuda en el desarrollo de esta tesis.

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

A Gabriel A. Lara Rodriguez por su apoyo en la fabricación, procesamiento mecánico y preparación de las aleaciones estudiadas.

A Adriana Tejeda y Leticia Baños en el apoyo en la técnica de Difracción de Rayos X.

A Esteban Fregoso Israel por su apoyo en las mediciones de Calorimetría Diferencial de Barrido.

A Carlos Flores Morales por su apoyo en la preparación y análisis de muestras de Microscopía Electrónica de Transmisión.

A Erika Contreras por su apoyo en la preparación de reactivos para la preparación y análisis de las muestras.

A Gerardo Aramburo y Sergio García Galán del edificio D de la Facultad de Química, UNAM por las facilidades de equipo para realizar los ensayos de dureza Vickers.

A mi esposa, tan vital como el aire

Índice general

Introduction	1
1. Bases Teóricas	3
1.1. Aspectos Termodinámicos	3
1.1.1. Nucleación	3
1.1.2. Nucleación homogénea en estado sólido	4
1.1.3. Influencia de las deformaciones elásticas en la nucleación	6
1.1.4. Nucleación heterogénea en estado sólido	7
1.1.5. Crecimiento	8
1.2. Precipitación	10
1.2.1. Endurecimiento por precipitación	10
1.2.2. Fases metaestables	11
1.2.3. Mecanismos de endurecimiento	12
2. Aleaciones Al-Mg-Cu	17
2.1. Diagrama de fase Al-Cu-Mg	17
2.2. Efecto de aleantes	18
2.2.1. Efecto del Mg	18
2.2.2. Efecto del Cu	20
2.2.3. Efecto del Si	21
2.3. Generalidades de la aleaciones Al-Mg-Cu	22
2.3.1. Precipitación en aleaciones Al-Cu-Mg	22
2.4. Mecanismos de endurecimiento en aleaciones Al-Cu-Mg	29
2.5. Fase T	31

3. Técnicas de Caracterización	33
3.1. Difracción de Rayos X (DRX)	33
3.2. Función de modelado de perfil	38
3.3. Método Rietveld	40
3.3.1. Criterios de ajuste	42
3.4. Medición de microdeformaciones empleando Difracción de Rayos X	43
3.4.1. Método de Anchos Integrales	44
3.4.2. Caracterización de Distorsiones de la Matriz	44
3.5. Medición de esfuerzos residuales empleando Difracción de Rayos X	46
3.5.1. Método de $\text{sen}^2\psi$	48
3.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	50
3.6.1. Determinación de la Energía de Activación	50
3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	52
3.7.1. Simulación de Imágenes	54
4. Fabricación de Aleaciones	57
4.1. Fundición	57
4.2. Homogenización	58
4.3. Laminado	59
4.3.1. Laminado en caliente	59
4.3.2. Laminado en frío	61
4.4. Tratamientos térmicos	61
4.4.1. Tratamiento de Solubilización en Estado Sólido	61
4.4.2. Tratamiento de Envejecimiento	62
5. Resultados	63
5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	63
5.2. Ensayos de Dureza Vickers (HV)	67
5.3. Difracción de Rayos X (DRX)	69
5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	84
Discusión	93
Conclusiones	97
ANEXO 1. Clasificación de esfuerzos residuales	99

ANEXO 2. Preparación de muestras	103
ANEXO 3. Programa para obtención de factor de atenuación 2M	105
Artículos	110
Bibliografía	119

Índice de figuras

1.1.	<i>Gráfica de la energía libre de formación de un cúmulo en función del radio r.</i>	4
1.2.	<i>Curva energía libre de formación en función del número de átomos de un núcleo.</i>	7
1.3.	<i>Perfil de concentración para el crecimiento controlado por difusión de un precipitado en forma de placa [3].</i>	8
1.4.	<i>Simplificación del perfil de concentraciones[3].</i>	9
1.5.	<i>Diagrama en donde se muestran los pasos producidos para producir un endurecimiento por precipitación en una aleación Al-Cu.</i>	10
1.6.	<i>Diagrama de energía libre en función de la composición para una aleación a dos temperaturas distintas T_L y T_h.</i>	12
1.7.	<i>Diagrama de equilibrio donde se muestran las líneas correspondientes a las fases metaestables.</i>	13
2.1.	<i>(a)Esquina del diagrama ternario Al-Cu-Mg en donde se muestran las solubilidades en estado sólido a distintas temperaturas (b)Esquina del diagrama Al-Cu-Mg en donde se muestran las fases presentes después de un envejecimiento a 190° C. Diagrama extraído de referencia [36]</i>	18
2.2.	<i>Isoterma a 200° C del diagrama ternario Al-Cu-Mg</i>	19
2.3.	<i>Variación del parámetro de red del Al en función del contenido de Mg. (Imagen extraída de referencia [47])</i>	20
2.4.	<i>Variación del parámetro de red del Al en función del contenido de Cu (Imagen extraída de referencia [49])</i>	21
2.5.	<i>Estructura del tipo CuAu I ($L1_0$)</i>	23
2.6.	<i>Patrón de difracción electrónica e imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión de la fase S'' observada por Cuisiat. Imágenes extraídas de referencia [88].</i>	25

2.7.	<i>Estructura de la fase S'' propuesta por Cuisiat [88].</i>	25
2.8.	<i>Diagrama esquemático de la estructura cristalina de la fase S propuesta por Perlitz y Westgren[70]. Se muestran las 3 orientaciones principales [1 0 0], [0 1 0] y [0 0 1]. . .</i>	27
2.9.	<i>Figura esquemática de las diferentes variantes de la fase S en el eje de zona [1 0 0]. .</i>	28
2.10.	<i>(a1) Perfil de concentración de sitios vacantes en un límite de grano. (a2) Dependencia del ancho de la PFZ con la concentración crítica de sitios vacantes (X_V^c) y la velocidad de enfriamiento. (b) PFZ en una aleación Al – 4%Cu [3].</i>	28
2.11.	<i>Curva Dureza Vickers vs Tiempo de envejecimiento para una aleación Al-1.1% Cu-1.7% Mg (%at.) envejecida a una temperatura de 150° C. (Imagen extraída de referencia [62]).</i>	30
3.1.	<i>Esquema en donde se muestra la relación entre el ángulo de Bragg y la distancia entre planos atómicos (Ley de Bragg)</i>	34
3.2.	<i>(a) Pico de difracción correspondiente al plano (2 0 0) resultante de una deformación de -20 % actuando perpendicular a una zona elipsoidal en una matriz de Cu. Para estas condiciones el factor $2M = 2.4$ (b) Variación de los coeficientes de partición en función del Factor de atenuación, $2M$ (Imágenes extraídas de referencia [111]).</i>	46
3.3.	<i>(a) y (b) Definición de los ángulos φ y ψ y la orientación del sistema de laboratorio L_i con respecto al sistema de la muestra S_i.</i>	47
3.4.	<i>Esquema comparativo entre principales características del microscopio electrónico de alta resolución(HRTEM)</i>	53
3.5.	<i>Función de transferencia del microscopio JEOL 2010F en las condiciones empleadas en este estudio.</i>	54
4.1.	<i>Diagrama del proceso de fabricación de las láminas de la aleación Al-Mg-Cu.</i>	59
4.2.	<i>Imágenes de una muestras de la aleación Al-Mg-Cu antes y después del proceso de laminado (a)Sección transversal y (b)Sección longitudinal.</i>	60
5.1.	<i>Termograma de la muestra de referencia de Al puro y su comparación con una muestra de la aleación Al-Mg-Cu.</i>	63
5.2.	<i>Termograma de la aleación Al-Mg-Cu empleada en este estudio.</i>	64
5.3.	<i>Picos atribuidos a la formación de zonas GPB obtenidos a distintas velocidades de calentamiento.</i>	65
5.4.	<i>Gráficas $\ln(T_P^2/\beta)$ vs $1000/T_P$ para los picos atribuidos a la formación de zonas GPB.</i>	66
5.5.	<i>Curvas de DSC de las aleaciones fabricadas en este estudio.</i>	67

5.6. Variación de la microdureza Vickers en función del tiempo de envejecimiento a distintas temperaturas (a) 160°C, (b) 180°C y (c) 200°C.	68
5.7. Difractograma de la aleación AMC-PL antes y después del tratamiento de solubilización en estado sólido.	70
5.8. Acercamiento del difractograma de la aleación AMC-PL antes y después del tratamiento de solubilización en estado sólido.	71
5.9. Difractograma de la aleación AMC-PL envejecida a 180°C.	73
5.10. Comportamiento de la deformación de la red del Al en función del $\text{sen}^2\psi$ medido en las reflexiones de los planos $(3\ 1\ 1)_{\text{Al}}$	74
5.11. Comportamiento de los esfuerzos normales σ_{11} y σ_{22} del tensor de esfuerzos de muestras envejecidas a 180°C.	76
5.12. Ajuste Rietveld realizado a una muestra envejecida por 1 semana a 180°C.	77
5.13. Curvas Williamson-Hall para la aleación Al-Mg-Cu envejecida a distintas temperaturas (a) 160°C, (b) 180°C y (c) 200°C.	78
5.14. Ajuste del pico correspondiente a los planos $(3\ 1\ 1)_{\text{Al}}$ empleando el método Rietveld.	80
5.15. Ajuste del pico correspondiente a los planos $(3\ 1\ 1)_{\text{Al}}$ empleando los factores 2M.	81
5.16. Comportamiento de los factores 2M en función del tiempo de envejecimiento.	82
5.17. Variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de envejecimiento a 160°C	83
5.18. Variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de envejecimiento a 180°C	83
5.19. Variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de envejecimiento a 200°C	84
5.20. (a) Proyección de las redes del Al y la fase S de acuerdo con la relación epitaxial $(0\ 2\ 1)_{\text{Al}} // (0\ 1\ 0)_{\text{S}}$; $[1\ 0\ 0]_{\text{Al}} // [1\ 0\ 0]_{\text{S}}$. (b) Diagrama en 3D de la relación epitaxial entre las redes del Al y la fase S.	85
5.21. Patrones de Difracción Electrónica Simulados para las variantes de orientación de la fase S con respecto a la red del Al.	86
5.22. Imagen obtenida por HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg envejecida por 4 días a 150°C (a) Región en donde se muestra un precipitado. La TRF de dicha zona (b) se ha identificado como el patrón de difracción electrónico característico de la fase S. La TRF muestra un patrón similar al PDS obtenido para la variante de orientación I. (c) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado. (d) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones de la matriz de Al.	87

5.23. Imagen obtenida por HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg envejecida por 4 días a 150° C (a) Región en donde al obtener la TRF de dicha zona (b) se observa el patrón de difracción electrónica que se ha sido asociado a la fase S'. La TRF muestra un patrón similar al PDS obtenido para la variante de orientación II. (c) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado.	88
5.24. Imagen obtenida por HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg envejecida por 4 días a 150° C (a) Región en donde al obtener la TRF de dicha zona (b) se observa un patrón similar al PDS obtenido para a variante de orientación III. (c) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado.	88
5.25. Función de transferencia para el microscopio JEOL 2010F en donde se colocaron las reflexiones observables para cada una de las redes cristalinas. (a) Red cristalina del Al en el eje de zona [1 0 0]; (b) Fase S en el eje de zona [1 0 0]; (c) Fase S en el eje de zona [0 $\bar{2}$ 1] y (d) Fase S en el eje de zona [0 1 3].	89
5.26. Imágenes simuladas para (a) Red cristalina del Al en el eje de zona [1 0 0] y para la red cristalina de la fase S en el eje de zona (b)[0 $\bar{2}$ 1] y (c)[0 1 3].	91
5.27. Superposición de la red cristalina del Al en el eje de zona [1 0 0] con la red cristalina de la fase S en el eje de zona (a)[0 $\bar{2}$ 1] y (b)[0 1 3].	92
D.1. Termograma de DSC obtenido con una velocidad de calentamiento de 20° C/min para una aleación Al-2.03 % Cu-1.28 % Mg (% peso) con tratamiento de solubilización en estado sólido a 525° C [69].	93
A.1. Tabla donde se esquematizan diferentes ordenes de esfuerzos residuales: macroesfuerzos y microesfuerzos[113].	100
A.2. Definición esquemática de diferentes tipos de esfuerzos residuales. Los esfuerzos residuales del orden I representan una fracción considerable del material, en los del orden II la longitud es comparable con el tamaño de grano, mientras que en los de orden III la longitud es menor al tamaño de grano[113].	100
A.3. Representación esquemática de las deformaciones que originan los esfuerzos residuales de orden III.	101

Índice de tablas

3.1.	<i>Correlación entre aberraciones en los picos de difracción y defectos cristalinos[93]. . .</i>	36
4.1.	<i>Composición de la aleación Al-Mg-Cu estudiada en esta tesis.</i>	57
4.2.	<i>Indices de Miller y ángulos de Euler de las orientaciones más importantes del Al y sus aleaciones después del laminado y la recristalización[138].</i>	60
5.1.	<i>Composición de la aleación Al-Mg-Cu estudiada en esta tesis.</i>	69
5.2.	<i>Ángulos 2θ de los planos más intensos de las fases presentes en la aleación Al-Mg-Cu</i>	72
5.3.	<i>Posiciones atómicas de los elementos de la fase S para el modelo propuesto por Perlitz y Westgren[68, 70].</i>	90

Introducción

Actualmente, se han realizado muchos esfuerzos para sustituir las aleaciones de acero por aleaciones de aluminio en las carrocerías de los automóviles, con el fin de obtener una disminución en el peso asegurando una disminución en el consumo de gasolina, y por lo tanto, una disminución en la contaminación ambiental. Las características requeridas por las aleaciones de aluminio para aplicaciones en la industria automotriz son buena formabilidad, estabilidad para almacenamiento (envejecimiento natural limitado), buena resistencia, así como una buena apariencia después del proceso de formado.

Las aleaciones Al-Mg (serie 5xxx) tiene buena ductilidad (buena formabilidad) además de buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, al deformarlos forman bandas de Lüder además de la pérdida de sus propiedades mecánicas al ser sometidos a tratamientos térmicos. Se ha observado que al agregar pequeñas cantidades de Cu a las aleaciones Al-Mg no sólo se reduce el efecto del reblandecimiento sino que incluso se incrementa la resistencia de la aleación al ser sometida al tratamiento térmico debido a un fenómeno de endurecimiento por precipitación. La adición de Cu no compromete la ductilidad y la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Mg, lo que ocasiona que estas aleaciones puedan emplearse para aplicaciones en la industria automotriz y aeroespacial.

En algunos estudios realizados en aleaciones Al-Mg-Cu se ha observado que a pesar de que estas aleaciones se encuentran en una región ternaria ($\alpha + S + T$) del diagrama de fases, la secuencia de precipitación involucra únicamente la aparición de la fase estable S (Al_2CuMg) y sus fases metaestables, lo que implicaría que la secuencia de precipitación de estas aleaciones sea la misma que se presenta en las aleaciones Al-Cu-Mg. Sin embargo, la secuencia de precipitación de las aleaciones Al-Cu-Mg es aún controversial. Basándose en esta problemática se plantearon los siguientes objetivos:

1. Aportar información que ayude a esclarecer la existencia o no existencia de la fase S'' en

la secuencia de precipitación de las aleaciones Al-Mg-Cu.

2. Determinar la relación entre las secuencias de precipitación de las aleaciones Al-Cu-Mg y Al-Mg-Cu.
3. Determinar si la precipitación puede monitorearse al caracterizar el comportamiento de los esfuerzos internos que se generan por la presencia de los precipitados.
4. Aportar datos acerca de la naturaleza del primer pico de endurecimiento.
5. Correlacionar el comportamiento mecánico de la aleación con las fases presentes.

Tomando en consideración los objetivos planteados, esta tesis se dividió de la manera siguiente:

Capítulo 1. Bases Teóricas. En este capítulo se explica el fenómeno de endurecimiento por precipitación en función de los aspectos termodinámicos y variables que se involucran en dicho fenómeno. Tomando en consideración estas variables se explica el porqué de las fases metaestables en el proceso. También se da una explicación detallada del tratamiento térmico necesario para provocar una precipitación a partir de una solución sólida y el efecto de los precipitados en las propiedades mecánicas.

Capítulo 2. Aleaciones Al-Mg-Cu. En este capítulo se da un panorama general de dichas aleaciones. Se describe el efecto sobre la estructura del aluminio(Al) de cada uno de los aleantes principales, se describen las fases presentes en la precipitación de aleaciones Al-Cu-Mg y se muestran los diagramas de fases ternarios Al-Cu-Mg.

Capítulo 3. Técnicas de Caracterización. En este capítulo se detallan las técnicas experimentales empleadas para dar respuesta a los objetivos planteados en este trabajo. Se explicarán los principios físicos de las técnicas, la información que es posible obtener de ellos, la interpretación de los resultados.

Capítulo 4. Fabricación de aleaciones. En este capítulo se describirá la manera en que fueron fabricadas las aleaciones. También se detallarán los tratamientos mecánicos y térmicos que se realizaron a las aleaciones.

Capítulo 5. Resultados. En este capítulo se mostrarán los principales resultados obtenidos en cada una de las técnicas experimentales empleadas en este trabajo.

Discusión. En esta sección se discuten los resultados de los análisis llevados a cabo en este trabajo y se discuten tomando en cuenta los objetivos planteados y los modelos de precipitación existentes en la literatura.

Conclusiones. En esta sección se enuncian de manera puntual los principales resultados obtenidos en este trabajo.

Bases Teóricas

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

1.1. Aspectos Termodinámicos

1.1.1. Nucleación

Para su estudio, las transformaciones de fase en estado sólido son divididas en dos procesos: la *nucleación* y el *crecimiento* de precipitados. En este trabajo se abordará con mayor extensión el tema de la nucleación con el fin de conocer las variables que intervienen en la aparición de las fases metaestables y la fase de equilibrio.

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

La nucleación de una fase puede ser homogénea o heterogénea. Se tiene una **nucleación homogénea** cuando existe la aparición de núcleos de manera espontánea debido a fluctuaciones en la composición de solutos. Los núcleos formados aparecen de manera aleatoria a través de todo el sistema. En los cristales reales, la energía de un grupo de átomos es mayor cuando estos se encuentran en la vecindades

de un defecto (dislocaciones, partículas de impurezas, límites de grano, etc.) que cuando se encuentran en una red perfecta, por lo tanto, la energía requerida para formar un núcleo es menor en estas regiones de alta energía, en consecuencia, la nucleación se efectúa preferencialmente en estos sitios y se denomina **nucleación heterogénea**[1, 2].

1.1.2. Nucleación homogénea en estado sólido

De la teoría clásica de nucleación, desarrollada por Volmer y Weber [4], sabemos que la energía requerida para formar un cúmulo consiste en: a) La energía de la interfase; b) La energía de deformación elástica provocada por el cambio de volumen que acompaña a un cambio en la estructura atómica y c) La energía de deformación de la red asociada a la distorsión producida por la coherencia parcial o total entre las dos redes. De acuerdo con dicha teoría, la energía libre de formación de un embrión de radio r está determinada por [3]:

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

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

Para que el cambio en la energía libre sea negativo se debe cumplir que $r > r_c$. Es decir, por encima de r_c el crecimiento del núcleo disminuye la energía libre como se observa en la figura 1.1[3]

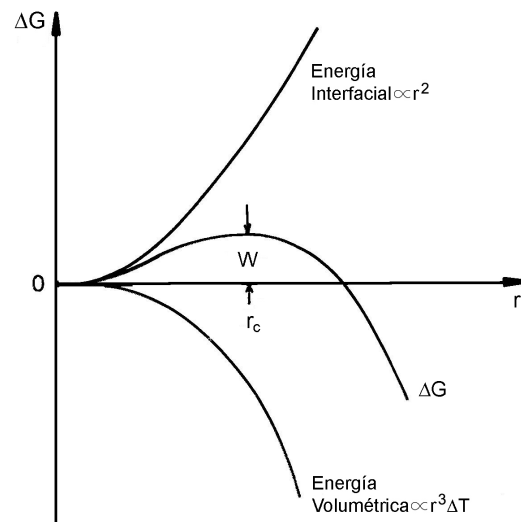


Figura 1.1: Gráfica de la energía libre de formación de un cúmulo en función del radio r .

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

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

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

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

Estas ecuaciones son válidas para la solidificación, posteriormente Becker [5, 6] realizó una extensión de la teoría clásica de nucleación para transformaciones en sistemas binarios. En su teoría trató el caso de una transformación en la cual únicamente intervienen cambios de la composición, tal es el caso de la precipitación de una fase sólida a partir de una solución sólida sobresaturada. Este caso es de particular interés en este estudio.

Becker [5, 6] supone que las dos fases tienen las mismas estructuras pero composiciones distintas. En consecuencia, los efectos debidos a la energía de deformación son despreciados; esto se justifica si la fase madre está a alta temperatura por lo que es capaz de soportar las tensiones, o si las dos fases tienen un volumen específico similar, es decir, los mismos parámetros de red de manera que los cambios de volumen que acompañan a la transformación sean pequeños. En cualquier caso real, esto no se puede saber *a priori* [2].

Posteriormente, Borélius elaboró un modelo en donde un cierto grupo de átomos de tamaño determinado se vuelve estable por las fluctuaciones en su composición. Borélius también desprecia los efectos debidos a la energía de deformación [7–9].

Más tarde, Hobstetter[10] y Scheil[11] combinaron las teorías de Becker y Borélius. En su modelo se supone que el núcleo más probable es aquel que combina el tamaño y la composición. En este modelo se toma en cuenta la energía volumétrica G_v y la energía superficial γ , las cuales conducen a una disminución en la energía libre de formación. En esta teoría se introduce un factor geométrico α el cual es estrictamente variable, si se considera una cierta morfología del núcleo este factor permanece constante [2].

Una objeción a la teoría clásica y a las modificaciones realizadas por Hobstetter[10] y Scheil[11] reside en el hecho de que implícitamente se supone que existe una interfase neta entre el núcleo y la matriz a nivel que la composición y la estructura cambian drásticamente, de manera que posee una energía interfacial única e independiente de la curvatura. Cahn y Hilliard[12–15] trataron este problema tomando en consideración el tamaño, la composición y la repartición interna como variables, la única restricción de este modelo es que los núcleos se consideran esféricos [2, 22].

De acuerdo a esta teoría, el incremento en la energía libre debido a una fluctuación en la composición

en una aleación con una composición promedio N_I está determinado por:

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

siendo

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

donde N_B es el porcentaje atómico del compuesto B. El término $G(N_B)$ se refiere a la energía libre por unidad de volumen de en una situación homogénea de composición N_B , mientras que el término $(K_C/2)(\nabla N_B)^2$ es un término que aparece a consecuencia de los gradientes de composición.

1.1.3. Influencia de las deformaciones elásticas en la nucleación

Otro factor importante en la nucleación son las deformaciones elásticas en la matriz ocasionadas por la aparición de un núcleo. Los cambios de volumen tienen como consecuencia una deformación elástica en ambas de las fases.

Generalmente, los sólidos cristalinos tienden a formar interfases *coherentes*¹ o *semi-coherentes* provocando esfuerzos debido a las deformaciones ocasionadas de la red en las vecindades de la interfase. Tomando en cuenta estas consideraciones, la energía libre requerida para la formación de un núcleo, está dado por [2]:

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

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

Si se tiene una interfase *incoherente*², el esfuerzo que acompaña a la aparición del cúmulo en la red cristalina es similar a la presión hidrostática que provoca una inclusión de volumen V . Si las fases α y β son rígidas, entonces la energía de deformación por unidad de volumen depende de los módulos elásticos y de la forma de la inclusión. Nabarro[16] consideró un cúmulo de forma esferoidal con semi-ejes a y c ³. Suponiendo que la deformación se produce sobre todo en la matriz, entonces la energía de deformación por unidad de volumen del cúmulo es:

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

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

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

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

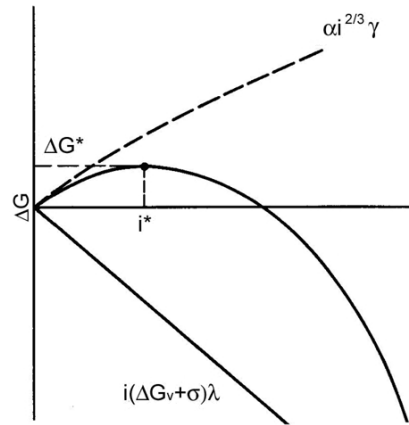


Figura 1.2: Curva energía libre de formación en función del número de átomos de un núcleo.

Donde μ el módulo elástico a cortante de la matriz y Δ la deformación debida al crecimiento del cúmulo, siendo $\Delta = V + \Delta V$.

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

1.1.4. Nucleación heterogénea en estado sólido

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

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

Las *dislocaciones* también son sitios preferenciales para la precipitación. Cahn[17] supuso un modelo de dislocación elástica y una interfase incoherente entre las fases. Según Cahn, la energía libre de formación de un núcleo se compone de tres términos: un término de energía volumétrico, el término de energía superficial y un término de energía de deformación (el cual es negativo como consecuencia de la relajación de la energía de deformación de la dislocación). El valor de ΔG para un núcleo cilíndrico

de longitud unitaria y de radio r es:

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

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

1.1.5. Crecimiento

Una vez que un núcleo ha alcanzado su tamaño crítico y se convierte en un núcleo estable, entonces este comienza a crecer. Zener [18] desarrolló una teoría en donde la nueva fase posee una composición distinta a la fase inicial. Esta teoría considera que los precipitados no son esféricos, sino que son placas y crecen en dirección normal a su superficie.

Siendo la concentración del soluto en el precipitado (C_β), mayor la concentración de la matriz (C_0), entonces la concentración en la matriz adyacente al precipitado (C_e), será disminuida. La disminución en la concentración cercana a la interfase es el resultado del intercambio de la matriz al precipitado[1]. Por lo tanto, la rapidez de crecimiento depende del gradiente de concentración en la interfase dC/dx [3], ver figura 1.3.

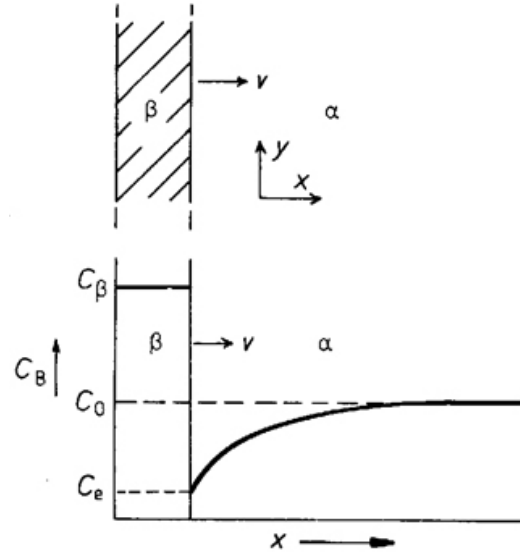


Figura 1.3: Perfil de concentración para el crecimiento controlado por difusión de un precipitado en forma de placa [3].

La velocidad de crecimiento de la interfase está determinada por[1, 3]:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_e} \cdot \frac{dC}{dx} \quad (1.9)$$

Zener[18] propuso una solución aproximada a esta ecuación en donde supuso que dC/dx está dado por $\Delta C_0/L$ donde $\Delta C_0 = C_0 - C_e$ y siendo L el tamaño de la zona de difusión, ver figura 1.4. Considerando

esto, la rapidez de crecimiento está determinada por:

$$v = \frac{D(\Delta C_0)^2}{2(C_\beta - C_e)(C_\beta - C_0)x} \quad (1.10)$$

Sustituyendo las concentraciones por fracciones molares X , suponiendo que el volumen molar V_m es constante, entonces $X = CV_m$, por lo tanto [1, 3]:

$$x = \frac{\Delta X_0}{\sqrt{X_\beta - X_e}} \sqrt{Dt} \quad (1.11)$$

$$v = \frac{\Delta X_0}{2(X_\beta - X_e)} \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (1.12)$$

donde $\Delta X_0 = X_0 - X_e$ representa la supersaturación antes de la precipitación. Este mecanismo de crecimiento se conoce como *crecimiento controlado por difusión*.

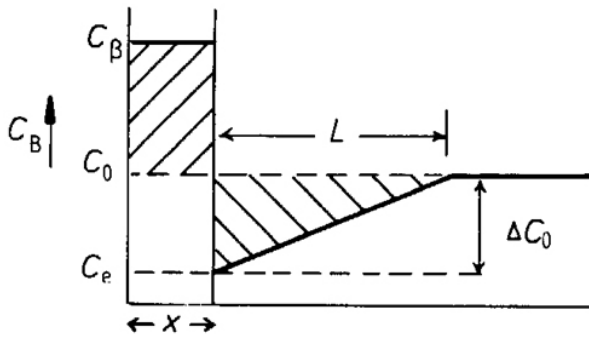


Figura 1.4: Simplificación del perfil de concentraciones[3].

Si la reacción interfacial es lenta, la velocidad de crecimiento será controlada por la cinética de la interfase, este proceso se conoce como *crecimiento controlado por la interfase*[3]. En este proceso, la velocidad de crecimiento es controlada por un mecanismo que permite que los átomos de soluto viajen de la matriz al precipitado. Por lo tanto, una pequeña gradiente de concentración en la matriz es suficiente para proveer el flujo de átomos necesarios hacia y desde la interfase.

Como se ha mencionado con anterioridad, para que un átomo pueda abandonar la matriz debe superar una barrera energética, *energía de activación*, para unirse al precipitado. Una vez que el átomo supera esa barrera disminuye su energía libre una cantidad ΔG . Por esto, existe una diferencia de composición a través de la frontera. Por lo tanto, la ecuación de velocidad de crecimiento puede escribirse como[1]:

$$v = \frac{\gamma v \Delta G}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1.13)$$

donde γ es un factor proporcional a la distancia de brinco de un átomo, v es la frecuencia de vibración de los átomos, k es la constante de Boltzmann y E es la energía de activación.

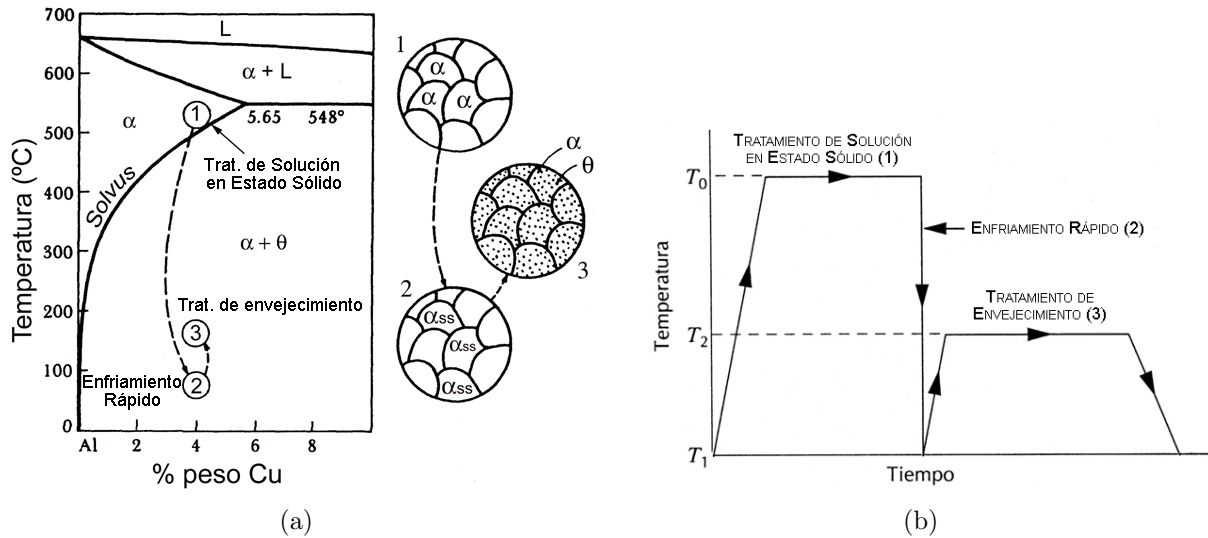


Figura 1.5: Diagrama en donde se muestran los pasos producidos para producir un endurecimiento por precipitación en una aleación Al-Cu.

1.2. Precipitación

1.2.1. Endurecimiento por precipitación

En el endurecimiento por precipitación ó envejecimiento se pretende producir la dispersión de una segunda fase (precipitados) fina, dura y coherente en una matriz dúctil[28].

El tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación consta de 3 etapas, como se muestra en la figura 1.5[27, 28]:

1. *Tratamiento de Solubilización en Estado Sólido* (1). Este consiste en calentar la aleación por encima de la temperatura de *solvus* (T_0), de manera que los átomos de soluto se disuelven para formar una solución sólida homogénea.
2. *Enfriamiento Rápido* (2). La solución es enfriada rápidamente hasta una temperatura (T_1). Los átomos no tienen tiempo de difundir hacia sitios de nucleación; en consecuencia, se inhibe la formación de la fase secundaria, y por lo tanto, se tiene una situación de no equilibrio en la cual se tiene una *solución sólida sobresaturada*.
3. *Tratamiento de Envejecimiento* (3). Finalmente, la solución sólida sobresaturada es llevada a una temperatura (T_2) dentro de la región bifásica. Esta temperatura es llamada *temperatura de envejecimiento*. A la *temperatura de envejecimiento*, los átomos en la solución sólida metaestable son capaces de difundir cortas distancias y comienzan a formarse partículas finamente dispersas.

1.2.2. Fases metaestables

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

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

Por ejemplo, si tenemos una aleación de composición x_0 , la aleación se homogeneiza y después es enfriada a dos temperaturas T_h y T_L . Al principio se tiene únicamente una solución sólida sobresaturada (fase α) con la composición inicial x_0 , la energía libre por mol de esta fase se representa como la curva $G(\alpha)$ en la figura 1.6 a las temperaturas T_h y T_L . Así mismo, para la fase estable es la curva $G(\beta)$ y para una fase intermedia $G(int)$. La curva para las zonas de Guinier-Preston (zonas GP en aleaciones Al-Cu) se asume como la de la fase α ($\Delta G_v(\alpha) = \Delta G_v(GP)$), debido a que se cree que ambas tienen la misma estructura cristalina. Construyendo una línea tangente a la composición x_0 es posible determinar el valor de ΔG_v .

Se puede observar que $\Delta G_v(\beta)$ para la fase estable (III) es más negativa a la temperatura T_L . Tanto para el precipitado intermedio $\Delta G_v(int)$, señalado con II, como para zonas GP $\Delta G_v(GP)$, señalado con I, tienen valores negativos a la temperatura T_L y valores positivos a la temperatura T_h . A la temperatura de envejecimiento T_h no es posible que se formen las zonas GP o el precipitado intermedio porque sus ΔG_v son positivos y por lo tanto, no hay energía suficiente para su formación. Cuando la temperatura de envejecimiento es reducida ΔG_v para el precipitado intermedio y para las zonas GP se vuelve negativo. Consecuentemente, estos precipitados pueden formarse únicamente a bajas temperaturas, como se muestra en la figura 1.7 [2, 19].

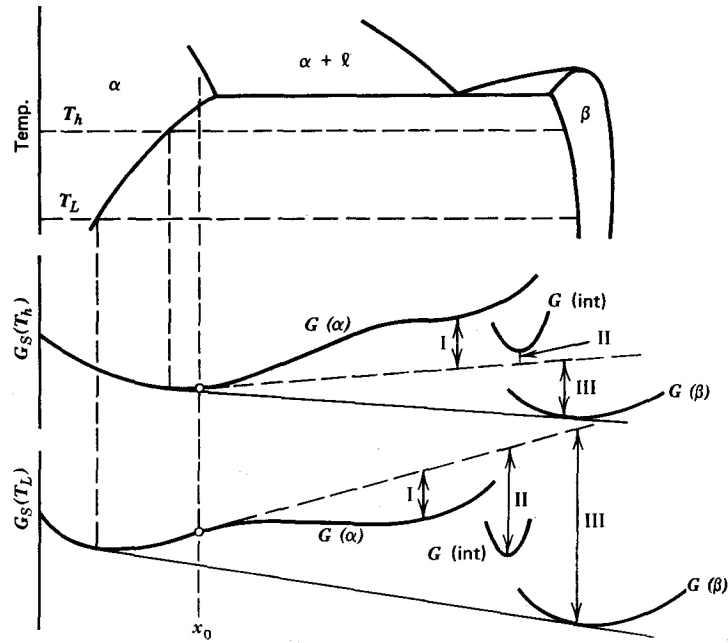


Figura 1.6: Diagrama de energía libre en función de la composición para una aleación a dos temperaturas distintas T_L y T_h .

1.2.3. Mecanismos de endurecimiento

Se dice que una aleación es endurecible por precipitación cuando su dureza ó resistencia a la fluencia incrementan con el tiempo a una temperatura constante (Temperatura de envejecimiento) después de un enfriamiento rápido desde una temperatura elevada (Temperatura de solución)[20]. El grado de endurecimiento depende del sistema metálico involucrado, de la fracción volumétrica y tamaño de las partículas y de la naturaleza de la interfase precipitado-matriz. Otros parámetros que influyen la resistencia de la aleación son: tamaño de grano y la escala de la subestructura de dislocaciones. En este trabajo se describirán los principales mecanismos que intervienen en el endurecimiento de aleaciones de aluminio.

I. Efecto del tamaño de grano

El efecto del tamaño de grano en el aluminio y sus aleaciones puede ser modelado empleando la ecuación de Hall-Petch:

$$\sigma_F = \sigma_I + kd^{-\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

donde σ_F es el esfuerzo de fluencia, σ_I es el esfuerzo friccional, el cual representa la resistencia de la red cristalina al movimiento de las dislocaciones, d es el diámetro de grano promedio y k es una constante relacionada con la contribución de los límites de grano en el endurecimiento. Los valores de k para el Al son pequeños ($k_{Al} = 0.065MPa\sqrt{m}$); por lo tanto la contribución del tamaño de grano en el endurecimiento es marginal, sin embargo, dicha contribución se hace importante a tamaños de

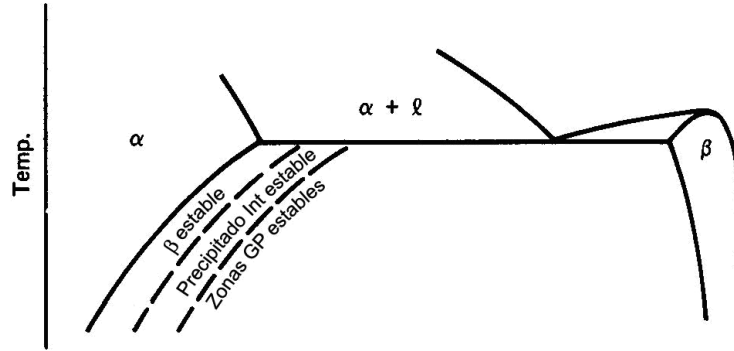


Figura 1.7: Diagrama de equilibrio donde se muestran las líneas correspondientes a las fases metaestables.

granos muy finos ($k = 0.12 \text{MPa}\sqrt{m}$) para una aleación Al-6%Ni con tamaño de grano pequeño[21].

II. Endurecimiento por solución sólida

El endurecimiento por solución sólida es provocado por la diferencia entre el tamaño de los átomos de soluto y solvente o por la diferencia de sus módulos elásticos. El efecto del tamaño puede ser considerada en términos del volumen del aluminio Ω_A y el volumen del soluto Ω_s .

$$\frac{\Omega_s - \Omega_A}{\Omega_A} \times 100 \% \quad (1.15)$$

Mientras que el efecto de la diferencia de módulos elásticos puede ser analizado considerando la variación de esfuerzo de fluencia con la concentración de soluto, de tal manera que $d\sigma_F/dc$ está dado por[29]:

$$\frac{d\sigma_F}{dc} = \frac{1}{G} \left(\frac{dG}{dc} \right) \left[1 + \frac{1}{2G} \left(\frac{dG}{dc} \right) \right] \quad (1.16)$$

El efecto del tamaño es la fuente predominante de endurecimiento por solución en el aluminio.[21]

III. Endurecimiento por partículas de fases secundarias

El endurecimiento por partículas de fases secundarias se considera en términos de la interacción de las dislocaciones con un arreglo de obstáculos puntuales. Las partículas precipitadas pueden impedir el movimiento de las dislocaciones a través de una variedad de mecanismos de interacción:

1. **Endurecimiento químico.** Esta contribución está relacionada con el incremento en la energía superficial debido a la creación de una interfase matriz-precipitado cuando la dislocación corta una partícula coherente. Este mecanismo no contribuye considerablemente a la resistencia de la aleación envejecida[20, 21]. La contribución al esfuerzo cortante crítico debido al endurecimiento

químico está dado por[30]:

$$\tau_c = \left(\frac{6\gamma_s^3 b f}{\pi \Gamma} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{r} \right) \quad (1.17)$$

donde γ_s es la energía de la interfase matriz-precipitado creado por el deslizamiento, r es el radio del precipitado esférico, f es la fracción volumétrica del precipitado, b es el vector de Burgers y Γ es la línea de tensión de la dislocación.

2. **Endurecimiento por errores de apilamiento.** Este endurecimiento se da cuando la energía de falla de apilamiento del precipitado y de la matriz difieren. El movimiento de las dislocaciones es impedido debido a que la separación de las dislocaciones parciales varia dependiendo de la fase en la cual se encuentra[20, 21]. El incremento en el esfuerzo cortante crítico, debido a este mecanismo está determinado por[31]:

$$\tau_{sf} = \Delta\gamma^{3/2} \left(\frac{3\pi^2 f r}{32\Gamma b^2} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

donde r es el radio del precipitado esférico, f es la fracción volumétrica del precipitado, b es el vector de Burgers y Γ es la línea de tensión de la dislocación y $\Delta\gamma$ es la diferencia entre las energías de errores de apilamiento entre el precipitado y la matriz y está determinado por

$$\Delta\gamma = | \gamma_{sfm} - \gamma_{sfp} | \quad (1.19)$$

siendo γ_{sfm} y γ_{sfp} la energía de falla de apilamiento de la matriz y el precipitado, respectivamente.

3. **Endurecimiento por módulo.** Este se da cuando el módulo cortante de la matriz y del precipitado difieren[20, 21]. La contribución en el esfuerzo cortante crítico para partículas pequeñas está determinado por[34]:

$$\tau_G = 0.9(rf)^{1/2} \frac{\Gamma}{b} \left(\frac{\Delta G}{G} \right)^{3/2} \left[2b \ln \left(\frac{2r}{f^{1/2} b} \right) \right]^{-3/2} \quad (1.20)$$

donde r es el radio del precipitado esférico, f es la fracción volumétrica del precipitado, b es el vector de Burgers y Γ es la línea de tensión de la dislocación. ΔG es la diferencia de módulos entre la matriz (G) y el precipitado (G_p) y está determinado por

$$\Delta G = | G_p - G | \quad (1.21)$$

4. **Endurecimiento por coherencia.** Como ya se mencionó con anterioridad, un precipitado coherente provoca una distorsión de la red cristalina de la matriz, lo cual provoca que se genere

un campo de esfuerzos alrededor de éste. El endurecimiento por coherencia se da por la interacción de los campos de esfuerzos del precipitado y de la matriz[20, 21]. La contribución de este mecanismo está determinado por[32]:

$$\tau_\varepsilon = \chi(\varepsilon G)^{3/2} \left(\frac{rfb}{\Gamma} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

donde r es el radio del precipitado esférico, f es la fracción volumétrica del precipitado, b es el vector de Burgers, χ es un factor numérico ($\chi = 3$ para dislocaciones de borde y $\chi = 1$ para dislocaciones helicoidales), ε es el parámetro de desajuste (*misfit parameter*) y está determinado por:

$$\varepsilon = |\delta| \left[\frac{1 + 2G(1 - 2\nu_p)}{G_p(1 + \nu_p)} \right] \quad (1.23)$$

siendo δ la diferencia entre los parámetros de red entre la matriz (a) y el precipitado (a_p) y se define como:

$$\delta = \frac{a_p - a}{a} \quad (1.24)$$

Esta distorsión puede ser obtenida por medio de la difracción de rayos X empleando el método $Sen^2\psi$, el cual, se describirá en la sección 3.5.1.

5. **Endurecimiento por ordenamiento.** Este endurecimiento ocurre cuando una dislocación corta un precipitado coherente y crea una frontera de antifase en el plano de deslizamiento del precipitado. La energía de la frontera de antifase por unidad de área, γ_{apb} representa fuerza por unidad de longitud que se opone al movimiento de la dislocación cuando está penetra la partícula[20, 21]. La contribución en el esfuerzo cortante crítico está dado por[35]:

para $r < \frac{\Gamma}{\gamma_{apb}}$

$$\tau_o = \frac{\gamma_{apb}}{2b} \left[\left(\frac{4\gamma_{apb}rf}{\pi\Gamma} \right)^{1/2} - f \right] \quad (1.25)$$

para $r > \frac{\Gamma}{\gamma_{apb}}$

$$\tau_o = \frac{\gamma_{apb}}{2b} \left[\left(\frac{4f}{\pi} \right)^{1/2} - f \right] \quad (1.26)$$

donde r es el radio del precipitado esférico, f es la fracción volumétrica del precipitado, b es el vector de Burgers y Γ es la línea de tensión de la dislocación.

Aleaciones Al-Mg-Cu

En este capítulo se describirán las generalidades de las aleaciones Al-Mg-Cu. se presentan los diagramas de fase del sistema Al-Cu-Mg. Posteriormente, se describirá el efecto que tienen los aleantes sobre las propiedades del Al. Después, se describirán las relaciones que tienen dichas aleaciones con las aleaciones Al-Cu-Mg. Por último, se dará una descripción de las fases presentes en las aleaciones Al-Cu-Mg, se detallarán los modelos propuestos para dichas fases y se hará énfasis en la discrepancia que existe en la literatura a cerca de estas fases.

2.1. Diagrama de fase Al-Cu-Mg

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

En la figura 2.1(b), se muestra la esquina rica en aluminio del diagrama de fases Al-Cu-Mg mostrando las fases presentes como función de la composición después de un envejecimiento a 190°C. La línea gruesa representa los límites de la región ($\alpha + S$) a 500°C [36, 37]. En dicho diagrama se muestra donde está ubicada la composición de la aleación estudiada en este trabajo. En el diagrama de la figura 2.2, el pico rico en Al del diagrama ternario Al-Cu-Mg en una isoterma a 200°C, en donde pueden observarse las distintas regiones presentes al modificar los contenidos de Cu y Mg.

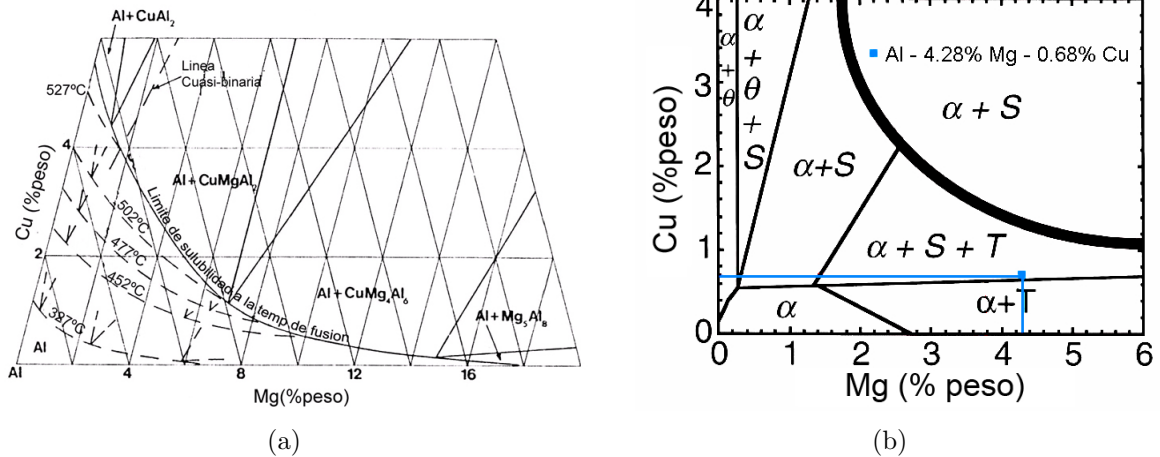


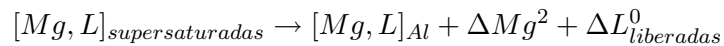
Figura 2.1: (a) Esquina del diagrama ternario Al-Cu-Mg en donde se muestran las solubilidades en estado sólido a distintas temperaturas (b) Esquina del diagrama Al-Cu-Mg en donde se muestran las fases presentes después de un envejecimiento a 190°C. Diagrama extraído de referencia [36]

2.2. Efecto de aleantes

2.2.1. Efecto del Mg

La solubilidad máxima del Mg en el Al es de 18.9 % atómico (17.4 % en peso) a 450°C. Las adiciones de Mg en una solución sólida sustitucional provocan un incremento en el parámetro de red del Al, puesto que el factor de tamaño τ para el Mg es de 1.12 ¹[38]. Dicho efecto está representado en la figura 2.3, en donde se observa que una adición del 7 % en peso de Mg provoca un incremento del 0.75 % aproximadamente en el parámetro de red del Al².

Los átomos de Mg sustitucionales están rodeados por Al y sitios vacantes. El enfriamiento rápido retiene los átomos sustitucionales y los sitios vacantes, por lo tanto, la solución sólida (α) queda supersaturada con respecto al Mg y los sitios vacantes (L). Cada Mg contribuye con 2 electrones, mientras que los sitios vacantes no contribuyen con ninguno. Al incrementar la temperatura después del enfriamiento rápido se induce la reacción:



La interacción entre el Mg^2 y L^0 da como resultado una migración de sitios vacantes, esto provoca que el Mg se agrupe formando aglomerados ("clusters")[41].

La concentración de equilibrio de sitios vacantes se incrementa exponencialmente con la temperatura.

¹El factor de tamaño τ es la relación entre el diámetro atómico de soluto y el diámetro atómico del Al. El diámetro atómico del Al puede calcularse empleando la relación $d_{Al} = a_o/\sqrt{2}$, siendo a_o el parámetro de red[38].

²La ley de Vegard es una regla empírica que establece que existe una relación lineal entre el parámetro de red de la aleación y las concentraciones de los elementos constituyentes[39, 40].

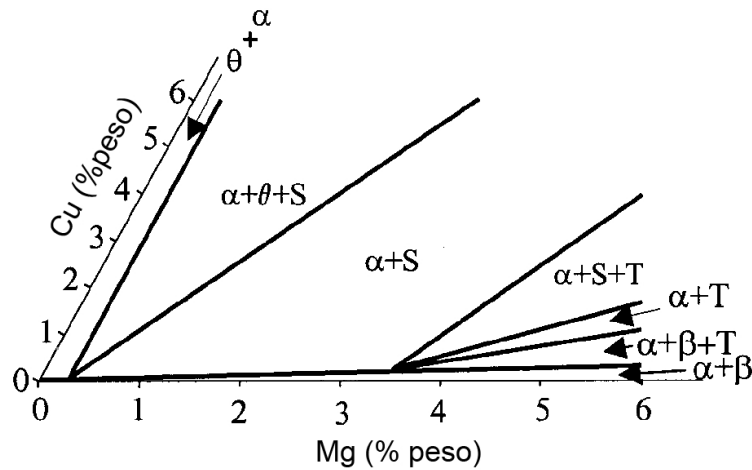


Figura 2.2: Isoterma a 200°C del diagrama ternario Al-Cu-Mg

Cuando una aleación se enfría rápidamente, no hay tiempo para que los sitios vacantes establezcan una nueva concentración de equilibrio, por lo tanto queda un exceso de sitios vacantes. Estos sitios vacantes tienden a atraerse entre sí y formar aglomerados de sitios vacantes ("Vacancy clusters"), algunos de estos aglomerados colapsan para formar anillos de dislocaciones ("dislocation loops"), los cuales crecen conforme absorben más sitios vacantes. Los sitios vacantes en exceso proveen sitios de nucleación heterogénea. Otro efecto que tienen los sitios vacantes en exceso, es que incrementan la velocidad a la cual los átomos pueden difundirse a la temperatura de envejecimiento. Por ende se incrementa la velocidad del proceso de nucleación y crecimiento[3].

La adición de Mg en Al influencia en la energía de errores de apilamiento, y por lo tanto, en la resistencia, la recuperación y la recrystalización del Al[42–44], también la presencia de átomos de Mg puede provocar inestabilidades plásticas dando como resultado el efecto de Portevin-Le Châtelier (PLC)[45]³.

El Mg en aleaciones Al-Mg provoca un endurecimiento por solución sólida. Dicho incremento en la resistencia del Al se logra sin disminuir indebidamente la ductilidad. Los átomos de Mg pueden incrementar la resistencia del Al, de dos maneras[46]:

1. *Interacción soluto-dislocación.* El Mg actúa directamente anclando las dislocaciones e impidiendo

³El efecto PLC denota una inestabilidad plástica, la cual está relacionada con un flujo plástico discontinuo y una deformación plástica inhomogénea. Los defectos puntuales móviles son atraídos por el campo de esfuerzos de una dislocación inmóvil, formando una nube alrededor de la dislocación. De tal manera que la fuerza para mover las dislocaciones va aumentando con el tiempo, es decir, el sistema envejece. Al incrementar la fuerza aplicada, el bloqueo de las dislocaciones se rompe y las dislocaciones se desplazan una cierta distancia para detenerse nuevamente. La distancia está determinada por el arreglo de otras dislocaciones deslizándose por el mismo canal y por los obstáculos (defectos). Este proceso cooperativo, conocido como envejecimiento por deformación dinámica (*Dynamic Strain Ageing*), se repite una y otra vez dando como resultado una sucesión de inestabilidades plásticas[50–52].

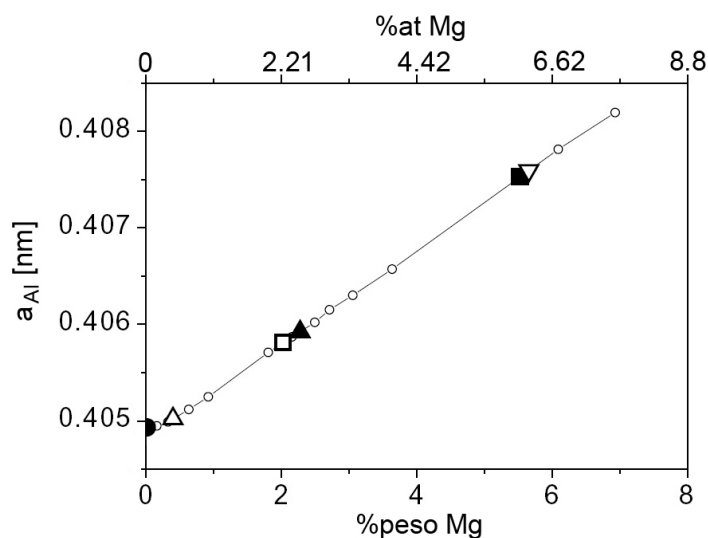


Figura 2.3: Variación del parámetro de red del Al en función del contenido de Mg. (Imagen extraída de referencia [47])

su movimiento.

2. *Interacción dislocación-dislocación.* El Mg actúa indirectamente obstruyendo el aniquilamiento de las dislocaciones durante la deformación, conduciendo a un incremento en la densidad de dislocaciones.

Como se mencionó, la adición de Mg tienen una fuerte influencia en las propiedades de recuperación del Al. Como consecuencia de la baja recuperación, la adición del Mg incrementa fuertemente la densidad de dislocaciones, conduciendo a un incremento en el esfuerzo de prueba sobre un amplio intervalo de deformaciones [46, 47].

2.2.2. Efecto del Cu

La solubilidad máxima del Cu en el Al es de 2.48 % atómico (5.7 % en peso) a 548.2°C. A diferencia del Mg, el Cu en solución sólida provoca una disminución en el parámetro de red del Al, debido a que el factor de tamaño τ para el Cu es de 0.89 [38].

En aleaciones binarias Al-Cu con 2 % en peso de Cu o menos en solución sólida, los sitios vacantes tienden a formar anillos de dislocaciones uniformemente distribuidas. A concentraciones mayores del 2 % en peso de Cu aparecen formas más complicadas. Las interacciones entre dislocaciones (D) y sitios vacantes (L) forman anillos de dislocaciones, los cuales no son distribuidos uniformemente en la solución sólida. Es posible que no todos los sitios vacantes estén concentradas en los anillos de dislocaciones sino que queden sitios vacantes puntuales en la solución sólida.

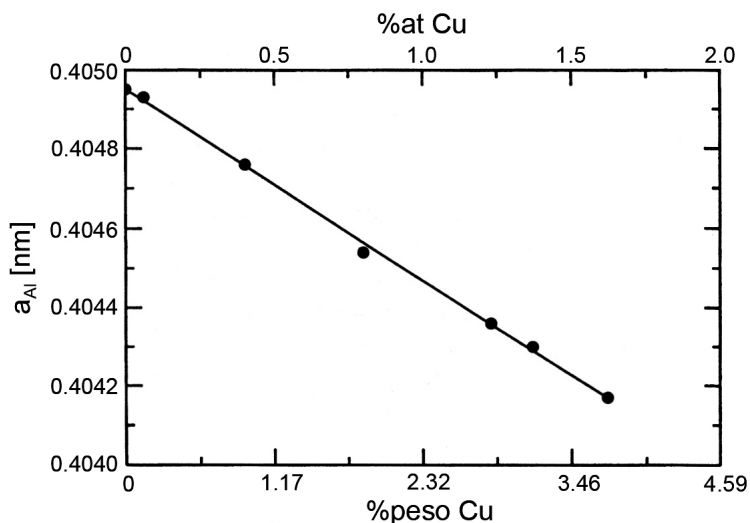


Figura 2.4: Variación del parámetro de red del Al en función del contenido de Cu (Imagen extraída de referencia [49])

Al agregar pequeñas cantidades de Cu (0.05 %-2 % en peso) en una aleación binaria Al-Mg se puede mejorar la resistencia mecánica por un mecanismo de endurecimiento por precipitación e inhibir la formación de bandas de Lüder. El fenómeno de precipitación en aleaciones Al-Mg-Cu se discutirá con mayor detalle posteriormente. Además de estas propiedades el Cu tiene efecto en otras propiedades de las aleaciones binaria Al-Mg, el Cu reduce la resistencia a la corrosión más que cualquier otro elemento aleante, principalmente, debido a su presencia en varios microconstituyentes. Sin embargo, cuando se adiciona en pequeñas cantidades (0.05 %-0.2 % en peso), el Cu permanece en solución sólida y por lo tanto, la corrosión del aluminio y sus aleaciones tiende a ser más general y el ataque por picadura es reducido [53].

2.2.3. Efecto del Si

El Si, después del Fe es la mayor impureza en el Al (0.01 - 0.15 % en peso). El Si no forma compuestos intermetálicos con el Al.

En aleaciones Al-Cu-Mg las adiciones de Si se han asociado con el mejoramiento de la resistencia a la tensión y a la termofluencia. Sin embargo, detalles del mecanismo preciso por el cual el Si mejora el endurecimiento y refina la microestructura permanecen poco claros.

Wilson *et al* [55-57] mostraron que al adicionar Si, la respuesta al envejecimiento a temperatura ambiente es retrasado por la interacción preferencial entre átomos de Si y sitios vacantes, mientras que la respuesta al envejecimiento a alta temperatura es mejorada. Por otra parte, también encontraron que un 0.24 % en peso de Si en solución sólida provoca que los anillos y hélices de dislocaciones después de un enfriamiento rápido sean de menor tamaño y en menor proporción que en una aleación libre de

Si. La adición de Si trae por consecuencia que la distribución de la fase S'(S) sea refinada debido a la influencia de éste en los defectos microestructurales y en la formación de zonas GPB. El número reducido de anillos y hélices de dislocaciones después del enfriamiento rápido proveen menos sitios de nucleación heterogénea para la fase S'(S). Además, el incremento en la estabilidad de zonas GPB es atribuido a la modificación ocasionada por el Si, la cual se supone inhibe la nucleación y crecimiento de la fase S'(S).

Por otra parte, Suzuki *et al*[58] encontraron en una aleación Al-2Cu-0.9Mg-0.25Si (% en peso), una secuencia de precipitación distinta a la encontrada en aleaciones Al-Cu-Mg, la cual resulta de la formación de S'(S), β' (Mg_2Si) y una fase desconocida X. Además, proponen que la adición de 0.5% en peso de Si promueve la precipitación de θ' (Al_2Cu), X y Q($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) y suprime la formación de S'(S) y β' .

Wilson y Patridge[55] empleando una aleación Al-Cu-Mg sugieren que la morfología adoptada por la fase S'(S) y la secuencia de precipitación depende del contenido de soluto total en la aleación[55].

2.3. Generalidades de la aleaciones Al-Mg-Cu

Las aleaciones Al-Mg-Cu se encuentran en una región ternaria del diagrama de fases ($\alpha + S + T$), por lo que la secuencia de precipitación involucraría la aparición de la fase S, la fase T y sus precursores metaestables. Sin embargo, en varios estudios realizados en aleaciones Al-Mg-Cu comerciales (relación Cu:Mg= 0.11 – 0.29% en peso) se ha observado que la fase T no aparece y la precipitación sigue la secuencia reportada para las aleaciones Al-Cu-Mg.

2.3.1. Precipitación en aleaciones Al-Cu-Mg

Aglomerados En la literatura se ha reportado que en las aleaciones Al-Cu-Mg se forman aglomerados de Cu y Mg en las primeras etapas precipitación [59]. Sin embargo, no siempre se esta hablando del mismo tipo de aglomerado.

Por ejemplo, empleando la técnica de microscopía de campo iónico FIM ("*field ion micrograph*" por su siglas en inglés), y habiendo obtenido perfiles de concentración, Ringer[62] determinó que había cambios abruptos en las concentraciones de Cu y Mg en algunas zonas de la matriz, lo cual interpretó como una precipitación de aglomerados de dichos átomos. Varios autores han reportado que los aglomerados son distintos de las zonas Guinier-Preston-Bagaryastky (GPB) en tamaño, forma, composición, grado de orden y que su estructura es menos definida que las zonas GPB, aunque esto todavía no se ha determinado con certeza. Dichos aglomerados de soluto se cree tienen un alto contenido de sitios vacantes y tanto el Cu como el Mg tienen interacciones positivas dichos sitios vacantes [62].

En un trabajo importante, Radmilovic *et al*[66] observaron la aparición de otro tipo de aglomerados

los cuales tienen un tamaño ligeramente mayor comparado con el tamaño de las zonas GPB propuestas por Silcock [64] (1-2 nm de diámetro y 4 nm de longitud). Observaron que ocurre una aglomeración principalmente en las direcciones $(1\ 1\ 0)_{Al}$ y que éstos tienen un ordenamiento periódico en las direcciones $\langle 1\ 0\ 2 \rangle$. Basándose en estos resultados, Radmilovic *et al.* [66] apoyan la idea propuesta por Flower y Gregson [65] de que los aglomerados actúan como núcleos para la formación de la fase S'. Por otro lado, Charai *et al.* [69] observaron aglomerados formados por átomos de Cu, Mg y sitios vacantes similares a los observados por Radmilovic. Los aglomerados observados tienen un diámetro en el plano $(0\ 0\ 1)_{Al}$ de 2 nm, aproximadamente. Por otra parte, tienen forma elipsoidal con su eje mayor paralelo al eje c del Al. Basándose en resultados preliminares de espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) determinaron que la relación Mg/Cu varía de un cúmulo a otro, sin embargo, éstos aglomerados tienen un enriquecimiento de Mg respecto a la matriz. Vietz y Polmear [71] proponen que los aglomerados pueden ser estabilizados por el alto contenido en Mg.

Zonas GPB

Bagaryatsky [60, 61] encontró que en las aleaciones envejecidas Al-Cu-Mg se forman zonas denominadas actualmente zonas GPB (Guinier-Preston-Bagaryastky). Se considera que estas zonas están asociadas con ordenamientos de corto alcance a lo largo de los planos $\{1\ 0\ 0\}_{Al}$. [62, 72] En los primeros estudios, Silcock [64] basándose en resultados de difracción de rayos X, demostró que las zonas son cilíndricas y tienen 1-2 nm de diámetro y 4 nm de longitud y se forman en las direcciones $[1\ 0\ 0]_{Al}$ [66, 69, 72, 73].

Según Shchegoleva [80], las zonas GPB tienen distintos tamaños y formas. Gerold y Haberkorn [32, 33] sugieren que las zonas GPB pueden tener una estructura del tipo CuAu I ($L1_0$) (ver figura 2.5) también considerada por Silcock [64]. Charai *et al.* [69] proponen que las zonas GPB son plaquetas delgadas (monocapas) totalmente coherentes con la matriz en los planos $\{0\ 0\ 1\}_{Al}$.

Al aplicar un filtro de Fourier en los patrones de difracción numéricos (FFT) obtenidos a partir de

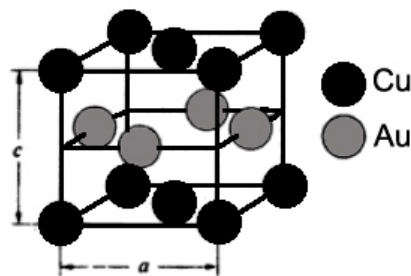


Figura 2.5: Estructura del tipo CuAu I ($L1_0$)

imágenes de microscopía de alta resolución, se observa la existencia de una frecuencia $(0\ 0\ 1)_{Al}$, la cual es provocada probablemente por un ordenamiento de átomos de Cu y Mg alternando en los planos $(0\ 0\ 2)_{Al}$ [69]. Los patrones de difracción de las zonas GPB se caracterizan por presentar una dispersión difusa a lo largo de los planos $\{0\ 0\ 1\}_{Al}$ [59].

En estudios recientes, Gouma *et al* [59] encontraron la presencia de proyecciones extras a través de la zona de dispersión difusa lo que sugeriría que las zonas posiblemente están en una etapa de disolución/transformación. Se cree que la mayoría de estas zonas pueden actuar como sitios de nucleación para la formación de precipitados de la fase S. También en el patrón de difracción obtenido en una aleación envejecida a 180°C durante 8h, encontraron puntos extras en las posiciones $(1\ 1\ 0)_{Al}$. Estos fueron atribuidos a un proceso de ordenamiento que se lleva a cabo en la matriz. Aplicando un filtrado a estas reflexiones, se encontraron pequeños dominios *ordenados* en la matriz. Se tiene la hipótesis de que la formación de zonas GPB involucra el ordenamiento de *aglomerados* de Mg y Cu en la matriz. Es posible que estas zonas ordenadas sean los precursores de la formación de zonas GPB .

Por otro lado, Charai *et al*[69] encontraron que la formación de zonas GPB ocurre a tiempos de envejecimiento cortos y en un intervalo de temperaturas de envejecimiento menores a 200°C. Esto también fue afirmado por Cho[79] quien encontró que la velocidad de crecimiento de estas zonas es máxima entre 70 y 120°C [72]. Sin embargo, Ringer menciona que las zonas GPB sólo son detectadas a tiempos muy grandes en el tratamiento de envejecimiento (≥ 100 h a 150°C).

En estudios de calorimetría (DSC), Jena *et al* [72] observaron la aparición de un pico exotérmico en el intervalo de 25-170°C, el cual es atribuido a la formación de zonas GPB. Menciona que las zonas GPB son formadas por sitios vacantes originados durante el enfriamiento rápido y difusión de solutos. La aparición de un pico endotérmico entre 140-240°C es atribuido a la disolución de las zonas GPB, el proceso de disolución es por difusión radial controlada de los cilindros. El área del pico de disolución es menor que el pico de precipitación de las zonas, lo cual indica que no todas las zonas GPB son disueltas entre 140-240°C, es decir, que algunas zonas GPB son estabilizadas [72]. En un estudio similar Zahra *et al* [82] atribuyen la aparición de un pico exotérmico (50-150°C) y un endotérmico (150-280°C) a la formación y disolución de las zonas GPB. Las zonas GPB aparecen por el mecanismo de nucleación y crecimiento y presentan un fenómeno de *reversión*⁴[69, 73, 82].

Fase S''

Para explicar la aparición en difracción de rayos X de una dispersión angular asociada a la fase S, Bagaryatsky [60, 61] introdujo la posibilidad de un estado S'', sin embargo, la existencia de esta fase es aún discutida. Cuisiat [88] propone que la fase S'' tiene tres variantes de orientación, se presenta en forma de agujas dirigidas sobre las direcciones $[1\ 0\ 0]_{Al}$, estas orientaciones son compatibles con las propuestas por Bagaryastky[60, 61]. En el modelo de Cuisiat se supone una coherencia completa

⁴Consideremos el diagrama de fases metaestables del sistema Al-Cu de la figura 1.7, si la aleación es envejecida a una temperatura superior a la línea de *solvus* de θ'' pero inferior a la línea de *solvus* de θ' , entonces el primer precipitado que aparecerá será θ' , nucleando de manera heterogénea en las dislocaciones. Si el envejecimiento es llevado a cabo a una temperatura superior a la línea de *solvus* de θ' el único precipitado posible es θ el cual nuclea y crece en los límites de grano. Además, si una aleación que contiene zonas GP es llevado a una temperatura superior a la línea de *solvus* de las zonas GP entonces las zonas se disolverán. Esto se conoce como *reversión*. [3]

con la matriz sin distorsión angular, contrario a lo que supone Bagaryastky[60, 61]. El patrón de difracción electrónica de la fase S'' da lugar a proyecciones dispuestas en forma de cruz alrededor de las posiciones $(1\ 1\ 0)_{Al}$ como se muestra en la figura 2.6.

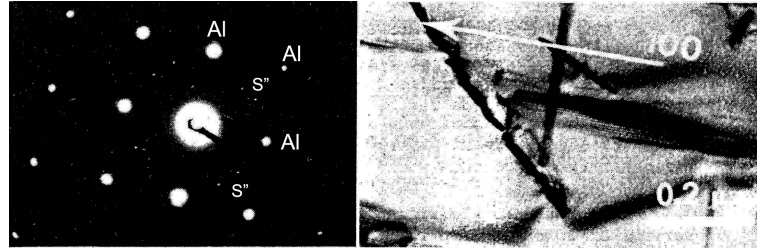


Figura 2.6: Patrón de difracción electrónica e imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión de la fase S'' observada por Cuisiat. Imágenes extraídas de referencia [88].

Para explicar estas proyecciones Cuisiat propone una estructura formada por antifases periódicas y afirma que la existencia de puntos difusos en el patrón de difracción electrónico en las muestra con zonas GPB corresponde a un primer estado de las fase S'' [88].

Charai *et al*[69] suponen que la fase S'' tiene forma elongada en donde la dirección más larga es

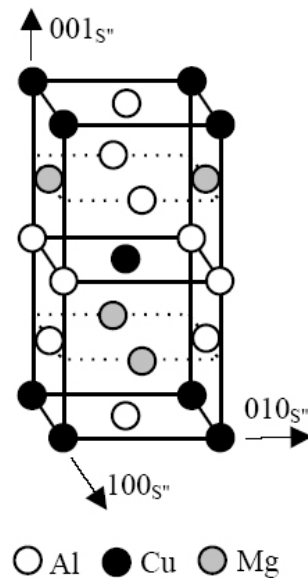


Figura 2.7: Estructura de la fase S'' propuesta por Cuisiat [88].

paralela a la dirección $[1\ 0\ 0]_{Al}$. Proponen que la fase S'' tiene celda unitaria monoclinica con un ángulo $\beta = 91.7 \pm 0.5^\circ$. Los patrones de difracción obtenidos exhiben un maclaje de S'' en los planos paralelos a $(0\ 2\ 0)_{Al}$. Considerando que la fase es semi-coherente proponen que los parámetros de la red son $a_{S''} = 0.320 \pm 0.008nm$, $b_{S''} = a_{Al}$ y $c_{S''} = 0.254 \pm 0.003nm$. Los resultados obtenidos excluyen la posibilidad de que la fase S'' sea una variante de la fase S como lo sugiere Ringer[63]. Se plantea la hipótesis de que dicha fase se forma por la aglomeración de las monocapas de las zonas GPB. Esto se

afirma debido a que los espectros obtenidos en las zonas GPB y los obtenidos en la fase S'' tienen la misma posición con respecto a los espectros del Al. Ratchev *et al*[73–75] observaron la aparición de pequeñas zonas *desordenadas* en las hélices y anillos de dislocaciones las cuales fueron identificadas como la fase S'' . Shih[81] menciona que la fase S'' es tan sólo una versión parcialmente ordenada de las zonas GPB.

Recientemente Kovarik *et al* [76–78] empleando simulación *ab initio* de la fase S'' embebida en la matriz de Al, propone que el patrón de difracción electrónico asociado a la presencia fase S'' puede ser explicado como una variante de orientación de la fase de equilibrio S. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución pueden ser explicadas como un efecto de Moiré y de doble difracción entre la red del Al y la de la fase S cuando son vista en los ejes de zona $[1\ 0\ 0]_{Al}$ y $[0\ 2\ 1]_S$. En estudios de DSC, Zahra *et al* interpretan una desviación en la curvas entre 220-250°C dentro del pico de disolución de las zonas GPB, como el pico de la formación de la fase S'' , es decir, esta desviación es atribuida a la transformación zonas $GPB \rightarrow S''$ [69, 82]. Jena *et al* atribuye esta desviación a la disolución de las zonas GPB (140-240°C). Sin embargo, observa un pico entre 200 y 275°C el cual identifica como el pico de disolución de complejos zonas GPB-dislocaciones. Estos complejos pueden ser relacionados con la fase S'' [72]. Este pico, observado por Jena *et al*, es identificado por Zahra *et al* como el pico de disolución de las zonas GPB (150-280°C) [69].

Dado lo anterior, resulta claro la existencia de la fase S'' es aun controversial, este estudio busca dar elementos para aclarar esta situación.

Fase S' y $S(Al_2CuMg)$

Es aceptado por algunos autores que la fase S' es tan sólo una versión ligeramente distorsionada de la fase estable $S(Al_2CuMg)$ [72–74]. En la fase S' se presenta un contraste oscuro en microscopía debido a su semi-coherencia, mientras que la fase S no presenta contraste debidas a la distorsión[69]. Perlitz y Westgren [70] determinaron empleando difracción de rayos X que la fase estable S tiene una estructura cristalina ortorrómbica, con un grupo espacial Cmc m (No. 63), y parámetros de red $a_S = 0.430 \pm 0.001nm$, $b_S = 0.930 \pm 0.013nm$ y $c_S = 0.780 \pm 0.01nm$, el modelo se muestra en la figura 2.8. En estudios recientes empleando microscopía electrónica de alta resolución Kilaas *et al*[68] proponen un modelo idéntico al modelo propuesto por Perlitz y Westgren con la única diferencia de que los átomos de Cu y Mg están intercambiados. Este intercambio lleva a un cambio en las coordenadas atómicas y consecuentemente un cambio en la longitud de los enlaces. Se han observado dos morfologías de la fase S, el tipo I y tipo II. Los dos tipos tienen forma de listones con eje longitudinal a lo largo de $[1\ 0\ 0]_{Al}$ y manteniendo sus planos hábito $\{0\ 2\ 1\}_{Al}$. El tipo I tiene una relación de orientación observada por Bagaryastky [60, 61] dada por [67, 73]:

$$\begin{aligned} & [1\ 0\ 0]_S // [1\ 0\ 0]_{Al} \text{ (Eje del listón)} \\ & (0\ 0\ 1)_S // (0\ 2\ 1)_{Al} \text{ (Plano hábito)} \quad [0\ 1\ 0]_S // [0\ 1\ \bar{2}]_{Al} \end{aligned}$$

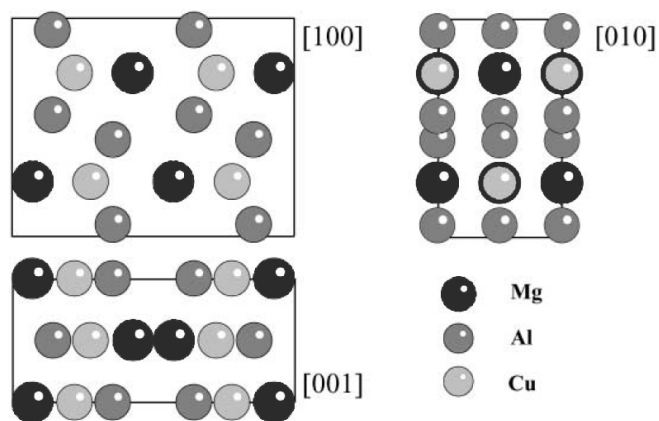


Figura 2.8: Diagrama esquemático de la estructura cristalina de la fase S propuesta por Perlitz y Westgren[70]. Se muestran las 3 orientaciones principales $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ y $[0\ 0\ 1]$.

Los precipitados tipo I no son equiaxiales en la sección transversal, pero tienden a ser alargados en el plano $(0\ 0\ 1)_S$ (plano hábito) y permanecen atómicamente planos en este plano.

El precipitado tipo II sigue una relación de orientación diferente, tiene el mismo plano hábito $(0\ 2\ 1)_{Al}$ pero se distingue del tipo I porque su plano hábito conjugado es seccionado, paralelo a $(0\ 4\ 3)_S$ y no a $(0\ 0\ 1)_S$. Este cambio en el plano hábito está acompañado por una pequeña pero sistemática diferencia de 5° en la relación de orientación[67]. La forma de listón de la fase S está gobernada por el grado de emparejamiento de la red cristalina. Las dimensiones del precipitado tienden a ser inversas a la magnitud de las deformaciones de transformación. Por lo tanto, los precipitados están alargados en **a**, el eje principal con la menor distorsión. La fase S puede ser entendida como un error de apilamiento irregular de los planos $\{0\ 2\ 1\}_{Al}$ con una repetición periódica de 8 planos, teniendo un espaciamiento espacial promedio que es sólo 2.69% más largo que el correspondiente a los planos del Al. Estos planos tienen un arreglo atómico idéntico al de los planos $(0\ 0\ 1)_S$ [67]. Weatherly y Nicholson [83], y más tarde Khireddine[84] y Gupta[85], mencionaron que las relaciones de orientación de precipitados del tipo I en una matriz cúbica tienen 12 variantes posibles. Y existen 12 variantes adicionales posibles para precipitados tipo II aunque los dos tipos de precipitados sean paralelos a los planos hábito $\{0\ 1\ 2\}_{Al}$. Por lo tanto, existirían 24 orientaciones cristalográficas distintas para la fase S, 12 por cada una de las 2 relaciones de orientación. En la figura 2.9 se muestran las variantes de correspondientes a cada los precipitados de tipo I y tipo II [67].

Se han observado dos mecanismos de nucleación de la fase S, el primer mecanismo se entiende como una aglomeración de Cu y Mg en anillos y hélices de sitios vacantes. Estas regiones (ricas en Mg) son del orden de 2 a 4 nm. El segundo mecanismo involucra la nucleación heterogénea de la fase S en los límites de grano y límites de subgrano[66]. Los precipitados de la fase S frecuentemente nuclean de manera heterogénea en los anillos de dislocaciones [86], cambiando únicamente en espesor y desviación relativa una con respecto de otra. Esta desviación o relación de antifase resultaría en un *splitting* de los espectros de difracción en el difractograma de la fase S, estas reflexiones son típicas de estructuras con dominios de antifase [67]. La nucleación heterogénea rápida de la fase S a lo largo de las dislocaciones

Figura 2.9: Figura esquemática de las diferentes variantes de la fase S en el eje de zona [1 0 0].

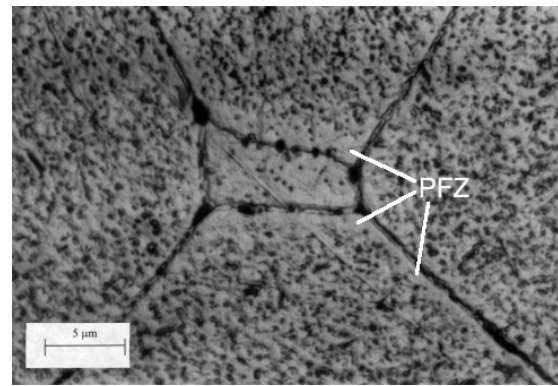
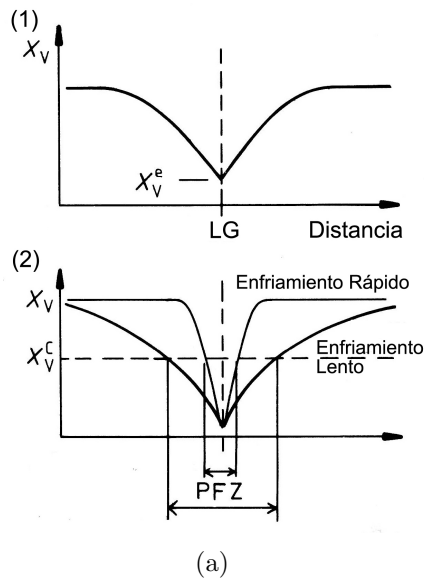
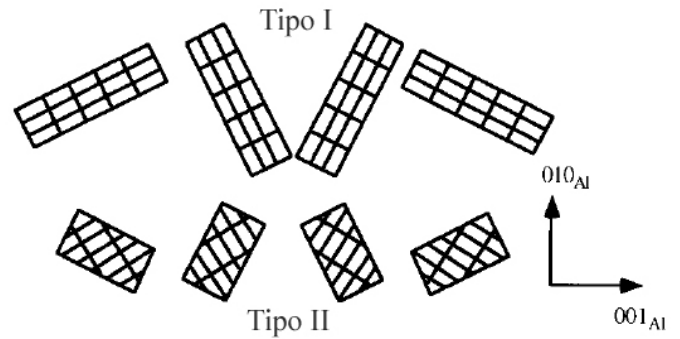


Figura 2.10: (a1) Perfil de concentración de sitios vacantes en un límite de grano. (a2) Dependencia del ancho de la PFZ con la concentración crítica de sitios vacantes (X_v^c) y la velocidad de enfriamiento. (b) PFZ en una aleación Al - 4%Cu [3].

sugiere que los solutos difunden a las dislocaciones durante las primeras etapas de envejecimiento. La presencia de zonas libres de precipitados (PFZ) cerca de las dislocaciones indicarían en este esquema que existe una disminución de solutos en sus vecindades[87]. Debido a que los sitios vacantes tienen una alta difusividad es difícil evitar la pérdida de estos en los límites de grano e interfases. Lo cual tiene un importante efecto en la distribución de los precipitados que se forman en la vecindades de los límites de grano durante el envejecimiento. Cerca de los límites de grano la concentración de sitios vacantes tendrá el valor de equilibrio de la temperatura de envejecimiento, mientras que lejos de los límites de grano tendrá el valor de la temperatura de solución en estado sólido. Esto ocasiona la formación de zonas libres de precipitados (PFZ). El tamaño de la PFZ está determinado por concentración de sitios vacantes[3]. La fase S' no dependería del contenido de sitios vacantes originados durante el

enfriamiento rápido, debido a que esta fase precipita en las dislocaciones [75]. Se cree que los planos de la red sufren desplazamientos a través del precipitado, excepto en los planos $(0\ 2\ 0)_{Al}$ los cuales permanecerían perfectamente sin distorsión a través de la partícula. Esto se especula a partir del empleo de patrones de Moiré digitales. La interpretación de los análisis de Moiré de las estructuras de interfases de dislocación señala que la nucleación de precipitados de la fase S está asociada con desplazamientos en el plano $(0\ 2\ 0)$ y forma un ángulo agudo con el plano hábito $(0\ 2\ 1)$ [67].

Se sugiere que el mecanismo de crecimiento de los precipitados S' es por migración de límites. Los límites crecerían sobre las direcciones $(1\ 0\ 2)$. La similitud entre los nuevos límites y las áreas inmediatamente enfrente de otros límites bien desarrollados parecen indicar que la nucleación de nuevas etapas o el avance de las etapas maduras involucra un cierto desorden de átomos de Cu y Mg. Por lo tanto, es posible que la etapa final en el avance de los límites es la correcta colocación del soluto en la posición apropiada en S' y no la difusión hacia la partícula [66].

Según Jena *et al* la precipitación de la fase S' ocurre entre 253 y 367°C, el crecimiento de los precipitados sucedería por crecimiento radial con difusión controlada, la disolución de esta fase ocurre entre 380.36 y 398.91°C [72]. De la misma manera Zahra *et al* sugiere que la forma asimétrica de los últimos picos (endotérmico y exotérmico), en los intervalos 270-350°C y 350-450°C, indican la presencia de las fases S' y S [69, 82]. La asimetría de estos picos es el resultado del traslape de dos picos (precipitación y disolución de las fases S' y S, respectivamente)[69].

2.4. Mecanismos de endurecimiento en aleaciones Al-Cu-Mg

El endurecimiento ocurre en dos distintas etapas separadas por una etapa en la cual la dureza puede permanecer constante por muchas horas, como se observa en la figura 2.11. La primera etapa de endurecimiento ocurre rápidamente, al menos 60% del endurecimiento total durante el envejecimiento ocurre durante esta primera etapa[62, 73]. El tiempo que permanece la dureza constante es de 5 min a 100h [63, 87].

Ringer propone un mecanismo llamado *cluster hardening*, en el cual el endurecimiento rápido está asociado con la formación de aglomerados mientras que las zonas GPB se forman considerablemente después y contribuyen a la segunda etapa de endurecimiento[62, 63, 73]. Al aplicar deformación plástica se observó un endurecimiento adicional en la primera etapa, lo cual sugiere que la fuente de endurecimiento puede estar asociada con la interacción soluto-dislocación. Si los átomos solutos son segregados en las dislocaciones, y existe una fuerte interacción entre las dislocaciones y los átomos segregados, entonces las dislocaciones son bloqueadas y el endurecimiento puede preceder a la precipitación heterogénea. Como se explicó en la sección 2.2.1, los átomos de Mg tienden a difundir hacia las dislocaciones provocando un envejecimiento por deformación dinámica (*Dynamic Strain Ageing*) [66].

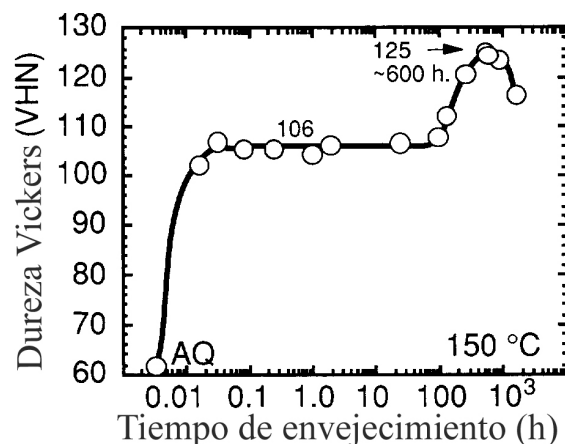


Figura 2.11: Curva Dureza Vickers vs Tiempo de envejecimiento para una aleación Al-1.1% Cu-1.7% Mg (%at.) envejecida a una temperatura de 150°C. (Imagen extraída de referencia [62]).

Charai *et al* menciona que después de un tratamiento térmico apropiado, los aglomerados inducen un efecto de endurecimiento inicial en el cual el tamaño de los átomos de Mg es el factor crucial. En las primeras etapas de envejecimiento (superior a 1h) principalmente el contenido de Mg controla el incremento en el módulo de resistencia. Por lo tanto, a tiempos de envejecimiento mayores, la influencia del contenido de Cu es dominante [69]. El endurecimiento rápido se debe a la precipitación de zonas GPB,[66] mientras que la segunda etapa de endurecimiento observada por Ringer es resultado de la formación de la fase S'' y S' [82].

Ratchev *et al*, basándose en experimentos de redisolución, atribuyen que el endurecimiento en las primeras etapas de envejecimiento es provocado por dos tipos de precipitados: aglomerados Cu/Mg y la fase S''. La contribución de los aglomerados se apegan al mecanismo *cluster hardening* propuesto por Ringer, mientras que la contribución de la fase S'' puede ser relacionado con la precipitación de esta fase en las hélices y anillos de dislocaciones, provocando que el movimiento de las dislocaciones sea bloqueado[73, 87, 89]. Gouma[59] menciona que probablemente el proceso de ordenamiento asociado con la formación de zonas GPB es el responsable del incremento en la dureza observado. La disolución de las zonas GPB pueden contribuir al reblandecimiento del material.

En resultados recientes, Reich *et al*[87] y más tarde Nagai *et al*[89], basándose en resultados obtenidos por 3DAP (three-dimensional atom-probe) y microscopía Electrónica de transmisión, afirman que ni la precipitación ni la formación de aglomerados son el origen del rápido incremento inicial de la dureza. Las zonas GPB se forman en la segunda etapa de endurecimiento y la precipitación heterogénea de la fase S y la formación de aglomerados de Cu-Mg ocurren durante la región en donde la dureza permanece constante después del endurecimiento rápido. Sugieren que los átomos de Cu y Mg son atrapados en las dislocaciones, y la interacción dislocaciones-solutos es posiblemente el origen del endurecimiento rápido[89].

En la condición de sobre-envejecimiento, los precipitados S estarían formados dentro de los granos. Estos precipitados incoherentes pueden inducir un gran número de defectos para liberar la energía de deformación provocada por la coherencia [89].

2.5. Fase T

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones Al-Mg-Cu se encuentran en una región ternaria, hasta ahora se han descrito las fase metastables presentes en la secuencia de precipitación de las aleaciones Al-Cu-Mg en donde se involucra la aparición de la fase S (Al_2CuMg) y sus fases metaestables. La fase T tiene una composición Al_6CuMg_4 y una estructura cúbica centrada en el cuerpo (Grupo Espacial Im3, 162 Átomos/Celda Unitaria) con parámetro de red $a = 1.428nm$ [38].

Técnicas de Caracterización

En este capítulo se describirán las principales técnicas empleadas para la caracterización de las aleaciones. Se hará una descripción de la Difracción de Rayos X, la funciones de modelado de los picos de difracción. Se explicará el método Rietveld y los métodos para la medición de microdeformaciones y la obtención de esfuerzos residuales empleando difracción de rayos X. Se describirán la manera en que se obtuvieron las energías de activación de las fases precipitadas. Finalmente, se describirá brevemente la Microscopía Electrónica de Alta Resolución y el método empleado para la simulación de la imágenes de microscopía.

3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

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

Una manera sencilla de entender la difracción de rayos X en un difractor con la configuración Bragg-Brentano es la siguiente, si se envían rayos X de una longitud de onda dada (1.5406 Å para el cátodo de Cu) hacia un material colocado como lo muestra la figura 3.1, y se coloca un detector en un ángulo igual al ángulo de incidencia, entonces se producirá el efecto de difracción cada vez que se cumpla la ley de Bragg. Según esta ley si el haz de rayos X incide con un ángulo arbitrario contra un conjunto de planos cristalinos, generalmente no habrá un haz reflejado, debido a que los rayos difractados por los planos del cristal deben viajar diferentes distancias y tenderán a estar fuera de fase y cancelarse entre sí. Sin embargo, a un ángulo específico conocido como ángulo de Bragg, los rayos difractados estarán en fase debido a que la distancia que recorren será un número entero de las longitudes de onda.

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

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

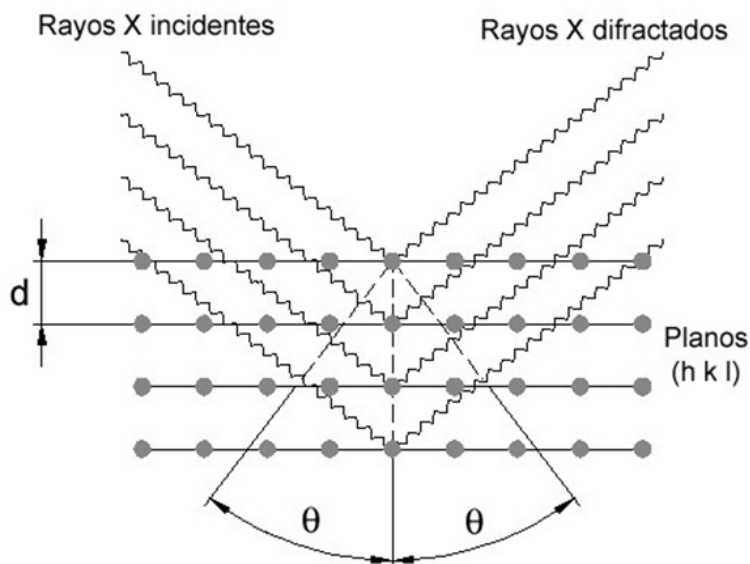


Figura 3.1: Esquema en donde se muestra la relación entre el ángulo de Bragg y la distancia entre planos atómicos (Ley de Bragg)

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar del cristal, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

Los rayos difractados son recibidos por el detector y son transformados en pulsos eléctricos los cuales se registran análogamente; con los datos obtenidos y con la ayuda de una computadora se obtienen gráficas de intensidad relativa en función del ángulo 2θ [90].

Los factores que afectan la intensidad relativa de los haces difractados en el caso de un haz incidente monocromático son [91]:

1. **Factor de Polarización.** Este factor proviene de la ecuación de Thompson la cual describe la intensidad absoluta del haz dispersado en función de la intensidad absoluta del haz incidente. Este nombre es incorrecto debido a que este factor es introducido a la ecuación precisamente porque el haz incidente no es polarizado. El factor de polarización es igual a:

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3.2)$$

2. **Factor de Estructura.** El factor de estructura es la onda resultante de la dispersión de todos los átomos de una celda unitaria. Este factor es sensible al arreglo de los átomos en la red

cristalina. Está determinado por:

$$F = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)) \quad (3.3)$$

Donde N es el número de átomos en la celda unitaria; x_n, y_n, z_n son las coordenadas de los átomos en la celda unitaria; h, k, l son los índices de Miller y f_n es el factor de dispersión atómica del átomo n .

3. Factor de Multiplicidad.

Este factor indica la proporción relativa de los planos que contribuyen a la misma reflexión. También se puede definir como el número de planos (hkl) de la misma familia que tienen la misma distancia interplanar.

4. **Factor de Lorentz.** Este factor reagrupa muchos efectos que dependen del ángulo θ y que tienen influencia sobre la intensidad integral del pico de difracción. La intensidad integral corresponde a la energía total difractada por el cristal. El factor de polarización de Lorentz está determinado por:

$$L.P. = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.4)$$

5. **Factor de Absorción.** El haz incidente y reflejado son parcialmente absorbidos al pasar a través del cristal. Consecuentemente, la intensidad de la reflexión disminuye. El efecto de la absorción no depende únicamente del coeficiente de absorción del cristal también de la sección transversal y en el caso de polvos, de la densidad de empaquetamiento de las partículas. Conforme el ángulo θ se incrementa, el volumen de la muestra que contribuye a la reflexión también se incrementa. Por lo tanto, el factor de absorción disminuye con un incremento en el ángulo de Bragg [92].
6. **Factor de Temperatura.** Los efectos de los incrementos en la temperatura son: Expansión de la red cristalina, decremento en la intensidad de los picos de difracción y crecimiento en la intensidad del ruido de fondo. Para caracterizar el decremento en la intensidad de los picos de difracción se introduce un factor $\exp(-2M)$ en el cual se toma en cuenta la vibración térmica de los átomos. Este factor es función de la temperatura y del ángulo θ .

Así como existen factores que afectan en la intensidad de los picos de difracción también existen factores que influyen en el ancho y morfología de los picos de difracción. Un patrón de difracción de polvos ideal consiste en picos simétricos y delgados (como funciones delta) posicionados según la

celda unitaria. Sin embargo, cuando la red cristalina es imperfecta los picos de difracción de rayos X se ensanchan. De acuerdo con la teoría de dispersión cinemática este ensanchamiento se presenta cuando los cristalitos son pequeños ($\sim 1\mu m$), así como, cuando los defectos en la red cristalina son abundantes. Es decir, que el ensanchamiento de los picos está influenciado principalmente por un factor de tamaño y un factor de deformación[93, 94].

Las fuentes comunes de deformación son: dislocaciones, errores de apilamiento, maclas, microesfuerzos, esfuerzos internos de largo alcance, límites de grano, límites de subgrano, esfuerzos internos, deformaciones por coherencia, heterogeneidades químicas, defectos puntuales, precipitados e inclusiones. La influencia que tienen estos elementos de la microestructura sobre el perfil del pico de difracción (aberraciones) se muestra en la tabla 3.1[93, 94].

Fuente de deformación	Aberración de los picos				
	Variación en la posición	Ensanchamiento	Asimetría	Ensanchamiento anisotrópico	Forma
Dislocaciones		X	X	X	X
Error de apilamiento	X	X	X	X	X
Maclas	X	X	X	X	X
Microesfuerzos		X			
Esfuerzos internos de largo alcance	X		X		
Límites de grano	X	X			
Límites de subgrano	X	X			
Esfuerzos internos	X				
Deformaciones por coherencia	X	X	X		
Heterogeneidades químicas	X	X	X		
Defectos puntuales					X
Precipitados e inclusiones			X		X
Tamaño de cristalito		X		X	X

Tabla 3.1: *Correlación entre aberraciones en los picos de difracción y defectos cristalinos[93].*

Como se puede observar en la tabla 3.1, las aberraciones del perfil del pico de difracción puede clasificarse de la manera siguiente[93]:

- *Variación en la posición del pico.* Está relacionado con los diferentes tipos de esfuerzos internos y defectos planares, especialmente errores de apilamientos y maclas.
- *Ensanchamiento.* Está relacionado con el tamaño de cristalito y microesfuerzos. Por lo tanto,

gradientes de esfuerzos y/o heterogeneidades químicas pueden causar también el ensanchamiento.

- *Asimetría.* Puede ser ocasionado por esfuerzos internos de largo alcance, defectos planares o heterogeneidades químicas.
- *Ensanchamiento anisotrópico.* Es ocasionado por la forma anisotrópica del cristalito y deformaciones anisotrópicas.
- *Forma.* Se refiere al modo en que la intensidad decae en el ruido de fondo.

El perfil intrínseco de una reflexión particular debido al efecto del tamaño de cristalito tiene un ancho de pico integral, β_S . El tamaño aparente de los cristalitos (D_V) en la dirección normal a los planos de dispersión se conoce como fórmula de Scherrer y está determinado por[103]:

$$D_V = \frac{\lambda}{\beta_S \cos \theta} = \frac{1}{\beta_S^*} \quad (3.5)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X.

La relación entre el tamaño aparente con las dimensiones físicas de los dominios cristalinos no es directa. Normalmente, se asume una forma particular promedio de los cristalitos con el fin de relacionar el tamaño aparente obtenido para las distintas reflexiones de Bragg con dimensiones características. El tamaño aparente tiene su interpretación física en la distribución normalizada columna-longitud. Todas las fracciones de todos los cristales o cristalitos los cuales tienen el mismo espesor paralelo al vector de difracción corresponden a una *columna* con una *longitud* particular. Cada longitud de la columna va a tener un peso proporcional a la fracción volumétrica del material encontrado en la columna particular. El ensanchamiento en el pico de difracción debido al tamaño es la suma ponderada de los picos individuales correspondientes a las columnas individuales. El significado directo del ensanchamiento de los picos debido al tamaño está entonces relacionado con la distribución ponderada columna-longitud en la muestra. Es decir, depende del tamaño, forma y distribución de tamaños de los cristalitos.

El perfil intrínseco de una reflexión particular debido a las microdeformaciones tienen un ancho de pico integral β_D . La microdeformación aparente (η) está determinada por la ecuación de Stokes-Wilson[104]:

$$\eta = \beta_D \cot \theta \quad (3.6)$$

Mientras que la microdeformación máxima promedio (ε) se deriva de la microdeformación aparente como:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\eta}{4} = \frac{1}{2} \beta_D^* s \quad (3.7)$$

donde

$$\beta_D^* = \frac{\beta_D \cos \theta}{\lambda} \quad (3.8)$$

mientras que s es la distancia interplanar en el espacio recíproco y está determinado a través de la ley de Bragg por:

$$s = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.9)$$

Consideraciones teóricas y experimentales han mostrado que el ensanchamiento debido a las microdeformaciones puede ser aproximado mediante una función Gaussiana, mientras que el ensanchamiento debido al tamaño de los cristalitos puede ser aproximado mediante una función Lorentziana[105]. Como se mencionó con anterioridad, los espectros de difracción de Rayos X además de proporcionar información de la estructura cristalina, también proporcionan información del tamaño de cristalito y de los elementos microestructurales, los cuales provocan aberraciones en los picos de difracción. La manera en que puede extraerse esta información es mediante el modelado de los picos de difracción.

3.2. Función de modelado de perfil

El perfil de los picos de difracción puede ser modelado por medio de funciones matemáticas que se describen por medio de su posición ($2\theta_K$), una intensidad I_O y el ancho de la función representado por el ancho de pico medio (H). Las funciones más empleadas por medio de las cuales se puede describir el perfil del pico son [102]:

1. Gauss

$$G(x) = a_G \exp(-b_G x^2) \quad (3.10a)$$

donde

$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2} \quad (3.10b)$$

El ancho de pico integral (β_G) está determinado por:

$$\beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (3.10c)$$

2. Lorentz

$$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2} \quad (3.11a)$$

donde

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad b_L = \frac{4}{H^2} \quad (3.11b)$$

El ancho de pico integral (β_L) está determinado por:

$$\beta_L = \frac{1}{a_L} = \frac{\pi H}{2} \quad (3.11c)$$

Sin embargo, una de las funciones que mejor describe el perfil de los picos es la función Voigt, la cual es una convolución de una función gaussiana $G(x)$ y una función Lorentziana $L(x)$ y está definida por [95]:

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(x-u)G(u)du \quad (3.12)$$

Dicha función puede escribirse en términos de los anchos integrales de las componentes gaussiana (β_G) y Lorentziana (β_L) como [95, 102]:

$$V(x) = V(x, H_L, H_G) = V(x, \beta_L, \beta_G) = \frac{1}{\beta_G} RE \left[erf \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G} |x| + i \frac{\beta_L}{\beta_G \sqrt{\pi}} \right) \right] \quad (3.13)$$

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (3.14)$$

Debido a que matemáticamente es difícil trabajar con funciones Voigt, la mayoría de los programas de refinamiento aproximan dicha función por medio de la función pseudo-Voigt, la cual es una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana con el mismo ancho de pico medio (H) descrita por [102]:

$$pV(x) = pV(x, \eta, H) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (3.15)$$

El ancho integral de la función pseudo-Voigt normalizada está determinado por:

$$\beta_{pV} = \frac{\pi H/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \quad (3.16)$$

Numéricamente es más fácil calcular la función pseudo-Voigt empleando la función de Thompson-Cox-Hastings, la cual es una función que relaciona los anchos de pico medio de la función Gaussiana (H_G) y Lorentziana (H_L) con los parámetros (η, H) de la función pseudo-Voigt [96]

$$H = \sqrt[5]{H_G^5 + 2.69269H_G^4H_L + 2.42843H_G^3H_L^2 + 4.47163H_G^2H_L^3 + 0.07842H_GH_L^4 + H_L^5} \quad (3.17)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (3.18)$$

La variación de los anchos tanto Gaussiano como Lorentziano en función del ángulo de difracción está determinado por[97][102]:

$$H_G^2 = (U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{\cos^2 \theta} \quad (3.19)$$

donde

- $U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2$ es un término asociado a las microdeformaciones.
- I_G es un término asociado al efecto del tamaño de los cristalitos.

Los términos U e I_G son los parámetros a refinar, D_{ST}^2 es un término que modela las microdeformaciones anisotrópicas y ξ es un parámetro de mezclado empleado.

Para incluir el término contribuyente a las microdeformaciones provenientes del ensanchamiento Lorentziano se tiene [97, 102]:

$$H_L = (X + \xi D_{ST}) \tan \theta + \frac{Y + F(S_Z)}{\cos \theta} \quad (3.20)$$

donde

- $X + \xi D_{ST}$ es un término asociado a las microdeformaciones.
- $Y + F(S_Z)$ es un término asociado al efecto del tamaño de los cristalitos.

Los términos X y Y son los parámetros a refinar, mientras que $F(S_Z)$ es una función que modela el ensanchamiento anisotrópico debido al tamaño de la partícula.

Las ecuaciones 3.19 y 3.20 nos permiten ajustar las funciones de modelado del perfil con los picos en el espectro experimental mediante el ajuste de parámetros asociados a las microdeformaciones y al tamaño de los cristalitos. Este ajuste puede realizarse empleando un método conocido como *Método Rietveld*.

3.3. Método Rietveld

El método Rietveld [98, 99] comenzó a emplearse desde 1969, este método consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales, así como los parámetros que dependen de las condiciones experimentales, al perfil completo de un difractograma de rayos X obtenido por el método de polvos suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de Bragg que cumplen con las restricciones impuestas por el grupo espacial del material. Posteriormente, los parámetros escogidos se ajustan en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y del modelo estructural. Los factores que contribuyen a las intensidades de los picos de difracción son [100]:

- **Factores estructurales.** Entre los cuales se encuentran el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y factores de temperatura.
- **Factores instrumentales.** En los cuales se encuentra la intensidad del haz de rayos X, la eficiencia del difractómetro, la divergencia axial permitida y el ancho de la rejilla para los rayos dispersados.

- **Factores de la muestra.** Entre los cuales están la absorción, el tamaño de los cristallitos, el grado de cristalización, la orientación de los cristales y las microdeformaciones de la red.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método Rietveld es el residuo, S_y y esta definido por[100–102]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (3.21)$$

donde y_i^{obs} es la intensidad observada en el paso i -ésimo del difractograma, y_{cal} es la intensidad calculada en el paso i -ésimo, mientras que w_i se conoce como *factor de peso* y es inversamente proporcional a la varianza y está determinado por[100–102]:

$$w_i = \frac{1}{y_i^{obs}} \quad (3.22)$$

Las intensidades calculadas y^{cal} están determinadas por[100–102]:

$$y^{cal} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \quad (3.23)$$

donde s es el factor de escala y depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación y la eficiencia del detector, así como del arreglo óptico dispuesto en el equipo, K representa los índices de Miller (hkl) para una reflexión de Bragg, L_K contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad, ϕ es una función de perfil para la reflexión, $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_K$, O_K es una función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra, A es el factor de absorción, el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del difractómetro, y_{bi} es la intensidad del ruido de fondo en el punto i , mientras que F_K es el *factor de estructura* para la K -ésima reflexión de Bragg, el cual está determinado por[100–102]:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j \text{sen}^2\theta/\lambda^2) \quad (3.24)$$

donde $h k l$ son los índices de Miller para la K -ésima reflexión, $x_j y_j z_j$ son las coordenadas fraccionarias del j -ésimo átomo en el modelo, N_j se refiere a la ocupación de los átomos, f_j es el factor de forma atómico del j -ésimo átomo, B es el parámetro de temperatura isotrópico del j -ésimo átomo, θ es el ángulo de incidencia del haz de rayos X.

La minimización del residuo S_y se realiza por medio de un refinamiento por mínimos cuadrados. Los parámetros para el refinamiento por mínimos cuadrados son[100]:

1. **Parámetros estructurales.** Factor de temperatura isotrópico promedio, coordenadas fraccionarias $x_j y_j z_j$ del j -ésimo átomo, la ocupación n_j del j -ésimo átomo, factor de temperatura

isotrópico del del j -ésimo átomo.

2. **Parámetros del perfil.** Parámetros $U V W$ del ancho de pico medio (FWHM por su siglas en inglés), $2\theta_O$ posición '*cero*' del detector, parámetros de red.

3.3.1. Criterios de ajuste

Para estimar la calidad del ajuste se emplean varios criterios numéricos. Los mas empleados son[100–102]:

Factor de Perfil (R_p)

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{cal}|}{\sum_i y_i^{obs}} \quad (3.25)$$

Factor de Perfil Ponderado (R_{wp})

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{cal}|^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.26)$$

Donde y_i^{obs} es la intensidad observada en el difractograma, y_i^{cal} es la intensidad calculada (ver ecuación 3.24) y w_i es el *factor de peso* (ver ecuación 3.22).

Desde un punto de vista puramente matemático R_{wp} es el factor que mejor refleja la evolución del refinamiento debido a que en el numerador se encuentra la función residuo S_y (ecuación 3.21) que está siendo minimizada. Sin embargo, este factor está influenciado por la función elegida para ajustar el perfil[100, 101]. Por lo tanto otro factor que debe tomarse es la *bondad de ajuste*, χ^2 , la cual está definida por[100–102]:

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (3.27)$$

Donde R_{exp} se conoce como **Factor Esperado de Perfil Ponderado**. Este factor refleja la calidad de los datos colectados (estadística de conteo) y está determinado por[100–102]:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

Donde N es el número de datos y P es el número de parámetros. El cociente $\frac{R_{wp}}{R_{exp}}$ se conoce como *Indicador de bondad de ajuste*. Un valor de $\chi^2 \leq 1.3$ se considera como satisfactorio, aunque un valor pequeño de χ^2 puede deberse a un valor alto de R_{exp} debido a que el tiempo de adquisición de datos es insuficiente, o a un valor muy pequeño de R_{wp} , que sucede cuando se tiene un ruido de fondo muy grande[100, 101].

Otros factores que empleados para estimar la calidad del ajuste son[100–102]:

Factor cristalográfico (R_F)

$$R_F = \frac{\sum_h |F_h^{obs} - F_h^{cal}|}{\sum_h |F_h^{obs}|} \quad (3.29)$$

Donde F_h^{obs} y F_h^{cal} son los factores de estructura observados y calculados, respectivamente. Este factor está predispuesto por el modelo estructural pero da un indicativo de la confiabilidad de la estructura. Esta factor no se utiliza activamente en el refinamiento, pero disminuye mientras que el modelo estructural mejora durante el evolución del refinamiento[101].

Factor de intensidades de Bragg (R_B)

$$R_B = \frac{\sum_h |I_h^{obs} - I_h^{cal}|}{\sum_h |I_h^{obs}|} \quad (3.30)$$

Donde I_h^{obs} y I_h^{cal} son la intensidades de Bragg observados y calculadas, respectivamente. El valor de $I = mF^2$ siendo m la multiplicidad y F el Factor de estructura.

Los valores de los factores **R** obtenidos constituyen una guía en el momento de decidir si un ajuste es satisfactorio o no, pero en ningún caso deben sustituir el juicio crítico de una persona familiarizada con este tipo de ajustes[100].

Los criterios mas importantes para juzgar la calidad de un refinamiento empleando el método Rietveld son: (i) el ajuste del patrón calculado y los datos observados y (ii) el sentido químico del modelo estructural. El primero puede ser evaluado basándose en la perfil final obtenido (gráfica de perfil observado, perfil calculado y residuo), mientras que el segundo en un cuidadoso análisis de los parámetros atómicos finales[101].

3.4. Medición de microdeformaciones empleando Difracción de Rayos X

Como se mencionó en la sección 3.1 el ancho de los picos de difracción está influenciado por dos factores principalmente que son el tamaño de cristalito y la presencia de microdeformaciones. De tal manera que un apropiado análisis del perfil del pico de difracción puede proporcionarnos información tal como el tamaño promedio de cristalito o tamaño de dominios cristalinos coherentes, distribución de tamaños de cristalitos y a la naturaleza y extensión de las imperfecciones de la red. Una de las maneras en las que se puede separar la información proveniente del efecto de tamaño del cristalito y el efecto de la microdeformación es mediante el *método de anchos integrales*.

3.4.1. Método de Anchos Integrales

Como se mencionó con anterioridad, el método de anchos integrales nos permite separar los efectos del ensanchamiento del pico debido al tamaño de cristalito y las microdeformaciones. Este método depende de la suposición de la forma del ensanchamiento del perfil debido a cada efecto. Por lo tanto, la solución numérica depende también de dichas suposiciones y tienden a diferir entre ellas así como de otros métodos[106].

Las fórmulas para la separación de los efectos debidos a las microdeformaciones y debidos al tamaño de los cristalitos empleadas por este método son[106, 107]:

1. Lorentz-Lorentz (Curvas de Williamson-Hall)

$$\beta = \frac{1}{D_V} + 2\varepsilon s \quad (3.31)$$

2. Lorentz-Gauss (Aproximación parabólica)

$$\beta = \frac{1}{D_V} + \frac{4\varepsilon^2 s^2}{\beta} \quad (3.32)$$

3. Gauss-Gauss

$$\beta = \frac{1}{D_V^2} + 4\varepsilon^2 s^2 \quad (3.33)$$

donde β es el ancho de pico integral, D_V es el tamaño aparente de los cristalitos, ε es la microdeformación aparente y s es la distancia interplanar en el espacio recíproco. Basándose en la aproximación Lorentz-Lorentz, podemos elaborar un gráfico de $\beta_S^* = \beta \cos \theta / \lambda$ en función de s , estas gráficas son conocidas como *curvas de Williamson-Hall*[108]. En donde, por medio de la ordenada al origen se obtiene el tamaño aparente del cristalito (D_V), mientras que la pendiente proporciona información sobre la microdeformación de la red cristalina, ε . Las curvas de Williamson-Hall nos dan información cualitativa relacionada con la naturaleza de los dominios coherentes de difracción.

Este método se empleará para seguir, de manera cualitativa, la evolución de la precipitación[109] debido a las microdeformaciones que generan los precipitados en la matriz de Al.

3.4.2. Caracterización de Distorsiones de la Matriz

Como se ha mencionado anteriormente, los sistemas endurecibles por precipitación producen zonas de deformación en la matriz alrededor de los precipitados, debido a la coherencia entre estos con la matriz.

En sólidos cristalinos, las transformaciones de envejecimiento comienzan con regiones transformadas finitas (aglomerados, zonas o precipitados) lo cuales son entre uno o varios ordenes de magnitud más pequeños que el cristal original. En este caso, la matriz puede considerarse como continua. Para precipitados coherentes, las posiciones atómicas pueden ser consideradas como posiciones atómicas de la matriz que experimentaron una transformación simple de sus posiciones originales sin pérdida o ganancia de sitios. Por otra parte, las zonas de precipitación pueden ganar o perder sitios y tener una continuidad parcial o no tener continuidad con respecto a los planos cristalinos de la matriz (precipitados semi-coherentes e incoherentes). En los casos antes mencionados, la matriz que rodea a los precipitados se deforma o distorsiona dependiendo de los nuevos arreglos atómicos, de la diferencia en tamaños atómicos y de las relajaciones asociadas con la estructura de la interfase[110].

Estas zonas de deformación que crecen con el envejecimiento dan como resultado efectos de difracción especiales, entre los que están la partición de las intensidades integrales en picos de *Bragg*, *Dispersión Estática Difusa* y *Cuasilíneas*[111]. Esta teoría fue desarrollada por Houska[110] y está basada en los conceptos originalmente propuestos por Krivoglaz[112]. De acuerdo a esta teoría, las intensidades integrales relativas para cada pico de la matriz están dadas por[110, 111]:

$$\text{Bragg} \Rightarrow \exp(-2M) \quad (3.34a)$$

$$\text{Dispersión Estática Difusa} \Rightarrow 2M \exp(-2M) \quad (3.34b)$$

$$\text{Cuasilíneas} \Rightarrow 1 - \exp(-2M) - 2M \exp(-2M) \quad (3.34c)$$

Donde el factor $2M$ se conoce como *Factor de atenuación*. En la figura 3.2(a) se muestra pico de difracción por el método de polvos en donde se observa la contribución de cada uno de los coeficientes de partición. Mientras que en la figura 3.2(b) se muestra la variación de los coeficientes de partición en función del valor del *Factor de atenuación*, $2M$.

El segundo y tercer coeficiente son componentes de dispersión difusa que se manifiestan en reflexiones con forma de picos de Bragg. Los picos de *Dispersión Estática Difusa* incluyen la dispersión de Huang y la dispersión de Strokes-Wilson. Estos picos son muy cercanos a los picos de Bragg, sin embargo, la extensión de los pico de dispersión difusa estática puede extenderse de estos a varias distancias.

La difracción de las zonas de distorsión severa en la muestra da como resultados picos similares a los picos de Bragg (*Cuasilíneas*) demasiado agudos como para ser considerados como la difracción de una nueva fase. Conforme la zona de distorsión severa de la matriz se incrementa, las *Cuasilíneas* incrementan en intensidad. Los anchos de las *Cuasilíneas* son comparables a los picos medidos en una muestra metálica que ha sido trabajada en frío. Las *Cuasilíneas* pueden tener grandes corrimientos con respecto a las posiciones de Bragg.

Para determinar el efecto de los precipitados sobre la matriz de Al se elaboró un programa en el cual se ajustaron los patrones de difracción experimentales con funciones pseudo-Voigt y tomando en

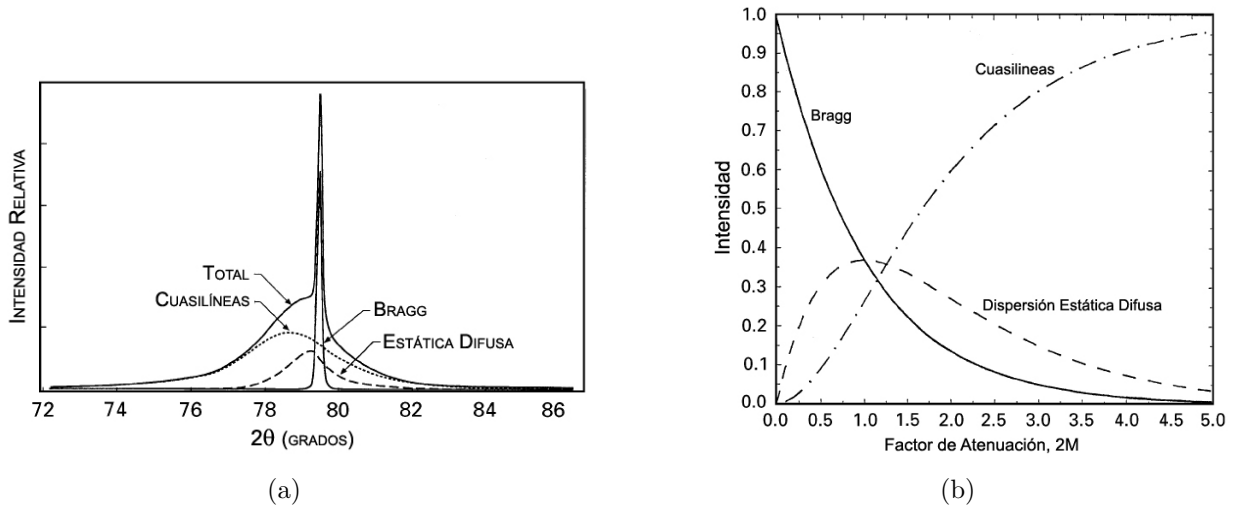


Figura 3.2: (a) Pico de difracción correspondiente al plano (200) resultante de una deformación de -20% actuando perpendicular a una zona elipsoidal en una matriz de Cu. Para estas condiciones el factor $2M = 2.4$ (b) Variación de los coeficientes de partición en función del Factor de atenuación, $2M$ (Imágenes extraídas de referencia [111]).

consideración los *coeficientes de partición* al ajustar el valor del *factor atenuación* $2M$. El programa para realizar el ajuste fué realizado en MATLAB, en el **Anexo 3** se muestra el programa empleado para realizar dicho ajuste.

3.5. Medición de esfuerzos residuales empleando Difracción de Rayos X

Si tenemos una barra de metal y ésta es deformada elásticamente al aplicar un esfuerzo, es decir, una fuerza aplicada por unidad de área en un sección transversal. Al remover la fuerza externa, el esfuerzo desaparecerá, y la barra de metal regresará a su dimensiones iniciales. Sin embargo, en ciertas operaciones al remover la fuerza externa los esfuerzos persisten, este tipo de esfuerzos reciben el nombre de *esfuerzos residuales*[91]. En el **Anexo 1** se presenta la clasificación de estos esfuerzos.

Consideremos el sistema de coordenadas mostrado en la figura 3.3. Los ejes S_i son los correspondiente a la superficie de la muestra, siendo los ejes S_1 y S_2 los que se encuentran contenidos en la superficie y el eje S_3 el eje normal a dicha superficie. Mientras que los ejes L_i se denomina sistema de coordenadas de laboratorio, en el cual el eje L_3 es el eje normal a los planos (hkl) en el cual la distancia interplanar debe ser medido. El ángulo formado por L_2 y S_2 se conoce como ángulo φ y se encuentra en el plano formado por S_1 y S_2 . El ángulo es ψ el ángulo formado por el eje S_3 y L_3 .

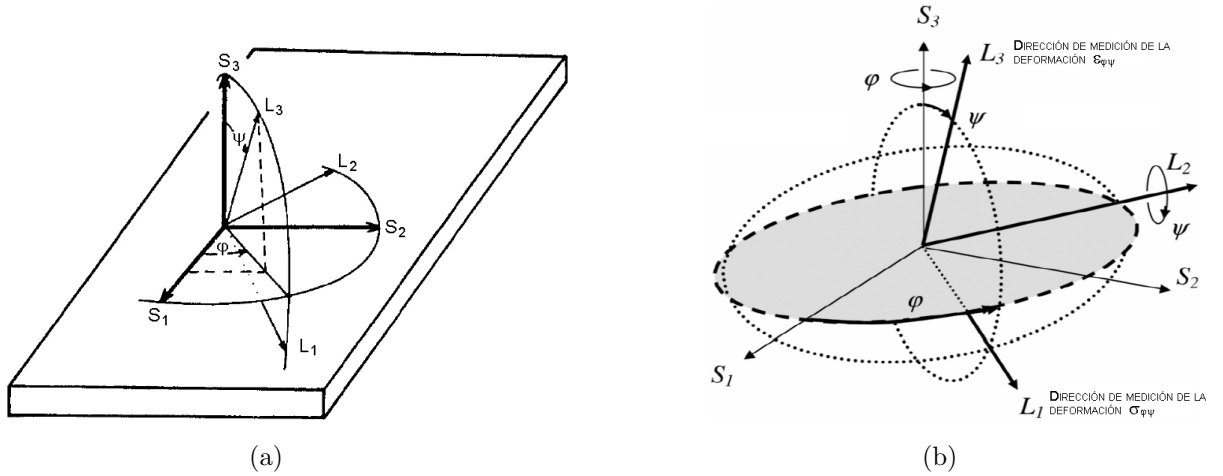


Figura 3.3: (a) y (b) Definición de los ángulos φ y ψ y la orientación del sistema de laboratorio L_i con respecto al sistema de la muestra S_i .

Cuando la distancia interplanar, d , se obtiene del pico de difracción originado por los planos (hkl), entonces la componente de la deformación en el eje L_3 puede ser obtenido empleando la fórmula[119]:

$$(\epsilon'_{33})_{\varphi\psi} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} \quad (3.35)$$

en donde d_0 corresponde a la distancia interplanar en un estado libre de esfuerzos.

La deformación en el sistema de coordenadas de la muestra puede ser obtenida aplicando el tensor de transformación

$$(\epsilon'_{33})_{\varphi\psi} = a_{3k}a_{3l}\epsilon_{kl} \quad (3.36)$$

donde a_{3k} y a_{3l} son los cosenos directores entre $L_3 - S_k$ y $L_3 - S_l$.

Sustituyendo los coeficientes de la matriz de transformación tenemos [118]:

$$\begin{aligned} (\epsilon'_{33})_{\varphi\psi} = & \epsilon_{11}\text{Cos}^2\varphi\text{sen}^2\psi + \epsilon_{12}\text{sen}2\varphi\text{sen}^2\psi + \epsilon_{22}\text{sen}^2\varphi\text{sen}^2\psi \\ & + \epsilon_{33}\text{cos}^2\psi + \epsilon_{13}\text{cos}\varphi\text{sen}2\psi + \epsilon_{23}\text{sen}\varphi\text{sen}\psi \end{aligned} \quad (3.37)$$

La ecuación 3.37 es la ecuación fundamental empleada en la medición de esfuerzos por difracción de rayos X.

3.5.1. Método de $\text{sen}^2\psi$

En este método, los esfuerzos y las deformaciones pueden ser relacionadas mediante la ley generalizada de Hooke [117]

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \frac{\nu}{E}\delta_{ij}\sigma_{kk} \quad (3.38)$$

La deformación medida $\varepsilon_{\varphi\psi}$ se puede expresar de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{11}\cos^2\varphi + \sigma_{12}\text{sen}2\varphi + \sigma_{22}\text{sen}^2\varphi - \sigma_{33})\text{sen}^2\psi + \frac{1+\nu}{E}\sigma_{33} \\ - \frac{1+\nu}{E}(\sigma_{13}\cos\varphi + \sigma_{23}\text{sen}\varphi)\text{sen}2\psi - \frac{\nu}{E}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \end{aligned} \quad (3.39)$$

Esta expresión se puede condensar de la manera siguiente

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = F_{ij}\sigma_{ij} \quad (3.40)$$

donde σ_{ij} son las componentes del tensor de esfuerzos con relación a la muestra. F_{ij} son los coeficientes conocidos como *constantes elásticas radiocristalográficas (CER)*. En el caso de un material isótropo, las CER pueden ser descritas en función de los ángulos φ y ψ y de las constantes elásticas, siendo [114, 119]

$$\frac{1}{2}S_2 = \frac{1+\nu}{E} \quad S_1 = -\frac{\nu}{E} \quad (3.41)$$

mientras que las CER están determinadas por:

$$\begin{aligned} F_{11} &= \frac{1}{2}S_2\cos^2\varphi\text{sen}^2\psi + S_1 & F_{12} &= \frac{1}{4}S_2\text{sen}2\varphi\text{sen}^2\psi \\ F_{22} &= \frac{1}{2}S_2\text{sen}^2\varphi\text{sen}^2\psi + S_1 & F_{23} &= \frac{1}{4}S_2\text{sen}\varphi\text{sen}2\psi \\ F_{33} &= \frac{1}{2}S_2\cos^2\psi + S_1 & F_{31} &= \frac{1}{4}S_2\cos\varphi\text{sen}2\psi \end{aligned} \quad (3.42)$$

La ecuación 3.40 facilita la implementación de una regresión lineal generalizada para calcular las componentes del tensor de esfuerzos a partir de la medición de una serie de valores $\varepsilon_{\varphi\psi}$ en distintas direcciones.

El principio en la determinación del esfuerzo en una dirección φ es el siguiente: Se obtiene la evolución de la deformación $\varepsilon_{\varphi\psi}$ en función de $\text{sen}^2\psi$, la pendiente es proporcional a σ_{φ} y la ordenada al origen es proporcional a la traza del tensor de esfuerzos.

Estas fórmulas son deducidas tomando como condición que el material es isótropo microscópicamente y que los esfuerzos son homogéneos en el material. Pero en la difracción asimétrica, las constantes de elasticidad ($\frac{1}{2}S_2$ y S_1) dependen del plano cristalino (hkl) sobre el cual se está realizando la medición. Las constantes elásticas radiocristalográficas ($\frac{1}{2}S_2$ y S_1) empleadas pueden ser calculadas modelando el comportamiento mecánico del agregado policristalino o bien siendo medidas. Las expresiones

empleadas son las siguientes[120][116]:

$$\frac{1}{2}S_2 = A_2 \left(\frac{1+v}{E} \right) \quad S_1 = - \left(\frac{v}{E} \right) + A_1 \left(\frac{1+v}{E} \right) \quad (3.43)$$

donde

$$A_1 = -(0.2 - \Gamma_{(hkl)})\Delta \quad A_2 = 1 - 3A_1 \quad (3.44)$$

Donde $\Gamma_{(hkl)}$ se conoce como *factor de orientación del plano (hkl)* y esta determinado por

$$\Gamma_{(hkl)} = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (3.45)$$

mientras que Δ está definido por

$$\Delta = \frac{5(A_{rx} - 1)}{2A_{rx} + 3} \quad (3.46)$$

A_{rx} es un coeficiente denominado *coeficiente de anisotropia radiocristalográfica* que expresa la anisotropia elástica del volumen que difracta.

En la teoría clásica los estados de esfuerzos en superficies libres la relación "d vs $sen^2\psi$ " es lineal, sin embargo, en un estado de esfuerzos residuales mas general la relación "d vs $sen^2\psi$ " no es lineal. Los términos σ_{13} y σ_{23} dependen de $sen2\psi$, esto resulta en diferentes relaciones de "d vs $sen^2\psi$ " para $\psi > 0$ y para $\psi < 0$, este efecto es conocido como partición de ψ (ψ *splitting*).

Para tratar este problema de no linealidad Dolle[116] propone un método en donde introduce dos términos, la deformación promedio, a_1 y la desviación, a_2 , de la deformación promedio, lo cuales está determinados por:

$$a_1 = \frac{(\varepsilon_{\varphi\psi+} + \varepsilon_{\varphi\psi-})}{2} = \frac{(d_{\varphi\psi+} + d_{\varphi\psi-})}{2d_0} - 1 = \varepsilon_{33} + [\varepsilon_{11}\cos^2\varphi + \varepsilon_{12}\sen2\varphi + \varepsilon_{22}\sen^2\varphi - \varepsilon_{33}]\sen^2\psi \quad (3.47)$$

$$a_2 = \frac{(\varepsilon_{\varphi\psi+} - \varepsilon_{\varphi\psi-})}{2} = \frac{(d_{\varphi\psi+} - d_{\varphi\psi-})}{2d_0} = (\varepsilon_{13}\cos\varphi + \varepsilon_{23}\sen\varphi)\sen |2\psi| \quad (3.48)$$

Por lo tanto, ε_{33} puede obtenerse por la intercepción de a_1 vs $sen^2\psi$, si d_0 es conocido. Las componentes del tensor ε_{11} , ε_{12} y ε_{22} pueden ser obtenidas de $(\partial a_1 / \partial sen^2\psi)$. Para $\varphi = 0^\circ$ se puede obtener $(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{33})$ mientras que para $\varphi = 90^\circ$ se obtiene $(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{33})$. La componente ε_{12} del tensor puede obtenerse para $\varphi = 45^\circ$. Las componentes ε_{13} y ε_{23} se obtienen para $(\partial a_1 / \partial Sen |2\psi|)$ cuando $\varphi = 0^\circ$ y $\varphi = 90^\circ$, respectivamente.

Una vez preparadas las superficies de la muestras empleando el método descrito en el **Anexo 2**, se analizaron en un difractorómetro Bruker AXS modelo B8 Advance equipado con monocromador de grafito y con radiación $K\alpha$ de cobre. Las condiciones empleadas fueron: Voltaje de 35kV y corriente de 30mA. Tamaño de paso 0.02° con un tiempo de 9seg por paso. Los datos obtenidos fueron adquiridos

y analizados empleando el programa Diffrac Plus versión 2000. Los datos obtenidos en formato ASCII fueron después procesados empleando el programa Origin Pro 7.0.

Las mediciones de esfuerzos residuales se realizaron en un difractor del tipo SetX equipados con detectores lineales con un radio de goniómetro de 180mm. Se obtuvo el pico correspondiente a los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$ modificando los valores del ángulo ψ y empleando tres valores distintos del ángulo φ (0° , 45° y 90°).

3.6. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría se refiere a los métodos de análisis térmico en los cuales se mide la evolución térmica de una muestra bajo un programa de temperatura controlado. La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) se refiere a la medición de la evolución térmica de una sustancia durante el calentamiento (o en algunos casos enfriamiento), las mediciones involucran la determinación del comportamiento relativo a la sustancia misma y una sustancia de referencia. El DSC es una técnica que se ha empleado para analizar reacciones sólido-sólido tales como la precipitación, disolución y recristalización, determinación de temperaturas de fusión y para estudios de solidificación[121].

En muchos casos, los datos obtenidos en la calorimetría se analizan únicamente de manera cualitativa, relacionando la presencia de efectos endotérmicos y exotérmicos con reacciones particulares sin obtener una descripción cuantitativa de estas reacciones. Una manera de realizar un análisis cuantitativo de las reacciones es por medio del modelado de las reacciones. El modelado de una reacción térmicamente activada es la derivación de la descripción completa del progreso de una reacción para cualquier tratamiento térmico (isotérmico, con calentamiento lineal o cualquier otro tratamiento no isotérmico)[121].

Una de los aspectos importantes en el análisis cuantitativo es que nos permite obtener las energías de activación de las reacciones. La importancia de la determinación de la energía de activación de la reacción radica en el hecho de que ésta puede ser relacionada con la energía de activación del proceso físico el cual determina la velocidad de reacción. Para experimentos con calentamiento lineal, Las energías de activación de la reacción pueden ser determinadas realizando experimentos a diferentes velocidades de calentamiento[121].

3.6.1. Determinación de la Energía de Activación

Los modelos para una reacción térmicamente activada toman como suposición que la rapidez de transformación durante la reacción es el producto de dos funciones, una que depende únicamente de la temperatura, T y otra que depende de la fracción transformada, α , es decir [122–125]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)k(T) \quad (3.49)$$

La función dependiente de la temperatura se asume que sigue una dependencia tipo Arrhenius:

$$k = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.50)$$

Donde E es la energía de activación de la reacción, R es la constante universal de los gases ($R = 8.3143 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$).

Los métodos para el análisis de las energías de activación confiables requieren la determinación de las temperaturas $T_f(\beta)$, donde una *etapa equivalente* de la reacción es obtenida a varias velocidades de reacción[126, 127]. De ahí el término de *métodos de isoconversión*. La *etapa equivalente* se define como la etapa a la cual una cantidad fija es tramada o a la cual fracción fija de la cantidad total es transformada[121].

Los métodos de isoconversión se basan en la aproximación de la integral de temperatura $p(y)$, uno de los métodos más empleados el Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)[128] donde, Al sustituir la ecuación 3.50 en la ecuación 3.49 e integrándola por separación de variables se obtiene[121]:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{k_o}{\beta} \int_0^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{k_o E}{\beta R} \int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (3.51)$$

donde $y = E/RT$, $y_f = E/RT_f$, siendo T_f la temperatura equivalente a un estado de transformación fijo, y β la velocidad de calentamiento. La integral en términos de la temperatura se le conoce como integral de Arrhenius:

$$p(y) = \int_{y_f}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy \quad (3.52)$$

Integrando la ecuación 3.52 por partes y truncando la serie asumiendo que $y_f \gg 1$ se tiene la aproximación propuesta por Murray y White[129] obteniendo:

$$p(y) \cong \frac{\exp(-y)}{y^2} \quad (3.53)$$

Aplicando logaritmos en la ecuación 3.51 sustituyendo la ecuación 3.53 y suponiendo una fracción transformada, α constante entonces

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_f^2}\right) = -\frac{E}{RT_f} + C \quad (3.54)$$

Donde C un parámetro que no depende ni de T ni de β . De acuerdo a la ecuación 3.54 al realizar la gráfica $\ln(T_f^2/\beta)$ versus $1/T_f$ se obtiene una línea recta donde la pendiente es igual a E/R . La ventaja de dicho método es que no se requiere hacer ninguna suposición acerca de $f(\alpha)$ [121].

En el presente trabajo se obtuvieron termogramas de la aleación Al-Mg-Cu en solución en estado sólido con el fin de analizar los efectos térmicos relacionados con las aparición de la fases en el proceso

de precipitación. También se obtuvieron los termogramas de la aleación Al-Mg-Cu con tratamientos de envejecimiento a 180°C con distintos tiempos de permanencia. Por otra parte, se obtuvieron termogramas a distintas velocidades de calentamientos con el fin de obtener las energías de activación de las fases presentes. La preparación de la muestras se describe en el **Anexo 2**.

3.7. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

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

El microscopio electrónico de alta resolución consta básicamente de una lente objetiva y de una lente condensadora como se muestra en la figura 3.4. La lente objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido, de manera que la imagen está formada por la interferencia de dichos haces. Estos haces deben tener una coherencia espacial y temporal suficiente, mientras más grande sea el número de haces difractados mayor será el contraste y por consiguiente, la observación de las características de la muestra serán mejores. La interacción de los electrones con las lentes da lugar a aberraciones que disminuyen la calidad de la imagen. La imagen obtenida en condiciones óptimas es una proyección de la estructura a través de una cierta orientación, es decir, la imagen será una proyección del potencial cristalino en la muestra a lo largo del eje de observación[130].

Un concepto importante en la interpretación de imágenes en microscopía electrónica es la llamada *función de transferencia*. Esta función representa la manera en que el microscopio transmite la información que llega de la muestra. Si la muestra actúa como objeto de fase débil (weak-phase object)¹, entonces la *función de transferencia* $T(u)$ es denominada *función de transferencia de contraste*(FTC). Como puede verse en la figura , la FTC tiene numerosos puntos de corte con el eje x, cada uno de ellos señala un cambio de contraste respecto a la zona anterior, es decir, de la región entre 0-0.5 tendríamos una zona de puntos negros (representando las columnas atómicas) sobre fondo claro, sin embargo, en el intervalo entre 0.5-0.55 tendríamos una zona de puntos blancos sobre fondo negro y así sucesivamente. Este hecho dificulta la interpretación directa de las imágenes. Además la FTC posee una envolvente

¹La aproximación de objeto de fase débil implica que la muestra es muy delgada por lo que la amplitud de la función de onda transmitida va a ser relacionada linealmente con el valor del potencial de la muestra:

$$f(x, y) = 1 - i\sigma V_t(x, y) \quad (3.55)$$

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

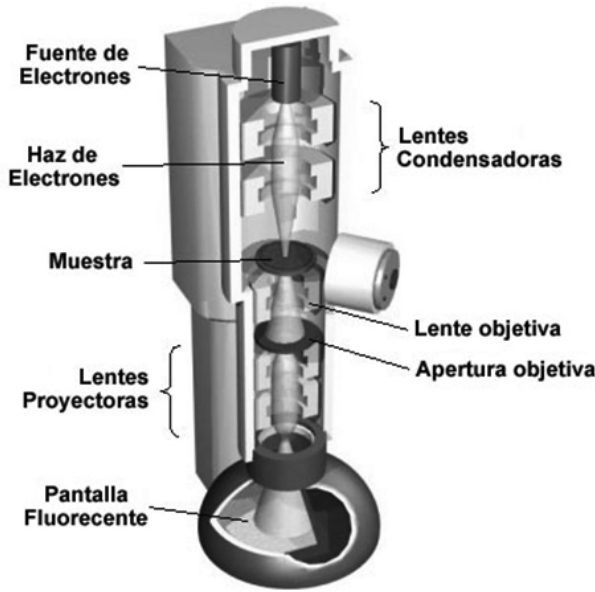


Figura 3.4: Esquema comparativo entre principales características del microscopio electrónico de alta resolución (HRTEM)

decreciente que hace que a partir de cierta frecuencia espacial(u) la señal ya no es detectable. La función de transferencia está dada por la ecuación 3.56:

$$T(u) = 2A(u)\text{sen}\chi(u) \quad (3.56)$$

Donde $A(u)$ es la función de apertura y $\chi(u)$ se conoce como función de distorsión de fase y está determinado por la ecuación 3.57:

$$\chi(u) = \pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}C_s\lambda^3 u^4 \quad (3.57)$$

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

La función de transferencia refleja el hecho de que la aberración esférica de la lente objetiva introduce ciertos cambios de fase. Obviamente, la mejor *función de transferencia* es la que tiene el menor número de cortes en el eje u , el cual es el caso de una lente perfecta. El enfoque óptimo, se conoce como *foco de Scherzer* y está determinado por la ecuación 3.58:

$$\Delta f_{sch} = -1.2(C_s\lambda)^{1/2} \quad (3.58)$$

En este valor de foco todos los haces tiene una fase cercana a la constante fuera del primer cruce con el eje u , este primer cruce se conoce como *limite de resolución instrumental*. La resolución relacionada con el primer punto de inflexión de la función de transferencia, y que corresponde a la banda ancha de las frecuencias espaciales donde no existe cambio de fase se le denomina *resolución punto-a-punto ó interpretable*[131]. En la figura 5.25, se muestra la gráfica de la *función de transferencia* del micros-

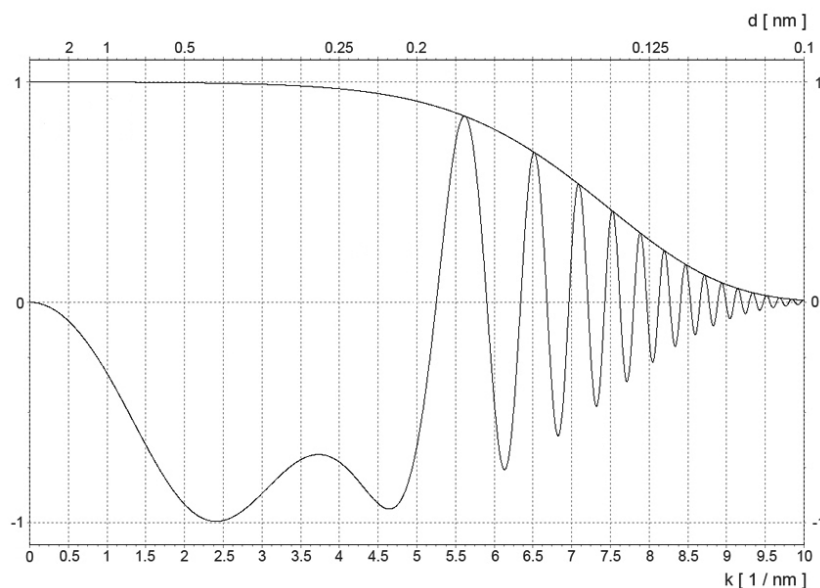


Figura 3.5: *Función de transferencia del microscopio JEOL 2010F en las condiciones empleadas en este estudio.*

copio JEOL 2010F empleado en este estudio.

Como se mencionó con anterioridad, la imagen es idealmente la proyección del potencial cristalino de la muestra, es decir, es un mapa de la distribución del potencial. Matemáticamente se puede decir que las lentes del microscopio electrónico actúan como transformadores de Fourier, de tal manera que el patrón de difracción es la Transformada de Fourier (TF) del potencial cristalino en la muestra y la imagen es la TF inversa de dicho potencial. Por medio del patrón de difracción podemos obtener información acerca de la simetría puntual del compuesto. De los valores de las distancias que existen entre los puntos de difracción es posible determinar los parámetros de red de la celda, para ello es necesario obtener múltiples patrones de difracción en diferentes orientaciones de la muestra[130].

3.7.1. Simulación de Imágenes

La interpretación directa de las imágenes obtenidas por HRTEM no es trivial, debido a que los electrones son fuertemente dispersados por la materia. Por lo tanto, los electrones son sensibles al potencial cristalino. Consecuentemente, las imágenes de HRTEM son relacionadas con la distribución del potencial dentro del cristal. Hay muchos factores que afectan el contraste en una imagen de HRTEM, tales como la estructura cristalina y parámetros del microscopio (desenfoque, espesor, aberración esférica, *etc.*). La simulación de las imágenes obtenidas en el microscopio nos ayuda a interpretar el contraste experimental de las micrografías en función de los parámetros que intervienen en la formación de las mismas[132, 133].

El método empleado para simular las imágenes de HRTEM en este trabajo fue el método de *Ondas*

de Bloch, el cual se describirá a continuación.

Método de Ondas de Bloch

En este método se supone que un haz de electrones monocromático que incide perpendicular a la superficie de un sólido cristalino perfecto. Si representamos el potencial cristalino $V(\bar{r})$, la función de onda $\Psi(\bar{r})$ de un electrón que se mueve dentro de un cristal con una energía ($e\mathbf{E}$), mucho mayor que las energías de los electrones del cristal, satisface la ecuación de Schrödinger [132]:

$$\nabla^2\Psi(\bar{r}) + \frac{8\pi^2me}{h^2}[E + V(\bar{r})]\Psi(\bar{r}) = 0 \quad (3.59)$$

donde e es la carga del electrón, E el potencial de aceleración (en V), h la constante de Planck y m la masa del electrón.

El método de ondas de Bloch hace uso del *Teorema de Bloch*, el cual establece que una solución particular del movimiento de un electrón con una energía \mathbf{E} en un potencial periódico $V(\bar{r})$ es de la forma:

$$\Psi(\bar{r}) = b(\bar{k}, \bar{r}) \exp[-2\pi i\bar{k} \cdot \bar{r}] \quad (3.60)$$

donde $b(\bar{k}, \bar{r})$ representa la periodicidad del potencial. Como resultado de esta periodicidad $b(\bar{k}, \bar{r})$ se puede desarrollar una serie de Fourier basándose en una onda plana con vector de onda \bar{h} , donde \bar{h} es el vector de traslación en el espacio recíproco[133]:

$$b(k, r) = \sum_{\bar{h}} C_h(k) \exp[-2\pi i\bar{h} \cdot \bar{r}] \quad (3.61)$$

Por lo tanto la solución particular de la ecuación de Schrödinger está dado por [133]:

$$\Psi(\bar{r}) = C_h \exp[-2\pi i(\bar{k} + \bar{h}) \cdot \bar{r}] \quad (3.62)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger empleando la aproximación de Bethe se introduce una función $U(\bar{r})$ definida por:

$$U(\bar{r}) = \frac{2me}{h^2}V(\bar{r}) \quad (3.63)$$

La función $U(\bar{r})$ permite considerar la refracción del frente de onda por el potencial medio en el cristal V_0 [133]:

$$U(\bar{r}) = \frac{2me}{h^2} \left[V_0 + \sum_{\bar{h}} V_{\bar{h}} \exp[-2\pi i(\bar{k} + \bar{h}) \cdot \bar{r}] \right] \quad (3.64)$$

$$U(\bar{r}) = U_0 + \sum_{\bar{h}} U_{\bar{h}} \exp[-2\pi i(\bar{k} + \bar{h}) \cdot \bar{r}] \quad (3.65)$$

Sustituyendo en la ecuación 3.59 tenemos [133]:

$$\nabla^2\Psi(\vec{r}) + 4\pi^2k_0^2\Psi(\vec{r}) = -4\pi^2U(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad (3.66)$$

donde k_0 es el vector de onda del frente de onda propagándose en un medio con potencial $E + V_0$ y está determinado por [133]:

$$k_0 = \frac{\sqrt{2meE}}{h} \left[1 + \frac{V_0}{2E} \right] \quad (3.67)$$

Las imágenes obtenidas por HRTEM fueron analizadas empleando el programa Digital Micrograph. Las imágenes de HRTEM simuladas se obtuvieron empleando el programa EMS desarrollado por Stadelmann [134]. Los parámetros empleados para la simulación fueron: Voltaje de Aceleración: 200kV, Coeficiente de aberración esférica: 0.7mm, Convergencia del haz: 0.75mrad y Extensión de foco ("Spread of focus"): 5nm. El modelo estructural empleado para simular la fase es el el modelo propuesto por Perlitz y Westgren[70]. La interferencia entre las redes de la fase S y la matriz de Al, se analizaron empleando el método de coincidencia de redes propuesto por Reyes-Gasga *et al* [135], en donde las imágenes simuladas para cada una de las fases se traslapan y se analizan los patrones de Moiré generados al hacer interferir las dos redes cristalinas.

Las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo de la marca JEOL modelo 2010F con un voltaje de aceleración de 200kV. La preparación de la muestras se describe en el **Anexo 2**.

Fabricación de Aleaciones

En este capítulo se describirá como se fabricaron las aleaciones, las composiciones empleadas y los tratamientos térmicos realizados a cada una de las muestras. El proceso de fabricación de las muestras consiste en la fundición, homogenización y laminado tanto en caliente como en frío de las muestras. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de solución en estado sólido y un tratamiento de envejecimiento artificial.

4.1. Fundición

Los elementos se fundieron en un crisol de grafito empleando un horno de inducción con atmósfera controlada (Atmósfera de Argón) para disminuir las pérdidas de Mg por oxidación. Una vez fundida, la aleación fue colada dentro del horno en una lingotera de cobre para obtener lingotes con un espesor de 25mm.

Las fundiciones se realizaron empleando elementos con pureza controlada. La composición de la aleación se muestran en la tabla 4.1: La composición de la aleación se determinó por espectrometría

Aleación	Al	Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	V
AMC-PL	Bal.	4.28	0.68	0.047	0.052	0.0082	<0.001	<0.002	0.0041

Tabla 4.1: *Composición de la aleación Al-Mg-Cu estudiada en esta tesis.*

de chispa ("spark source mass spectrometry"). En el diagrama de fases de la figura 2.1(b), se puede observar la región en la que se encuentran la aleación obtenidas en este estudio.

4.2. Homogenización

El tratamiento de homogenización tiene como objetivo principal eliminar las consecuencias de la microsegregación, así como, incrementar las propiedades de las aleaciones de colada. En el caso de aleaciones de fundición otra ventaja es que se mejora la formabilidad después de tratamientos termomecánicos subsecuentes, tales como laminado, extrusión, forjado, *etc* [136].

Durante el tratamiento de homogenización se llevan a cabo una serie de procesos entre las que están[136, 139]:

- Disolución de fases metaestables.
- Eliminación de inhomogeneidades de concentración de los elementos aleantes (microsegregación).
- Fragmentación y Esferoidización de partículas no-disolubles.
El proceso de fragmentación, cuagulación y esferoidización está directamente relacionado con el movimiento de difusión de los átomos. La fuerza termodinámica impulsora que provoca un cambio en la morfología de las partículas es la tendencia de disminuir la energía libre de Gibbs del sistema.
- Cambios en la microestructura de la solución sólida.
Debido a que el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura elevada, se presenta un proceso de redistribución dinámica de las dislocaciones y cambios en las estructuras de dislocaciones. La microestructura de dislocación que se formó durante la solidificación se ordena. Este proceso se manifiesta en la creación de configuraciones de dislocaciones más estables y en general en la reducción de la densidad de dislocaciones[136].
- Descomposición de la solución sólida en el transcurso del tratamiento isotérmico acompañado por la formación de *dispersores* (en aleaciones que contienen elementos de transición).
Si la aleación de Aluminio contiene elementos de transición tales como Manganeso, Titanio, Zirconio, *etc.* entonces los productos de la descomposición de la solución sólida supersaturada, será retenida prácticamente a cualquier régimen de tratamiento térmico. Debido al bajo coeficiente de difusión de estos elementos en el Aluminio y a su persistente microsegregación[136]. Los lingotes homogenizados que contienen más del 0.1 % de elementos de transición contendrán *dispersores* en su microestructura.
- Desarrollo de porosidad secundaria.
Otro proceso importante que acompaña la homogenización es la formación y desarrollo de porosidad. Los nuevos poros son formados por la disolución de inclusiones de fases en exceso y debido a la diferencia en su volumen específico[136].

Las características del tratamiento de homogeneización empleado en este estudio fueron las siguientes, los lingotes fueron sometidos a un tratamiento térmico a una temperatura de 500°C durante 24 horas. Posteriormente, los lingotes se enfriaron al aire libre.

4.3. Laminado

El proceso de laminado empleado para la obtención de láminas con un espesor de 1mm, se muestra en la figura 4.1

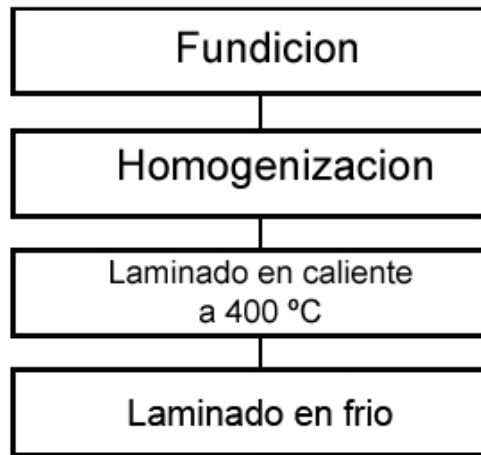


Figura 4.1: Diagrama del proceso de fabricación de las láminas de la aleación Al-Mg-Cu.

Antes de someter los lingotes al proceso de laminado, estos fueron rectificadas con el objetivo de obtener un mejor acabado superficial de las láminas.

En la figura 4.2(a) y 4.2(b), se muestra la aleación antes y después del proceso de laminado.

4.3.1. Laminado en caliente

En sentido estricto, el término *laminado en caliente* se aplica cuando el material es deformado a una temperatura superior a la temperatura de recristalización del metal. Los granos deformados son recristalizados, lo cual mantiene una microestructura equiaxiada y se previene el endurecimiento por deformación[137].

Como se mencionó con anterioridad, el laminado en caliente puede verse como una sucesión de pasos de deformación y recocido. Las características metalúrgicas más importantes son la recristalización y el desarrollo de orientaciones cristalográficas preferenciales (textura). En aleaciones de Aluminio comerciales no es común que se presente una recristalización dinámica. Por lo tanto, la recristalización se presenta entre cada paso de laminado, y particularmente, en el periodo de enfriamiento después

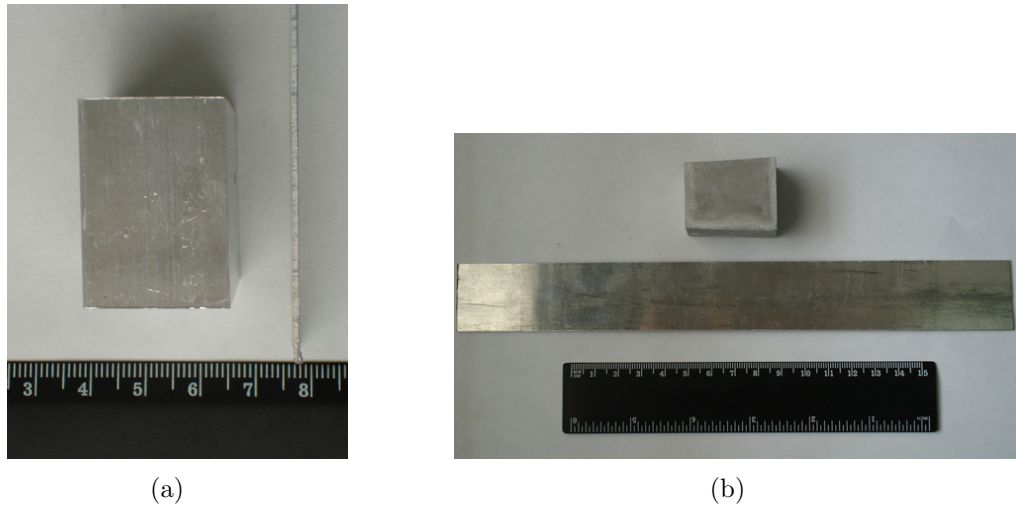


Figura 4.2: Imágenes de una muestras de la aleación Al-Mg-Cu antes y después del proceso de laminado (a)Sección transversal y (b)Sección longitudinal.

de que se completa la deformación. Esto se conoce como recristalización *post-dinámica* e influye en el desarrollo de una textura con orientación Cúbica $\{0\ 0\ 1\}\langle 1\ 0\ 0\rangle$ [139]. Durante el laminado en caliente y la recristalización puede desarrollarse una textura con orientación Cúbica, orientación C y orientación B, véase tabla 4.2[138].

DESIGNACIÓN	ÍNDICES DE MILLER $\{h\ k\ l\}\langle u\ v\ w\rangle$	ÁNGULOS DE EULER		
		φ_1	Φ	φ_2
C	$\{1\ 1\ 2\}\langle 1\ 1\ 1\rangle$	90°	30°	45°
S	$\{1\ 2\ 3\}\langle 6\ 3\ 4\rangle$	59°	34°	65°
B	$\{0\ 1\ 1\}\langle 2\ 1\ 1\rangle$	35°	45°	$0^\circ/90^\circ$
Goss	$\{0\ 1\ 1\}\langle 1\ 0\ 0\rangle$	0°	45°	$0^\circ/90^\circ$
Cúbica	$\{0\ 0\ 1\}\langle 1\ 0\ 0\rangle$	0°	0°	$0^\circ/90^\circ$
Cúbica RD	$\{0\ 1\ 3\}\langle 1\ 0\ 0\rangle$	0°	22°	$0^\circ/90^\circ$
Cúbica ND	$\{0\ 0\ 1\}\langle 3\ 1\ 0\rangle$	22°	0°	$0^\circ/90^\circ$
R	$\{1\ 2\ 4\}\langle 2\ 1\ 1\rangle$	53°	36°	60°
P	$\{0\ 1\ 1\}\langle 1\ 2\ 2\rangle$	65°	45°	$0^\circ/90^\circ$

Tabla 4.2: Índices de Miller y ángulos de Euler de las orientaciones más importantes del Al y sus aleaciones después del laminado y la recristalización[138].

Los parámetros de laminado en caliente tales como la velocidad de laminado y temperatura de salida controlan la energía almacenada durante la deformación en caliente, y con esto, el progreso de la recristalización durante el periodo de enfriamiento entre paso de laminado.

En este estudio, el laminado en caliente se realizó a una temperatura de 400°C . Los lingotes con un

espesor de 24mm fueron laminados en caliente hasta llevarlos a un espesor de 9mm, aplicando reducciones de 1mm/paso. La velocidad de laminado fue de 2.5mpm.

4.3.2. Laminado en frío

La laminado en frío es generalmente necesaria en muchas aplicaciones para impartir una cierta resistencia al material. Las principales ventajas de la deformación en frío son:

1. Incremento de la resistencia (endurecimiento por deformación).
2. Mejoramiento de la calidad superficial comparada con el trabajo en caliente.

Por lo tanto, en el laminado en frío se aplica una determinada deformación para obtener un producto con una resistencia deseada y para producir una lámina con una buena calidad superficial. Un cambio adicional en la microestructura es ocasionado por la fragmentación y alineación de partículas intermetálicas. Después del laminado en frío, las láminas están formadas por una microestructura deformada con granos elongados en la dirección de laminado. El centro de la lámina generalmente contiene una orientación B; mientras que, en los bordes de la lámina, se incrementa la orientación C[139], ver tabla 4.2. La principal variable en el laminado en frío es la intensidad de la textura de laminado, la intensidad de la textura de laminado está relacionada con la calidad e intensidad de la textura de recristalización final.

La laminado en frío se realizó a una velocidad de 2.5mpm. Los lingotes con un espesor de 9mm fueron deformados hasta obtener láminas de 1mm de espesor, aplicando reducciones de 1mm/paso. Conforme se iba disminuyendo el espesor de las láminas se iba disminuyendo también la reducción por paso.

4.4. Tratamientos térmicos

4.4.1. Tratamiento de Solubilización en Estado Sólido

Como se mencionó anteriormente, para obtener una solución sólida sobresaturada es necesario llevar la aleación por encima de la temperatura de *solvus*.

El tratamiento de solubilización en estado sólido se aplica a las láminas con el fin de redissolver las fases secundarias, las cuales, precipitan durante el procesamiento termomecánico. Este tratamiento es acompañado por una recristalización[139].

La textura observada después de la recristalización está compuesta por granos en la orientación Cúbica, algunas veces acompañada de algunas rotaciones comúnmente referidas como orientaciones R y orientaciones P, ver tabla 4.2. La textura de recristalización de la mayoría de las aleaciones laminadas

de Al se caracterizan por una tener una orientación Cúbica con una fuerte dispersión en la dirección de laminado(RD) con respecto a la orientación Goss[139]. Es bien establecido que los núcleos de las orientaciones Cúbica y Cúbica rotada RD forman bandas, las cuales presentan una microestructura similar a la deformada y son conocidas como *Bandas Cúbicas*[140–142]. Durante el crecimiento de grano subsecuente, los granos con una orientación Cúbica permanecen[141, 143].

Además de las bandas cúbicas, los límites de grano sirven como sitios de nucleación. La nucleación en los límites de grano se da por el crecimiento de subgranos cercanos a la frontera de grano pre-existente en la matriz deformada. En consecuencia, este mecanismo provoca una textura similar a la textura de laminado[144, 145]. Durante el crecimiento de grano subsecuente, los granos con orientaciones R prevalecen[143].

Por otra parte, la recristalización está influenciado por el estado de la precipitación. Las partículas grandes (mayores a $1\mu m$) pueden promover la recristalización debido a que sirven como sitios adicionales de nucleación[146]. La textura resultante por este mecanismo son las orientaciones P y una rotación significativa de la orientación Cúbica de 20° - 30° con respecto a la dirección normal a la dirección de laminado hacia $\{0\ 0\ 1\}\langle 3\ 1\ 0\rangle$ [141, 147]. Sin embargo, las partículas pequeñas impiden el progreso de la recristalización. Bajo ciertas circunstancias, el movimiento de la límites de grano de gran-ángulo es suprimido, lo que ocasiona que la energía de las dislocaciones que es almacenada en la microestructura durante el proceso de deformación pueda ser únicamente liberada por una reacción de recuperación, la cual se conoce como recristalización continua o recristalización *in situ*[145, 148, 149].

En el presente trabajo, una vez fabricadas las láminas, éstas fueron cortadas en muestras con dimensiones de $8 \times 20 \times 1$ mm aproximadamente. Dichas láminas fueron calentadas en un horno de resistencia conteniendo un baño de sales a una temperatura de 550°C y fueron mantenidas a esa temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, las láminas fueron enfriadas rápidamente en un recipiente con agua a temperatura ambiente (20°C aproximadamente).

4.4.2. Tratamiento de Envejecimiento

Una vez realizado el tratamiento de solución de la láminas, éstas fueron sometidas al tratamiento térmico de envejecimiento. Para realizar este tratamiento de envejecimiento se calentaron las muestras en un horno de resistencia conteniendo un baño de sales a las temperaturas de envejecimiento requeridas. Las temperaturas empleadas fueron 160°C , 180°C y 200°C .

Las muestras fueron mantenidas a la temperatura de envejecimiento durante distintos tiempos de permanencia. Los tiempos de envejecimiento variaron entre 1 minuto y 2 semanas.

Una vez transcurrido el tiempo de permanencia, las láminas fueron sacadas del baño de sales y se enfriaron rápidamente en agua a temperatura ambiente (20°C aproximadamente).

Resultados

5.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Una de las técnicas que permite seguir el comportamiento cinético de la formación de los precipitados es la calorimetría diferencial de barrido. En la figura 5.1, se muestra un termograma de un muestra de Al puro y otra de la aleación Al-Mg-Cu después de ser sometida a un tratamiento de solubilización en estado sólido por 30 minutos a 550°C .

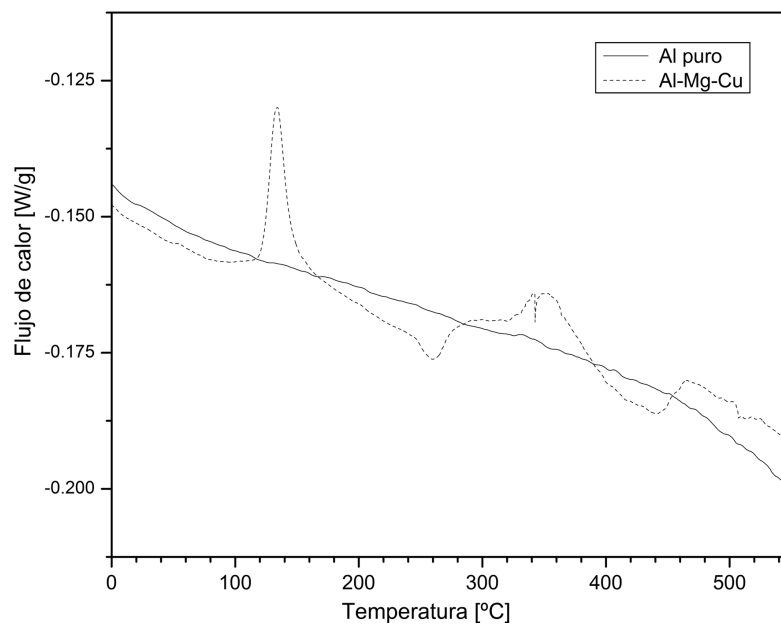


Figura 5.1: *Termograma de la muestra de referencia de Al puro y su comparación con una muestra de la aleación Al-Mg-Cu.*

Como se observa en el termograma del Al puro no existe la aparición de picos, es decir, no existen transformaciones de fase. Únicamente, se puede observar una pendiente la cual proporciona información de la línea base proveniente del equipo. A diferencia del termograma del Al puro, en el termograma perteneciente a la muestra de la aleación Al-Mg-Cu se observa la aparición de picos los cuales son atribuidos a la formación y/o disolución de las fases presentes en la aleación. En la figura 5.2 se muestra un termograma de la muestra de la aleación Al-Mg-Cu una vez que se extrajo la línea base proveniente del equipo. El termograma obtenido es similar a los obtenidos para las aleaciones Al-Cu-Mg; esto implicaría que la secuencia de precipitación en las aleaciones Al-Mg-Cu podría ser la misma que se presenta en las aleaciones Al-Cu-Mg.

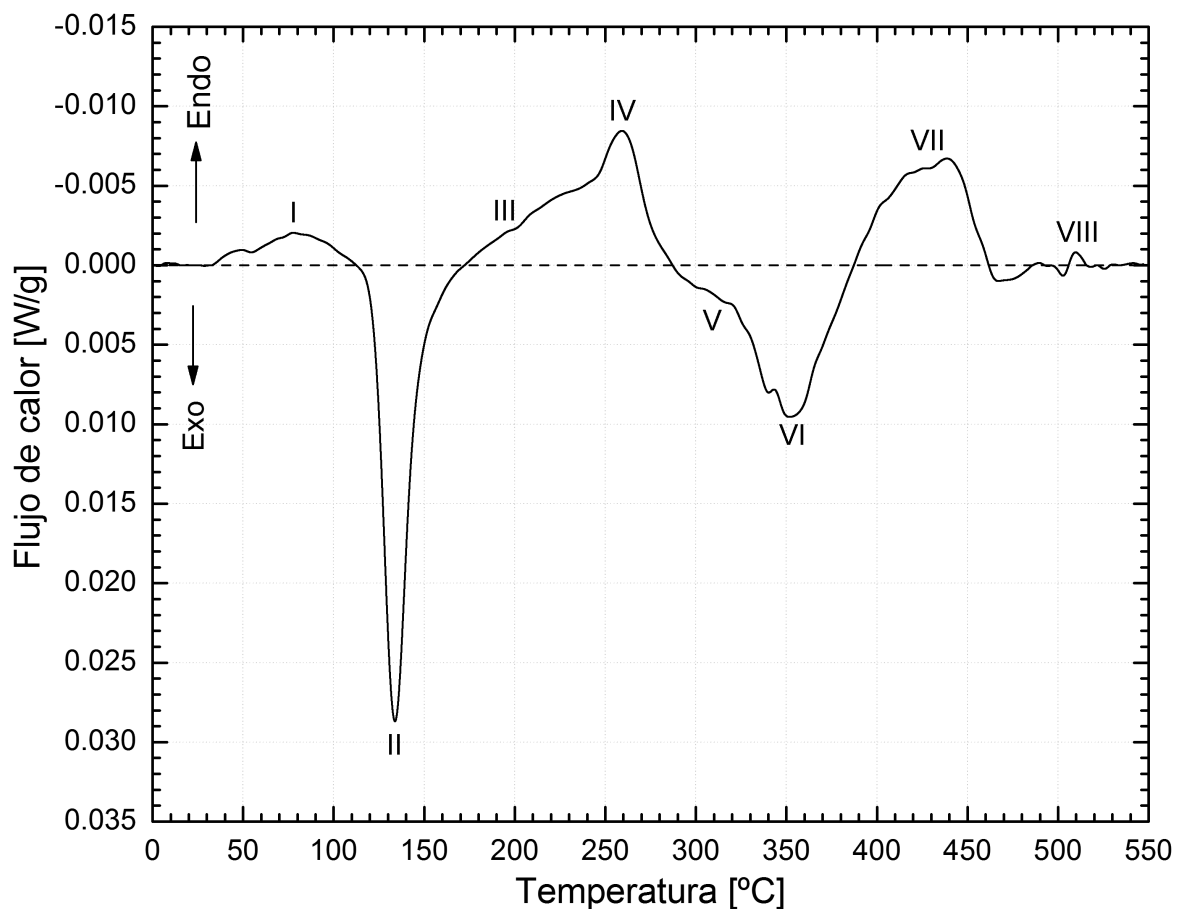


Figura 5.2: Termograma de la aleación Al-Mg-Cu empleada en este estudio.

Basándose en la interpretación realizada por Jena *et al* [72] para aleaciones Al-Cu-Mg, pueden identificarse 5 picos en donde el **pico II** está asociado a la precipitación de zonas GPB, mientras que el **pico III** se asocia a la disolución de dichas zonas GPB. El **pico IV** podría estar relacionado con la

disolución de la fase S'' o zonas GPB2. Debido a que el área debajo del pico de disolución de las zonas GPB es menor que el área debajo del pico de precipitación de las zonas GPB, entonces esto implica que las zonas GPB no se disuelven en el intervalo de temperatura del **pico III**. Sin embargo, el área bajo la curva de los **picos II** y **IV** es mayor que el área bajo la curva del pico debido a la precipitación de las zonas GPB, lo que implica que algunas de las zonas GPB son estabilizadas. Debido a que no hay un pico bien definido perteneciente a la precipitación de la fase S'' (o zonas GPB2) entonces las zonas GPB podrían sufrir una transformación *in situ* en la fase S'' . Sin embargo, Ringer *et al*[63] sugieren que los cambios en la pendiente **pico III** se dan por un traslape de picos, mientras que el **pico VI** y el **pico VII** están asociados con la precipitación y disolución de la fase de equilibrio S, respectivamente. Como se mencionó en el capítulo 2, la diferencia entre la fase S' y la fase S está determinada por su grado de coherencia con la matriz de Al. Por lo tanto, el cambio en la pendiente presentado en el **pico V** podría estar relacionado con la transformación de la fase S' en la fase S.

A diferencia de los termogramas obtenidos para las aleaciones Al-Cu-Mg, en los termogramas se presenta la aparición de un primer pico endotérmico (**pico I**) el cual podría estar asociado a las disolución de aglomerados (o *clusters*). Otra diferencia significativa entre los termogramas de las aleaciones Al-Cu-Mg y Al-Mg-Cu proviene del pico relacionado con la precipitación de las zonas GPB (**pico II**), en las aleaciones Al-Cu-Mg este pico es ancho y su intensidad es baja, mientras que en las aleaciones Al-Mg-Cu este pico es delgado y con una gran intensidad, esto es indicativo de que el intervalo de formación de dichas zonas es más estrecho. Para obtener la energía de activación de la precipitación de las zonas GPB se obtuvieron termogramas con distintas velocidades de calentamiento. Al incrementar la velocidad de calentamiento, las temperaturas (T_P) de los máximos en las curvas de transformación, esto implica que la transformación es cinéticamente controlada.

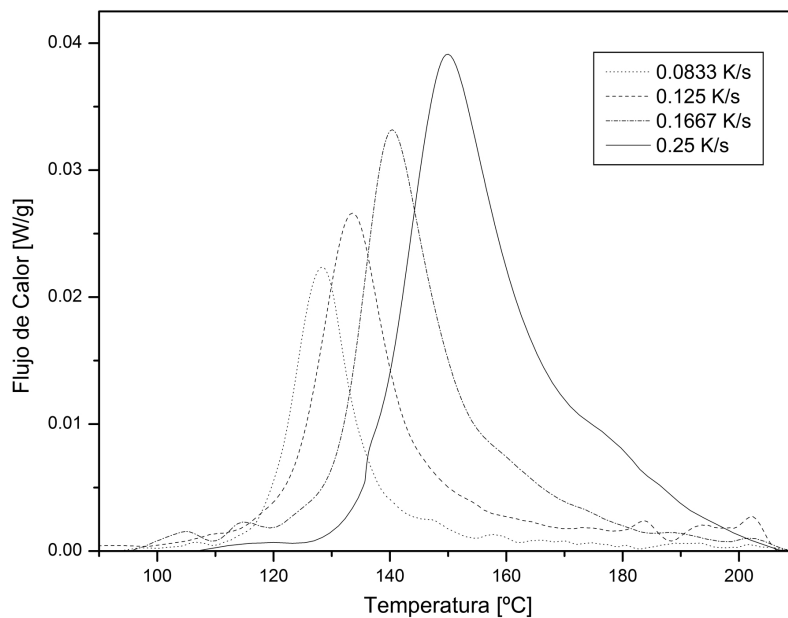


Figura 5.3: Picos atribuidos a la formación de zonas GPB obtenidos a distintas velocidades de calentamiento.

La energía de activación se obtiene de la pendiente de la recta que pasa por los puntos al obtener la gráfica de $\ln(T_P^2/\beta)$ vs $1000/T_P$, siendo T_P la temperatura a la que se presenta el pico máxima en la curva de transformación a distintas velocidades de calentamiento. En la figura 5.3 se muestra el pico atribuido a la formación de las zonas GPB a distintas velocidades de calentamiento, mientras que en la figura 5.4 se muestra la gráfica $\ln(T_P^2/\beta)$ vs $1000/T_P$ para dichos picos. El valor de la energía de activación obtenido para la precipitación de las zonas GPB en la aleaciones Al-Mg-Cu es de 62.161 kJ/mol, los valores reportados para la energía de activación de las zonas GPB en aleaciones Al-Cu-Mg van de 52.3-67 kJ/mol [72],[69]. El mismo tratamiento fue aplicado para obtener las energías de activación de las otras fases presentes, sin embargo, debido a la poca definición de los picos provocado por el traslape de los mismos, se hizo imposible la obtención de dichas energías.

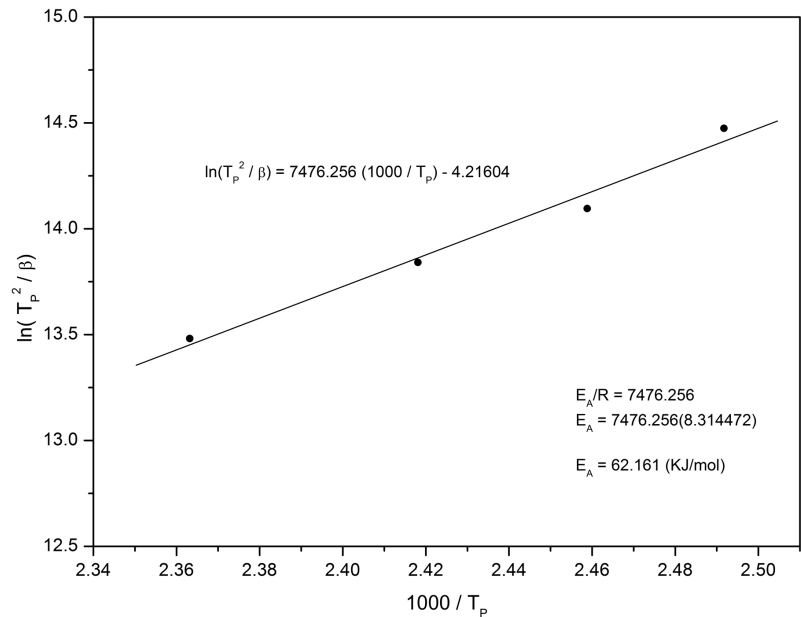


Figura 5.4: Gráficas $\ln(T_P^2/\beta)$ vs $1000/T_P$ para los picos atribuidos a la formación de zonas GPB.

Como se mencionó anteriormente, los picos presentes en los termogramas están asociados a las transformaciones de fases dentro de la aleación, de tal manera que si la aleación se envejece previo al análisis deben desaparecer o modificarse algunos de los picos presentes en el termograma debido a que las fases ya se formaron o están previas a transformarse. En la figura 5.5 se muestran los termogramas de muestras de la aleación Al-Mg-Cu envejecidas a 180°C con distintos tiempos de permanencia. Como se describió anteriormente, en la muestra de enfriamiento rápido se identifican 7 picos, después de 2 minutos de envejecimiento (2M) los picos correspondientes a la disolución de aglomerados y los correspondientes a la precipitación y disolución de las zonas GPB desaparecen, mientras que el pico correspondiente a la disolución de la fase S'' (GPB2) sufre un ligero corrimiento a temperaturas mas elevadas, lo que podría ser indicativo de que las zonas GPB precipitan rápidamente para después transformarse *in situ* en las fase S'' y posteriormente, continuar su crecimiento. Después de 1 hora

de envejecimiento a 180°C, (1H) el **pico IV** se corre ligeramente a temperaturas mayores lo podría indicar que la fase S'' precipita y continua creciendo. Conforme el tiempo de envejecimiento se incrementa, el área bajo la curva del **pico V** y **pico VI** disminuye lo podría interpretarse como el inicio de la precipitación de la fase S' .

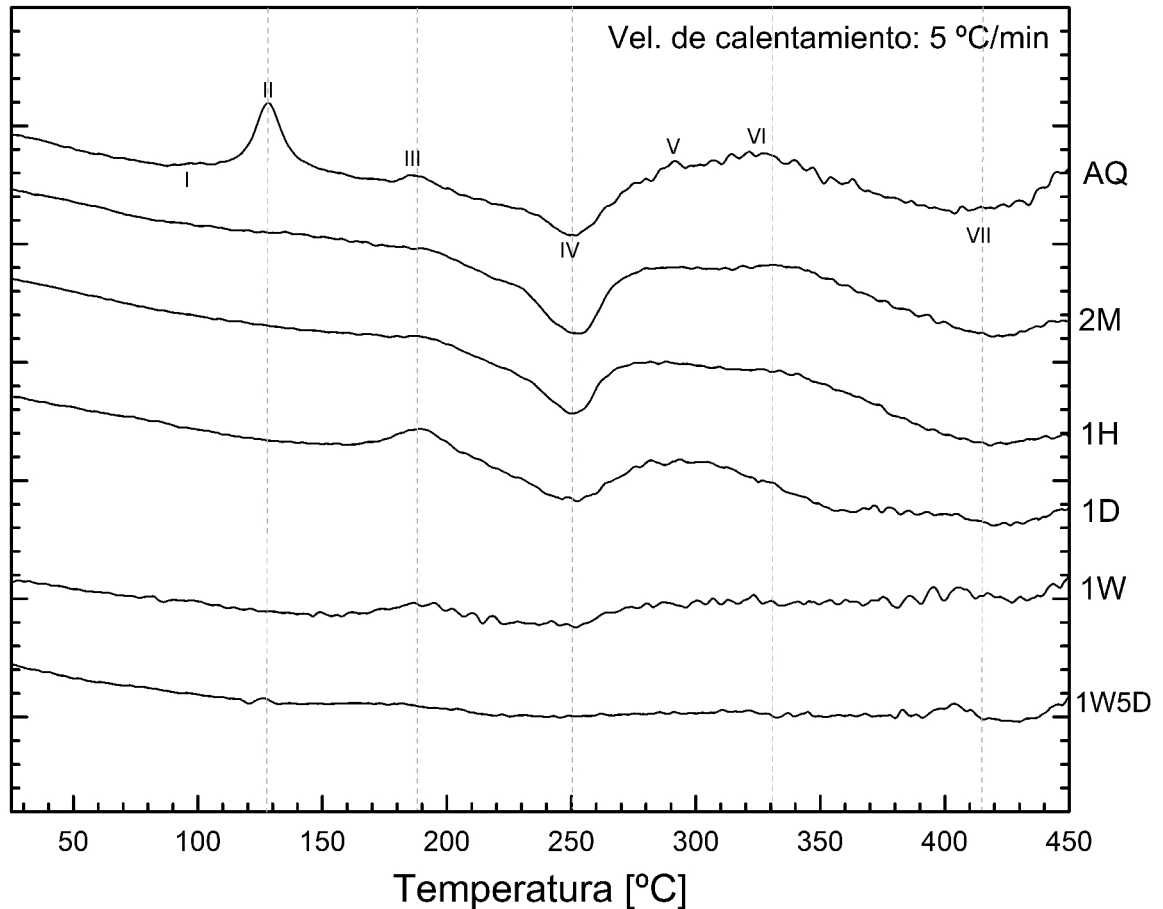


Figura 5.5: Curvas de DSC de las aleaciones fabricadas en este estudio.

5.2. Ensayos de Dureza Vickers (HV)

Por medio de los ensayos de microdureza o dureza Vickers se hizo un seguimiento de la influencia que tienen los precipitados sobre las propiedades mecánicas de la aleación. Para esto se obtuvieron curvas de microdureza en función de la temperatura y tiempo de envejecimiento.

En la figura 5.6 se muestran los cambios en la microdureza obtenidos para la aleación Al-Mg-Cu a 3 temperaturas de envejecimiento (160, 180 y 200°C). Como se puede observar para las 3 temperaturas

se tiene un incremento en la microdureza a 1 minuto de envejecimiento. Sin embargo, el valor la microdureza es distinto, para la aleación envejecida a 160°C el valor de la microdureza se incrementa de ~ 97 *VHN* a 115 *VHN*, mientras que para las aleaciones envejecidas a 180°C y 200°C valores de la microdureza son 107 *VHN* y 105 *VHN*, respectivamente. Después de este endurecimiento rápido, la microdureza continua aumentando a una razón constante hasta alcanzar un pico de endurecimiento máximo y después disminuir su microdureza (sobre-envejecimiento). Conforme se aumenta la temperatura de envejecimiento, el pico de endurecimiento máximo se presenta a tiempos mayores mientras que el valor máximo de microdureza alcanzado disminuye.

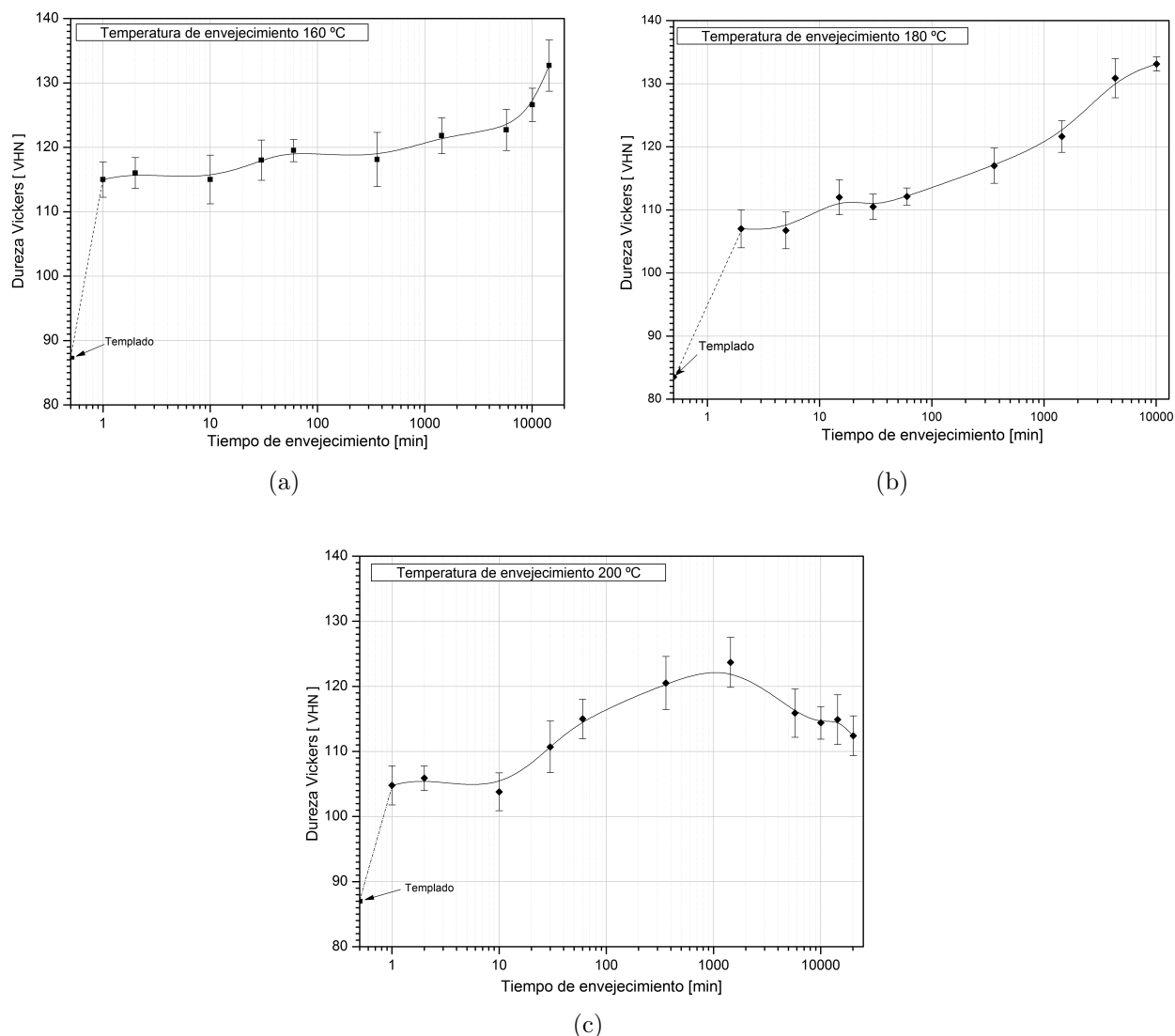


Figura 5.6: Variación de la microdureza Vickers en función del tiempo de envejecimiento a distintas temperaturas (a) 160°C , (b) 180°C y (c) 200°C .

Para la aleación envejecida a 160°C (ver figura 5.6(a)), aún después de 1 semana y 3 días (14470 minutos) de tratamiento térmico no se alcanza el pico de endurecimiento máximo. Para la aleación envejecida a 180°C el pico máximo se alcanza a aproximadamente 10000 minutos de tratamientos térmico mientras que para la aleación envejecida a 200°C el pico máximo se alcanza a 1000 minutos. La forma de las curvas de envejecimiento dependen principalmente de dos factores: la composición y la temperatura. En el caso de particular de este estudio, la composición se mantuvo constante. Conforme la temperatura de envejecimiento se incrementa la difusión es mayor y el endurecimiento ocurre más rápido, aunque también los efectos de reblandecimiento se aceleran resultando en un endurecimiento máximo menos elevado. Como se mencionó en el capítulo 1, uno de los factores más importantes en la interacción precipitado-dislocación es la presencia de campos de esfuerzo alrededor de los precipitados, esto se da cuando el precipitado es coherente con la matriz. El sobre-envejecimiento se da cuando el precipitado pierde coherencia con la matriz y está asociado con un tamaño grande de precipitados, mientras que el endurecimiento máximo está asociado con un tamaño óptimo y un número grande de precipitados.

Temp. Envejecimiento [°C]	Microdureza Inicial [VHN]	Pico Inicial [VHN]	Pico Máximo [VHN]	Tiempo [min]
160	~ 97	115	—	—
180		107	133	10000
200		105	123	1000

Tabla 5.1: *Composición de la aleación Al-Mg-Cu estudiada en esta tesis.*

5.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Se obtuvieron difractogramas de las láminas antes del tratamiento térmico de solución en estado sólido, con el fin de identificar las fases que se forman durante el proceso de fabricación. Posteriormente, se obtuvieron difractogramas de las láminas después del tratamiento de solución en estado sólido. Los difractogramas obtenidos antes y después del tratamiento térmico de solución en estado sólido se muestran en la figura 5.7. Los picos principales observados en dichos difractogramas corresponden a los planos del Al. Teóricamente (empleando la λ del Cu), el pico de mayor intensidad en el difractograma del Al debería ser el correspondiente a los planos $(1\ 1\ 1)_{Al}$ (ubicado a un ángulo 2θ de 38.48°). En el difractograma de la muestra antes del tratamiento se puede observar que los dos picos de mayor intensidad son los correspondientes a los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$ y $(2\ 2\ 0)_{Al}$, mientras que en el difractograma de la muestra después del tratamiento térmico se puede observar que el pico de mayor intensidad corresponde a los planos $(2\ 0\ 0)_{Al}$.

Como se menciona en la sección 4.3.1, a través del laminado en caliente se generan orientaciones cris-

talográficas preferenciales de los granos, una de las orientaciones preferenciales principales generadas por dicho proceso es la $\{0\ 1\ 1\}\langle 2\ 1\ 1\rangle$ (Orientación B). Por este motivo, el pico correspondiente a los planos $(2\ 2\ 0)_{Al}$ está sobrestimado en comparación con el valor teórico esperado.

En el difractograma de la muestra después del tratamiento de solución en estado sólido se puede observar que el pico de mayor intensidad es el correspondiente a los planos $(2\ 0\ 0)_{Al}$. El tratamiento de solución en estado sólido se realiza a una temperatura de 550°C por media hora, a esta temperatura se da una recristalización de los granos, a pesar de que el tiempo de permanencia en el tratamiento es corto, es suficiente para que exista dicha recristalización. Como se mencionó en la sección 4.3.1, una de las orientaciones de recristalización es la $\{0\ 0\ 1\}\langle 1\ 0\ 0\rangle$ (Orientación Cúbica), esto explicaría porque el pico de mayor intensidad en la muestra después del tratamiento térmico de solución en estado sólido corresponde a los planos $(2\ 0\ 0)_{Al}$.

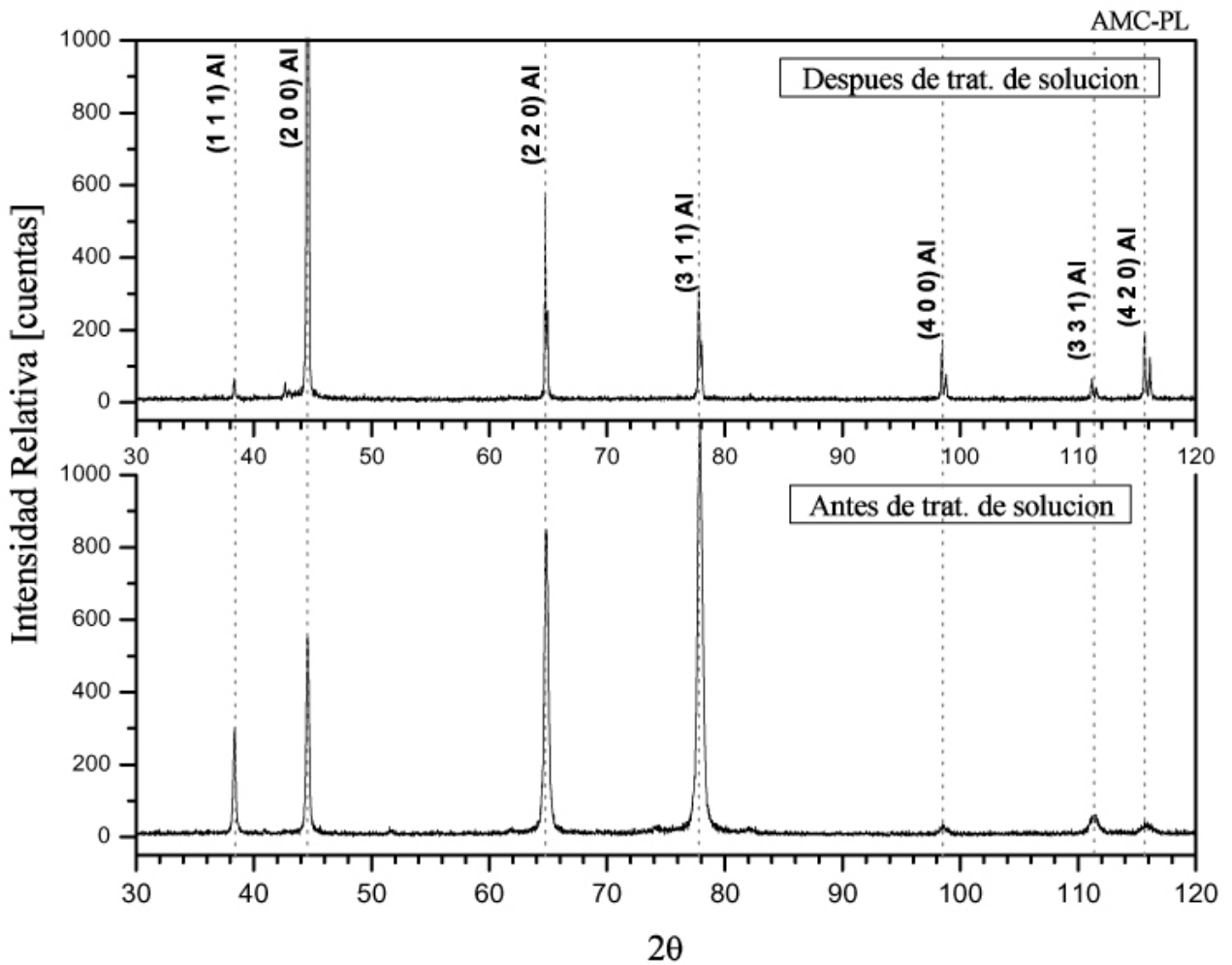


Figura 5.7: Diffractograma de la aleación AMC-PL antes y después del tratamiento de solubilización en estado sólido.

Como resultado del proceso de laminación, las muestras tienen esfuerzos residuales, este hecho puede observarse en el perfil de los picos de difracción. En el difractograma de la muestra después del proceso de laminado se puede observar que los picos del Al son muy anchos inclusive no se observa el pico correspondiente a la radiación $K\alpha_2$ del Cu. Después del tratamiento de solución en estado sólido, los picos se adelgazan, esto debido a la formación de nuevos granos libres de esfuerzo. En la figura 5.8, se muestra un acercamiento del difractograma de la aleación antes y después del tratamiento de solución en estado sólido, en éste se puede observar que antes del tratamiento térmico existen la aparición de picos los cuales pueden estar relacionados con la precipitación de impurezas durante el proceso de fabricación, después del tratamiento térmico dichos picos desaparecen.

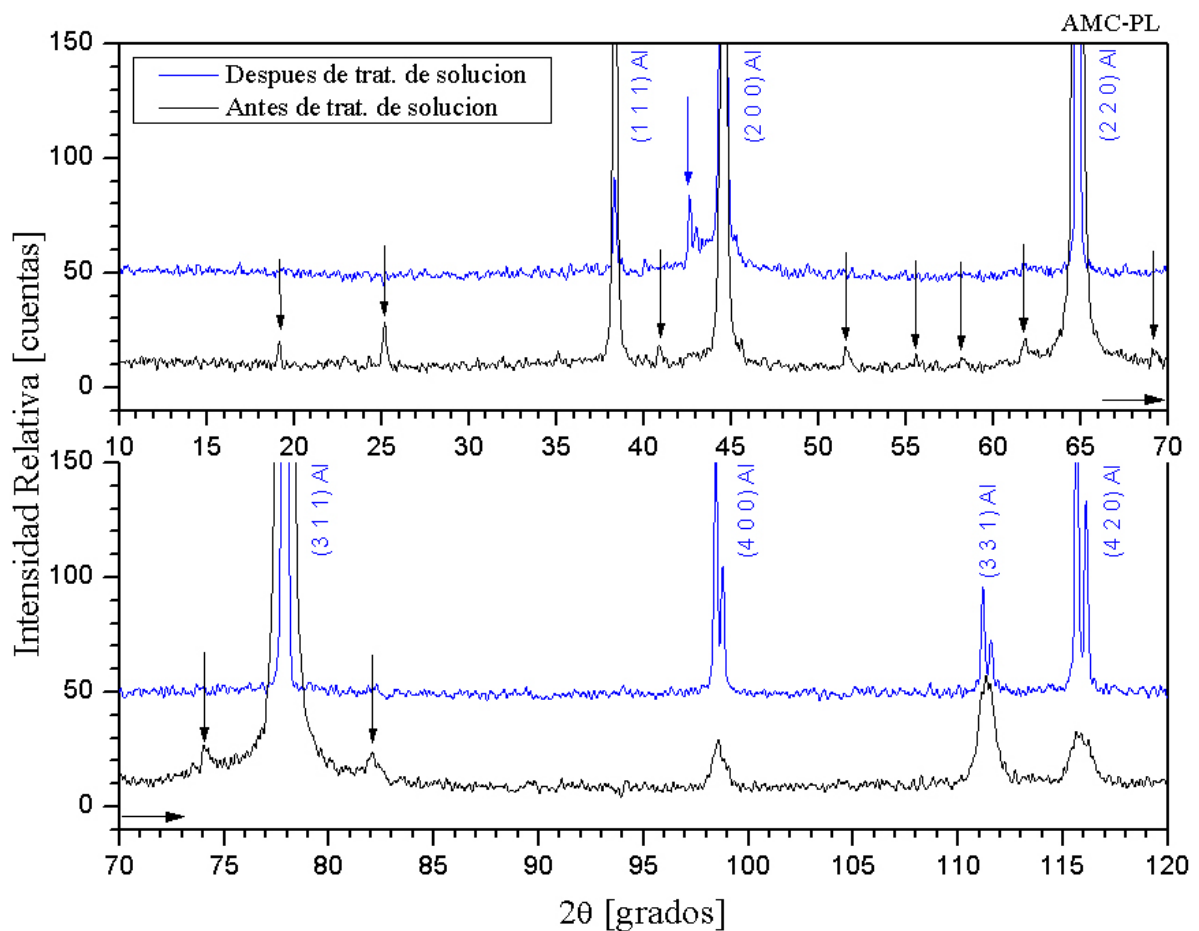


Figura 5.8: Acercamiento del difractograma de la aleación AMC-PL antes y después del tratamiento de solubilización en estado sólido.

Fase	2θ	h	k	l	Intensidad
Al_2CuMg	38.917	1	3	1	999
	19.179	0	2	0	796
	45.287	1	1	3	773
	34.965	1	1	2	654
	45.211	2	0	0	546
Al	38.48	1	1	1	999
	44.73	2	0	0	469
	78.25	3	1	1	278
	65.11	2	2	0	264
	112.05	3	3	1	122

Tabla 5.2: Ángulos 2θ de los planos más intensos de las fases presentes en la aleación Al-Mg-Cu

La finalidad del tratamiento térmico de solubilización en estado sólido es poner en solución sólida tanto al Cu como al Mg para después obtener una solución sólida metaestable, es decir, que los únicos picos que deberían presentarse son los correspondientes a la matriz de Al. En la tabla 5.2 se muestran los planos principales de las fases que pudieran presentarse en la muestras de la aleación Al-Cu-Mg.

En la figura 5.9, se muestra el difractograma de una muestra de la aleación AMC-PL después del tratamiento de solubilización en estado sólido y después del tratamiento de envejecimiento a 180°C por 1 semana. Como se puede observar en el difractograma, después del tratamiento de envejecimiento no aparecen picos los cuales pudieran estar relacionados con la aparición de precipitados.

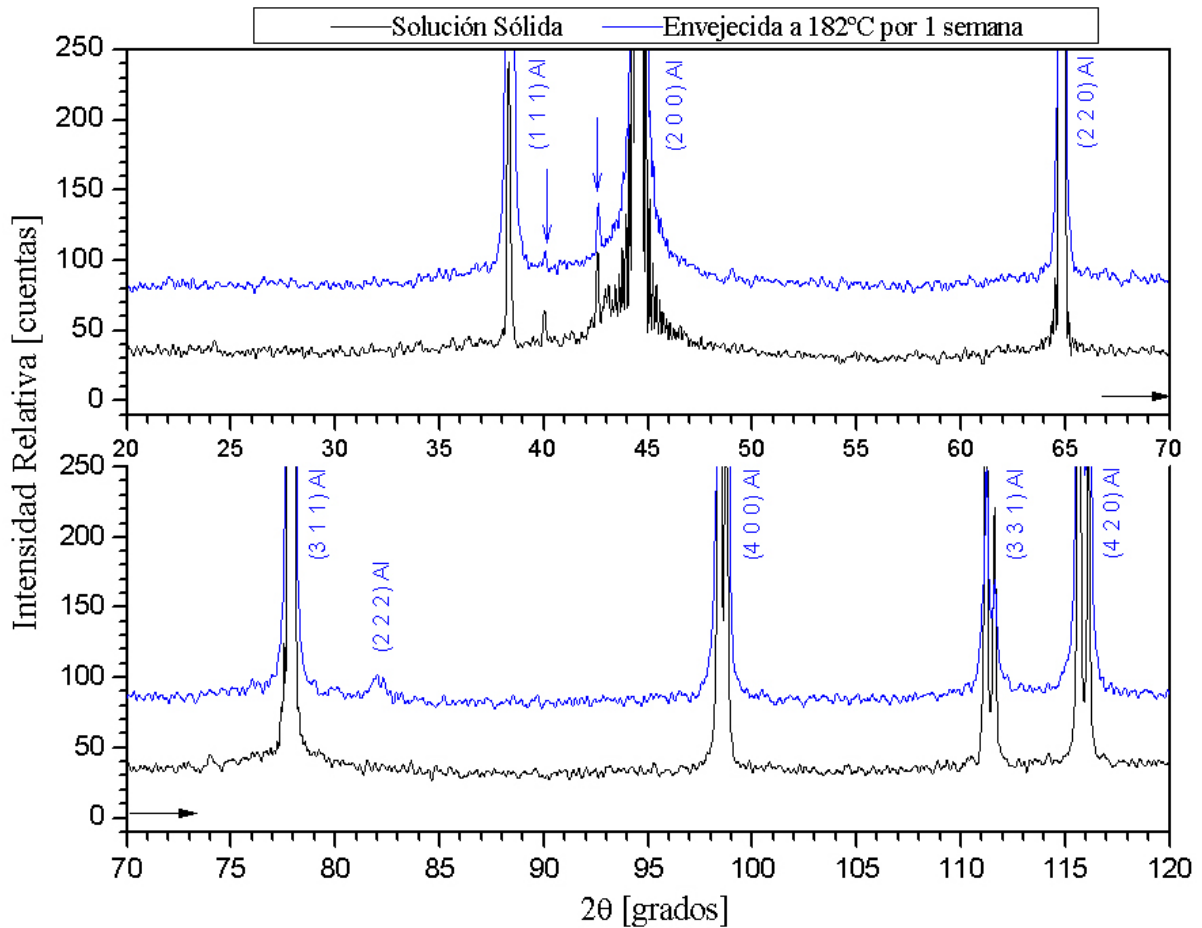


Figura 5.9: Difractograma de la aleación AMC-PL envejecida a 180°C.

Una manera de seguir la precipitación es analizando la influencia que tienen los precipitados sobre la matriz, esto puede realizarse al obtener el estado de los esfuerzos residuales de las muestras. Suponemos que debido a que las muestras siguieron el mismo proceso de fabricación y preparación, entonces los esfuerzos residuales serían ocasionados por la formación de los precipitados. Una primera idea del estado de esfuerzos ocasionados por los precipitados se obtiene al determinar los esfuerzos de tipo II (véase sección 5.4) en donde se obtiene la interacción entre un número grande de granos empleando el método de $Sen^2\psi$ descrito en la sección 3.5.1. En las figuras 5.10(a) a 5.10(e) se muestran las gráficas de $\varepsilon_{\phi\psi}$ en función de $Sen^2\psi$ y $Sen2|\psi|$, los puntos en dichas gráficas se ajustaron considerando un comportamiento lineal y con el valor de las pendientes se obtuvieron las componentes del tensor de esfuerzos.

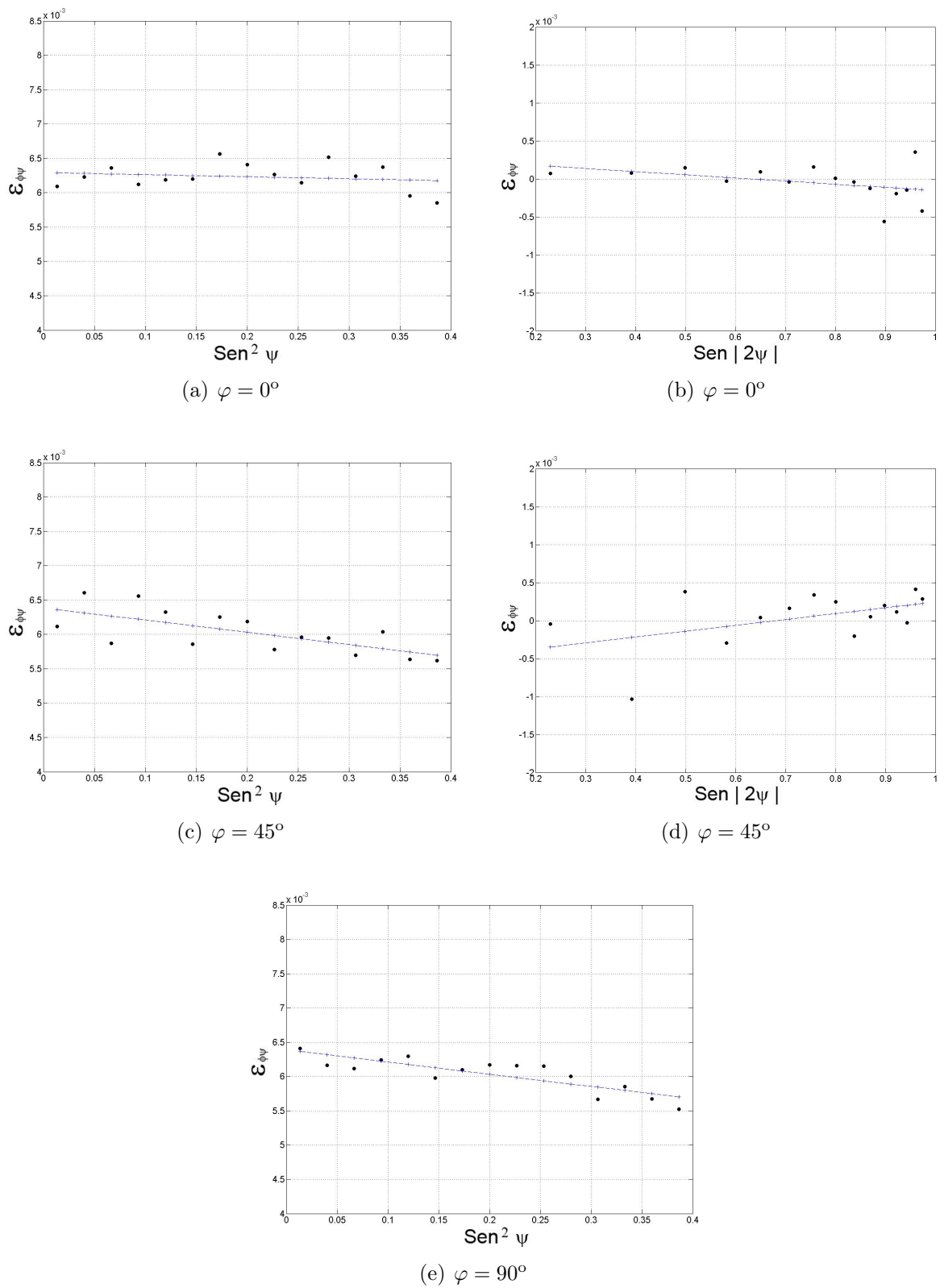


Figura 5.10: Comportamiento de la deformación de la red del Al en función del $\text{sen}^2\psi$ medido en las reflexiones de los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$.

Los tensores de esfuerzos para muestras sometidas a tratamiento térmico a $180^{\circ}C$ con distintos tiempos de permanencia se encuentran representados en las matrices 5.1 a 5.5.

$$(2\text{minutos}) \quad \sigma_{2M} = \begin{pmatrix} -119.69 & 0 & 0 \\ 0 & -39.78 & 0 \\ 0 & 0 & 0.721 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$(1\text{hora}) \quad \sigma_{1H} = \begin{pmatrix} -114.49 & 0 & 0 \\ 0 & -30.03 & 0 \\ 0 & 0 & 37.92 \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

$$(6\text{horas}) \quad \sigma_{6H} = \begin{pmatrix} -142.72 & 0 & 0 \\ 0 & -56.03 & 0 \\ 0 & 0 & 1.832 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

$$(3\text{días}) \quad \sigma_{3D} = \begin{pmatrix} -160.01 & 0 & 0 \\ 0 & -116.61 & 0 \\ 0 & 0 & 3.402 \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

$$(1\text{semana}) \quad \sigma_{1W} = \begin{pmatrix} -122.95 & 0 & 0 \\ 0 & -80.354 & 0 \\ 0 & 0 & 0.053 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

En la figura 5.11 se muestra la gráfica que nos describe el comportamiento de los esfuerzos normales (σ_{11} y σ_{22}) para muestras con distintos tiempos de envejecimiento a $180^{\circ}C$. En dicha gráfica se puede observar que la muestra de enfriamiento rápido(AQ) es la que exhibe el menor valor tanto de σ_{11} como de σ_{22} , conforme el tiempo de permanencia se incrementa el valor del los esfuerzos principales también se incrementa. Para la muestra con 3 días(3D) de permanencia a $180^{\circ}C$ se obtiene el valor de máximo de los esfuerzos, después de este tiempo el valor de los esfuerzos disminuye como se puede observar en la muestra envejecida por 1 semana (1W) a $180^{\circ}C$.

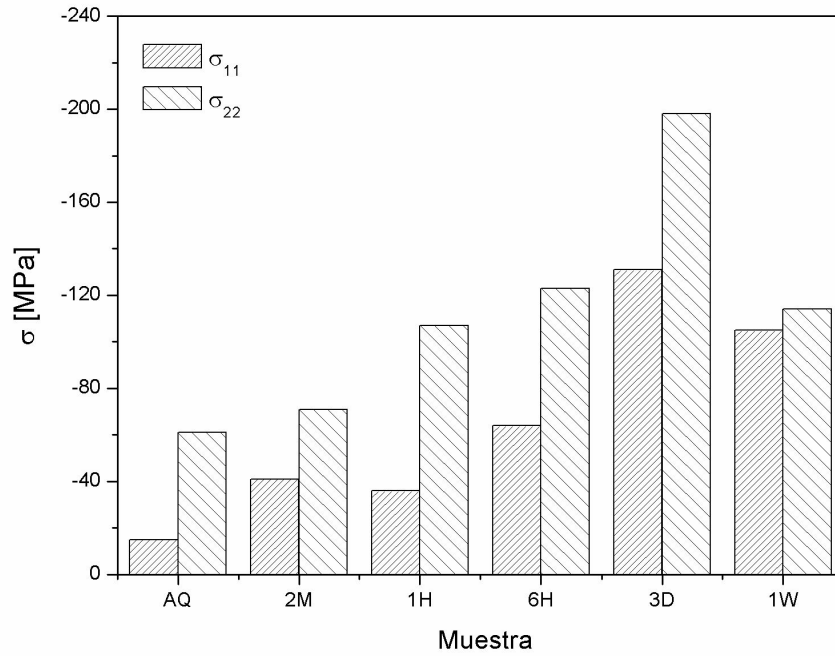


Figura 5.11: Comportamiento de los esfuerzos normales σ_{11} y σ_{22} del tensor de esfuerzos de muestras envejecidas a 180°C .

Para darnos una idea del orden de magnitud de los esfuerzos internos del material, se puede obtener el tensor de deformaciones, el cual se muestra representado en las matrices 5.6 a 5.10.

$$(2\text{ minutos}) \quad \varepsilon_{2M} = \begin{pmatrix} -1.52 & 0 & 0 \\ 0 & 0.034 & 10 \\ 0 & 0 & 0.82 \end{pmatrix} \times 10^{-3} \quad (5.6)$$

$$(1\text{ hora}) \quad \varepsilon_{1H} = \begin{pmatrix} 1.28 & 0 & 0 \\ 0 & -0.042 & 0 \\ 0 & 0 & -1.7 \end{pmatrix} \times 10^{-3} \quad (5.7)$$

$$(6\text{ horas}) \quad \varepsilon_{6H} = \begin{pmatrix} -1.8 & 0 & 0 \\ 0 & -0.09 & 0 \\ 0 & 0 & 1.04 \end{pmatrix} \times 10^{-3} \quad (5.8)$$

$$(3\text{ dias}) \quad \varepsilon_{3D} = \begin{pmatrix} -1.73 & 0 & 0 \\ 0 & -0.88 & 0 \\ 0 & 0 & 1.5 \end{pmatrix} \times 10^{-3} \quad (5.9)$$

$$(1\text{ semana}) \quad \varepsilon_{1W} = \begin{pmatrix} -1.36 & 0 & 0 \\ 0 & -0.53 & 0 \\ 0 & 0 & 1.04 \end{pmatrix} \times 10^{-3} \quad (5.10)$$

Otra manera de detectar el efecto de los precipitados sobre la matriz es por medio de la obtención del estado de esfuerzos de tipo III (véase sección **Anexo 1**) a través del análisis del método de anchos integrales descrito en la sección 3.4.1. Una manera de obtener información de manera cualitativa de la microestructura es a través de la obtención de las curvas de Williamson-Hall, en donde la pendiente se relaciona con las microdeformaciones, mientras que la ordenada al origen está relacionada con el inverso del tamaño de cristalito. La influencia que tiene la precipitación sobre el ancho integral de los picos se analizó empleando el método Rietveld. En la figura 5.12 se muestra un ajuste realizado a una muestra envejecida por 1 semana a 180°C. Como se puede observar en la figura, se obtiene un buen ajuste entre el patrón de difracción calculado y el patrón de difracción experimental. Como se mencionó anteriormente, los picos que se observan en los difractogramas corresponde a los picos pertenecientes a la matriz de Al, por lo que, el modelo empleado en los ajustes Rietveld fué la red cristalina del Al.

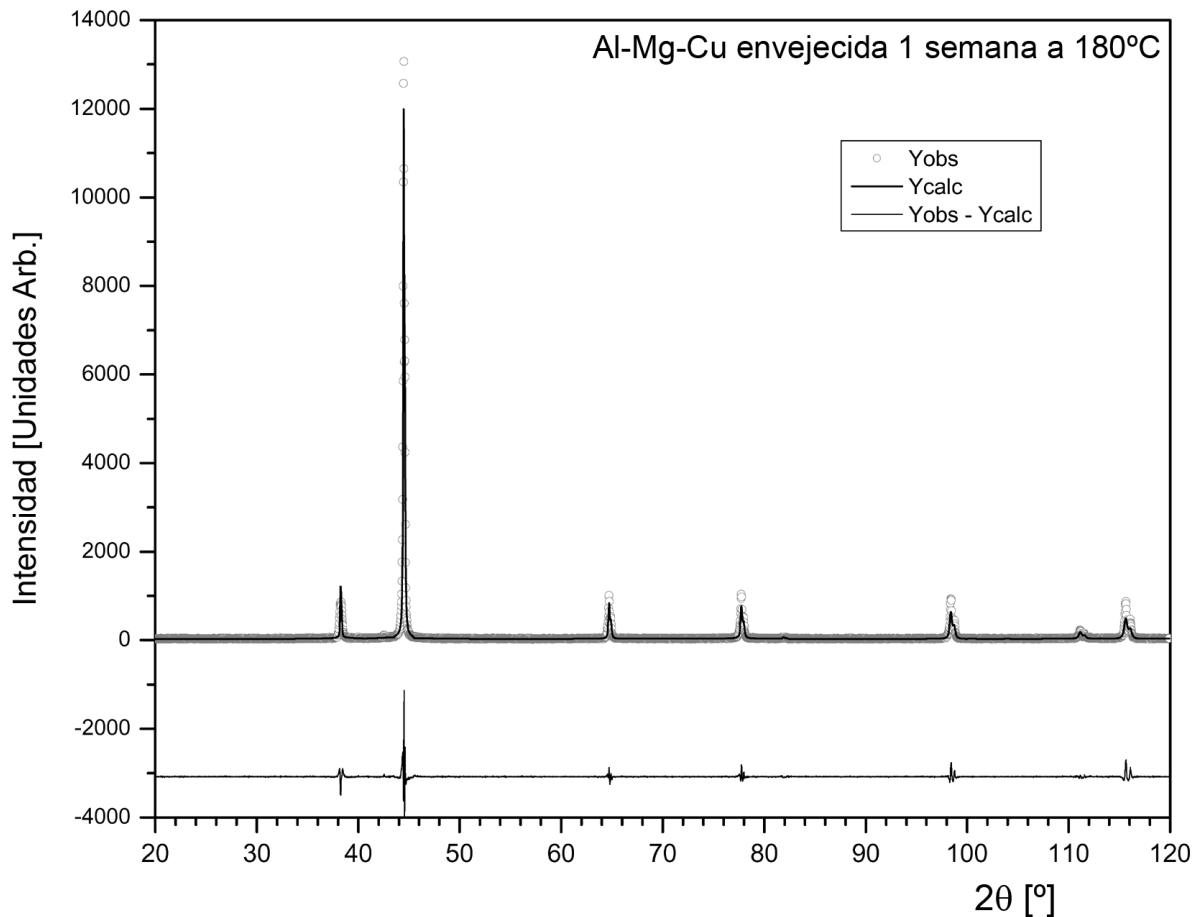


Figura 5.12: *Ajuste Rietveld realizado a una muestra envejecida por 1 semana a 180°C.*

En las figuras 5.13(a), 5.13(b) y 5.13(c) se muestran las curvas de Williamson-Hall obtenidas a distintas temperaturas y tiempos de envejecimiento.

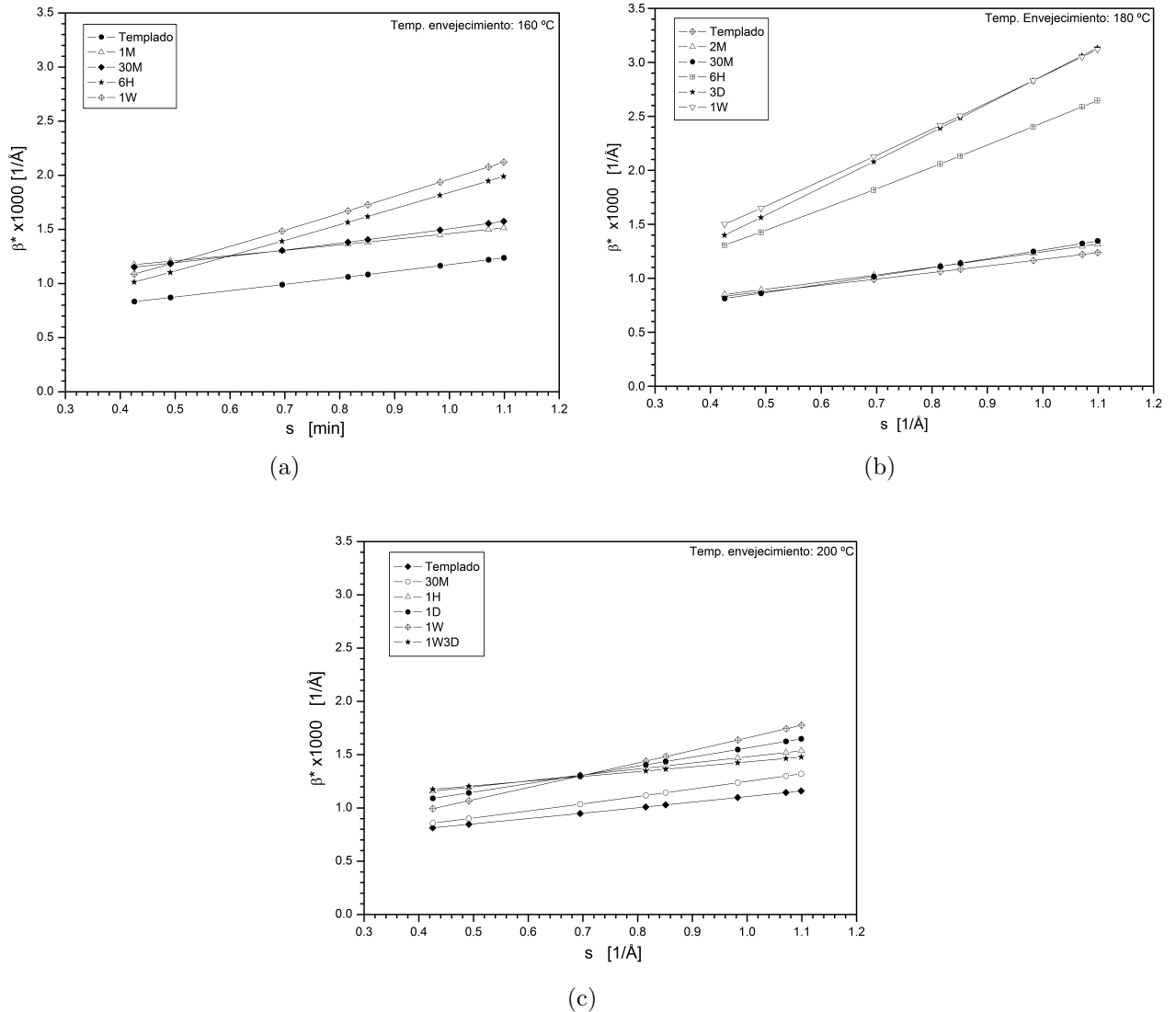


Figura 5.13: Curvas Williamson-Hall para la aleación Al-Mg-Cu envejecida a distintas temperaturas (a) 160°C, (b) 180°C y (c) 200°C.

Como se observa en la figura 5.13(a), para la aleación envejecida a 160°C la menor pendiente corresponde a la muestra en el estado de enfriamiento rápido, mientras que la de mayor pendiente corresponde a la muestra envejecida por 1 semana. El incremento en la pendiente para las muestras envejecidas por 1 minuto y 30 minutos es prácticamente nulo. En la aleación envejecida a 180°C (ver figura 5.13(b)) se puede observar que la menor pendiente corresponde a la muestra en estado de enfriamiento rápido, para las muestras envejecidas por 2 minutos y 30 minutos la pendiente se incrementa ligeramente,

mientras que a partir de 6 horas de envejecimiento las pendientes se incrementan considerablemente alcanzando su valor máximo a 3 días de envejecimiento, después las pendientes comienzan a disminuir. Para la aleación envejecida a 200°C (ver figura 5.13(c)), se puede observar que la menor pendiente corresponde al estado de enfriamiento rápido conforme el tiempo de envejecimiento se incrementa las pendientes aumentan gradualmente hasta alcanzar su valor máximo para la muestra envejecida por 1 semana. Para la muestra envejecida por 1 semana 3 días la pendiente disminuye considerablemente. En el estado de enfriamiento rápido, la pendiente positiva indica la presencia de microdeformaciones. En esta etapa no hay precipitados presentes, en consecuencia, la microdeformación en la matriz es probablemente ocasionada por la presencia de Mg y Cu en solución sólida. Para las 3 temperaturas de envejecimiento, en las primeras etapas de envejecimiento (de 2 minutos(2M) a 30 minutos(30M)) se ha reportado la aparición de aglomerados de Mg-Mg, Cu-Cu y Mg-Cu. Como se mencionó en el capítulo 2, estos aglomerados son desordenados e incoherentes con la matriz, por lo tanto, la microdeformación en la matriz puede ser similar a los elementos en solución sólida y la difracción de rayos X no es capaz de resolver el efecto de los aglomerados en la matriz.

Conforme el tiempo de envejecimiento se incrementa las pendientes se incrementan, indicando que las microdeformaciones en la matriz se van incrementando. En estas etapas se espera la probable aparición de las fases metaestables S'' y S' , dichas fases son coherentes con la matriz de Al, lo que trae por consecuencia que las distorsiones alrededor de estos precipitados se incremente con el tiempo en el tratamiento térmico. En la muestra envejecida a 160°C, después de una semana de envejecimiento la curva no disminuye su pendiente lo que indica que aun no se llega al estado de sobre-envejecimiento. Para la muestra envejecida a 180°C, a una semana de envejecimiento la pendiente de la curva de Williamson-Hall disminuye con respecto a la muestra envejecida por 3 días, lo que indica que en este punto se llega a la condición de sobre-envejecimiento. Para la muestra envejecida a 200°C, la pendiente de la muestra envejecida por 1 semana 3 días disminuye considerablemente con respecto a la muestra envejecida por una semana.

En las aleaciones endurecibles por envejecimiento se puede crear zonas de distorsión en la matriz alrededor de los precipitados; estas zonas producen efectos especiales en los patrones de difracción de rayos X.

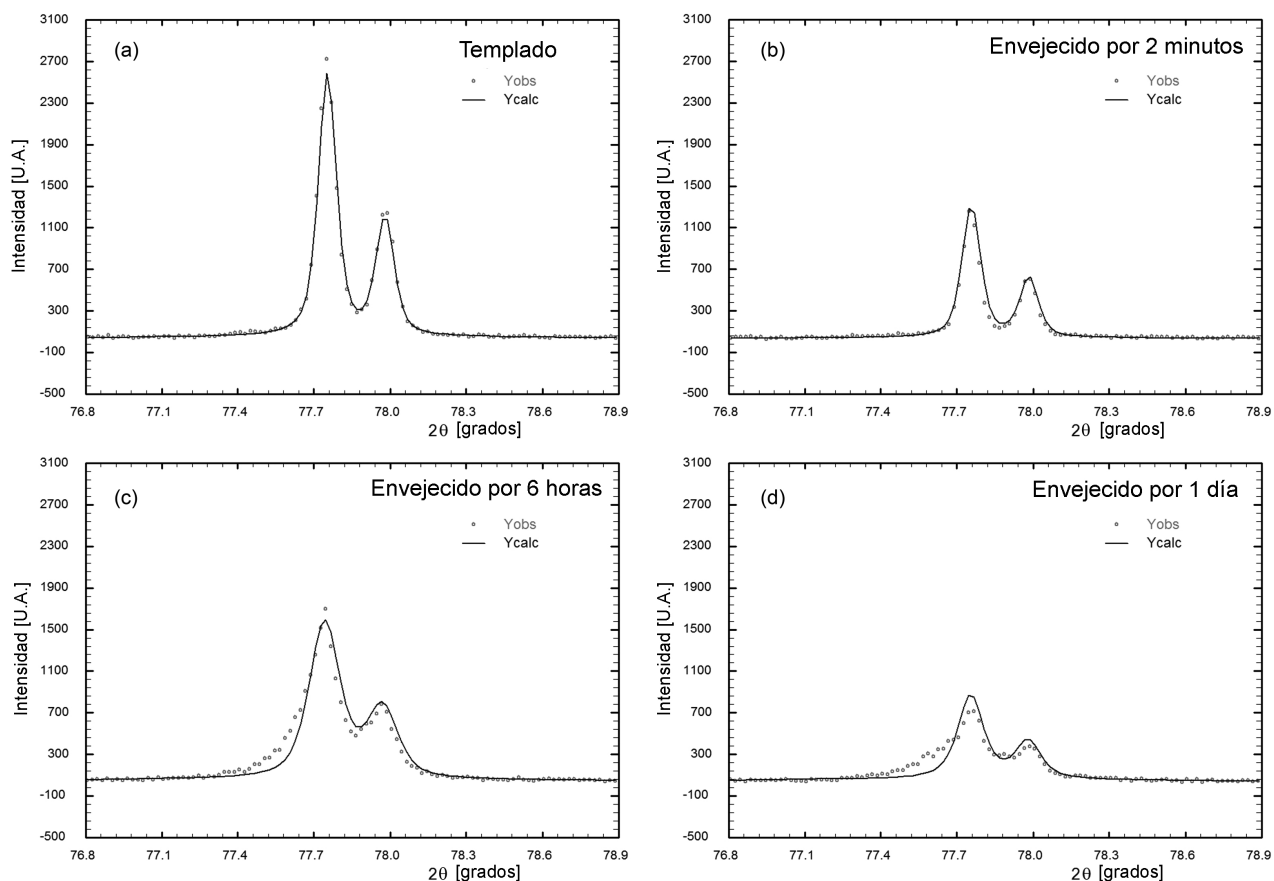


Figura 5.14: Ajuste del pico correspondiente a los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$ empleando el método Rietveld.

En la figura 5.14 se muestra el refinamiento Rietveld de los picos correspondientes a los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$ a distintos tiempos de envejecimiento. Como se puede observar para la condición de enfriamiento rápido (figura 5.14 (a)), se tiene un buen ajuste entre el patrón de difracción experimental y el patrón de difracción calculado, pero conforme el tiempo de envejecimiento incrementa los patrones de difracción calculados no se ajustan adecuadamente debido al crecimiento de los efectos de distorsión alrededor de los precipitados. En la figura 5.15 se muestra el ajuste de las curvas empleando la teoría propuesta por Houska para las estimación de los campos de desplazamiento alrededor de los precipitados.

Los resultados de la estimación de los factores $2M$ en función del tiempo de envejecimiento para los planos $(4\ 0\ 0)_{Al}$, $(3\ 1\ 1)_{Al}$ y $(2\ 2\ 0)_{Al}$ se muestra en la figura 5.16. En la condición de enfriamiento rápido, el factor $2M$ se fijó en 0 y se obtuvo un buen parámetro de ajuste, indicando que el campo

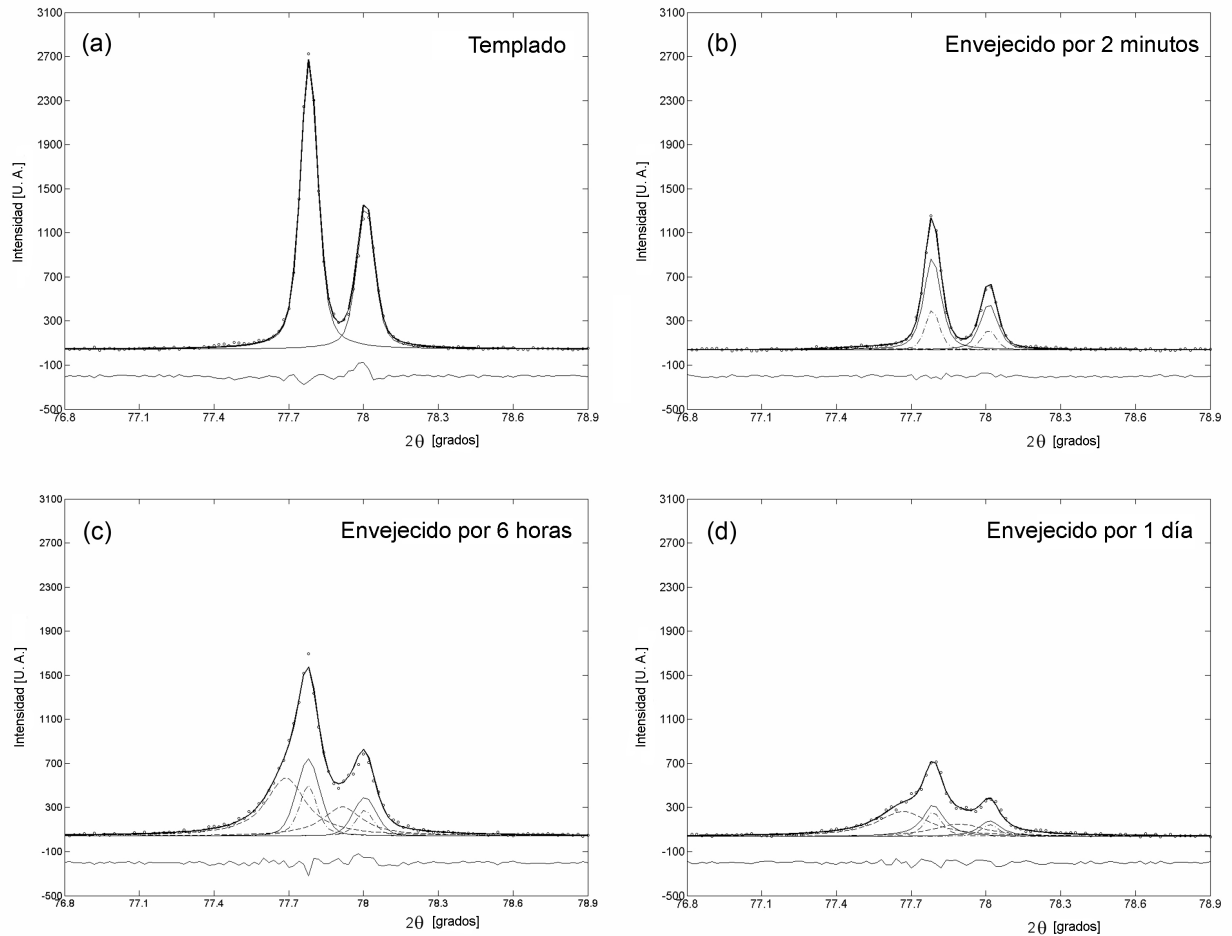


Figura 5.15: Ajuste del pico correspondiente a los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$ empleando los factores $2M$.

de desplazamiento en esta condición no está presente o es muy pequeña para ser detectada. Para las muestras 2M y 30M el *factor 2M* se detectó a pesar de que su valor es menor que 1. Como lo predice la teoría, el *factor 2M* se incrementa con el tiempo de envejecimiento, para los planos $(4\ 0\ 0)_{Al}$ y los planos $(3\ 1\ 1)_{Al}$ el máximo valor del *factor 2M* se obtiene a 3 días de envejecimiento mientras que para el plano $(2\ 2\ 0)_{Al}$ el valor máximo se obtiene después de 1 semana de envejecimiento. Conforme el *factor 2M* se incrementa la contribución correspondiente a las cuasilíneas se hace más evidente.

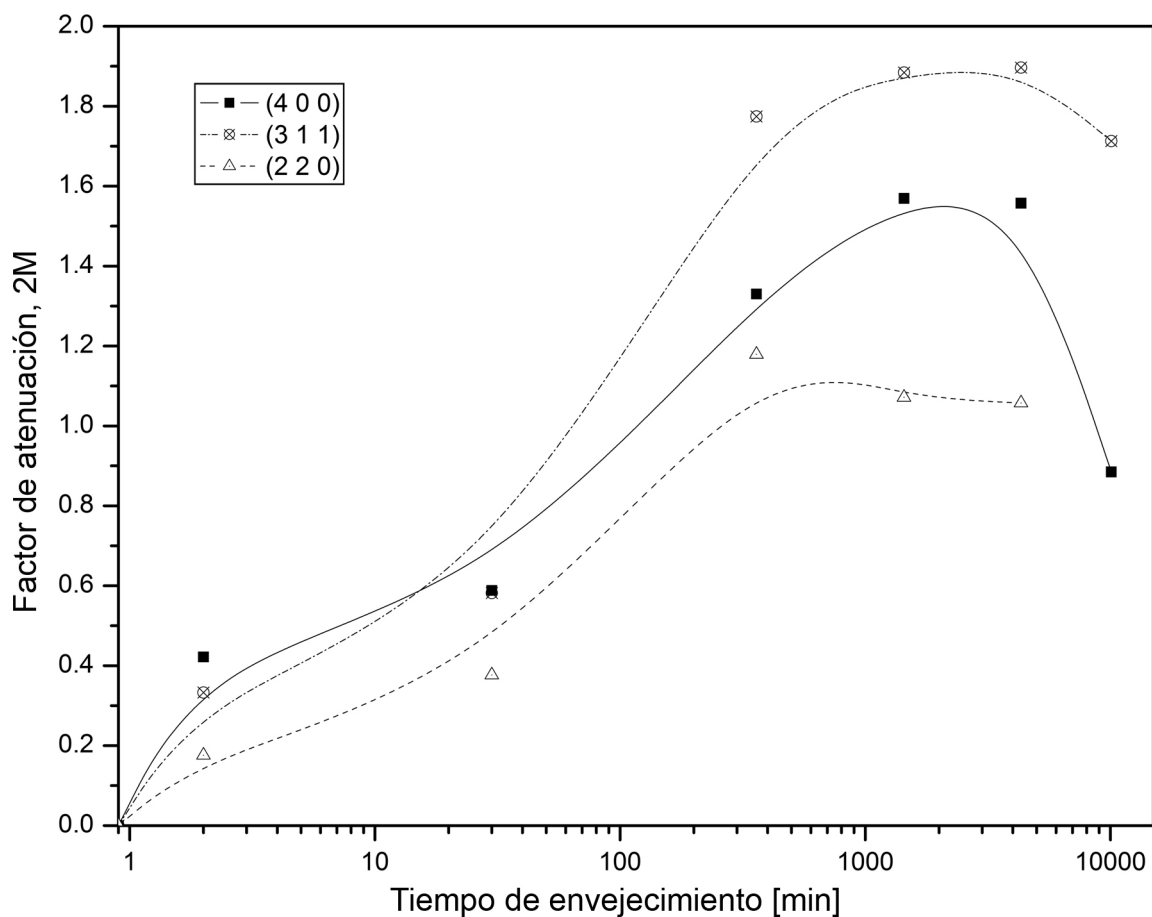


Figura 5.16: Comportamiento de los factores $2M$ en función del tiempo de envejecimiento.

Otro parámetro importante para seguir la secuencia de precipitación en las aleaciones Al-Mg-Cu es la variación del parámetro de red. La adición de Mg ocasiona un incremento en el parámetro de red del Al, mientras que se las adiciones de Cu provocan una disminución en el parámetro de red del Al (véase sección 2.2.1 y 2.2.2). Para realizar dichas mediciones se empleó un estándar interno de Si policristalino con el fin de determinar el cero del difractómetro y tomar como única contribución al corrimiento de los picos la variación del parámetro de red.

En las muestras de enfriamiento rápido el parámetro de red es de 0.40736 nm, este valor corresponde con el parámetro reportado para las soluciones sólidas de aleaciones binarias Al-Mg (ver figura 2.3), debido al contenido de Mg en la aleación la influencia que tiene éste sobre el parámetro de red del Al es predominante mientras que la influencia que tiene el Cu es marginal. El parámetro de red del Al es de 0.40488 nm lo que indicaría el Cu y el Mg en solución sólida ocasionan una microdeformación de la red del 0.6125 %.

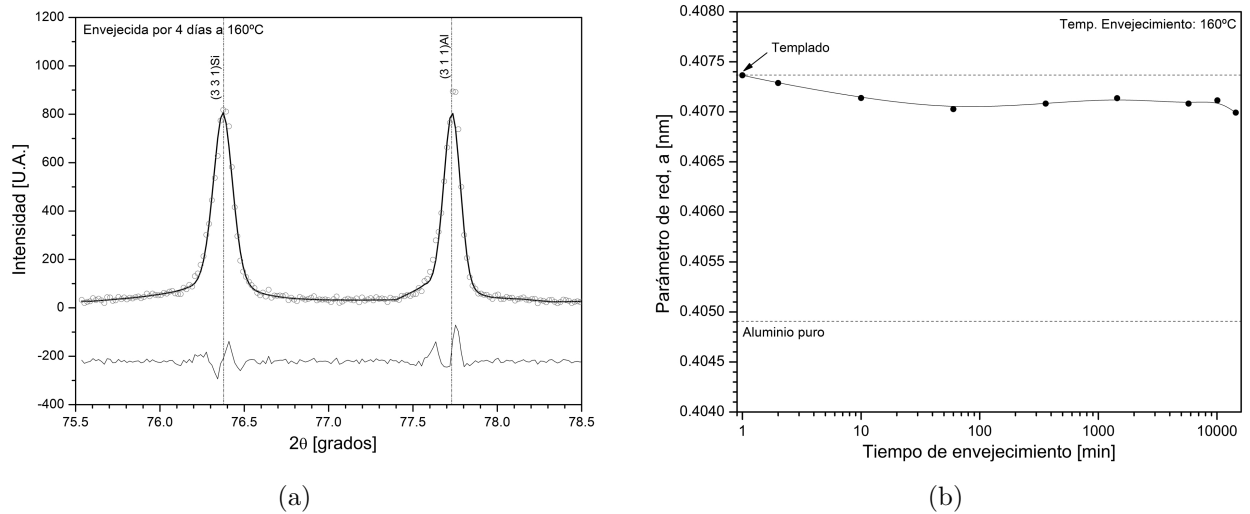


Figura 5.17: Variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de envejecimiento a 160°C

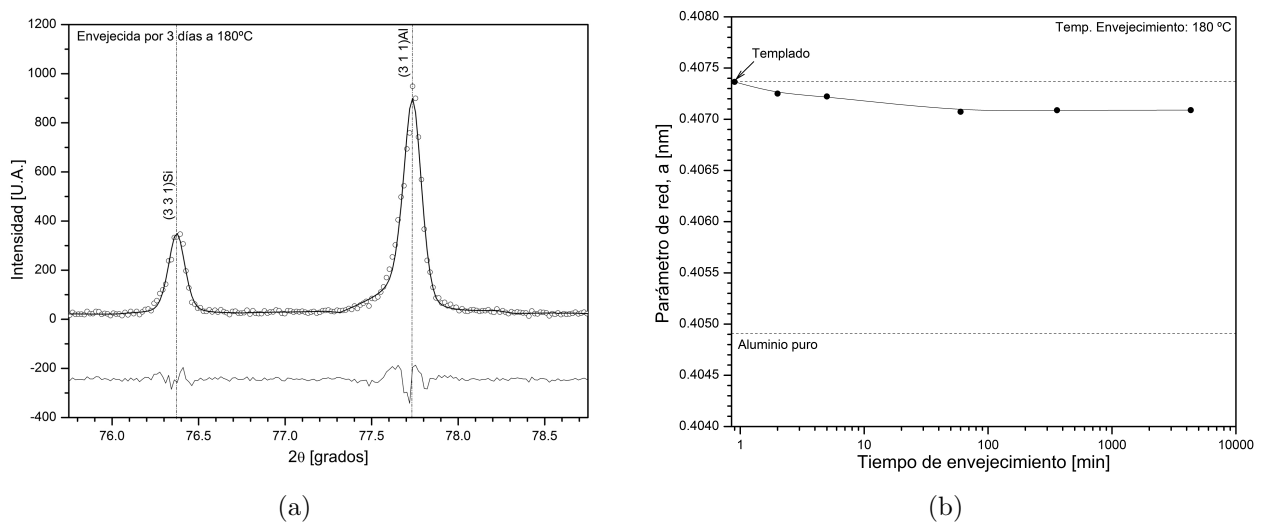


Figura 5.18: Variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de envejecimiento a 180°C

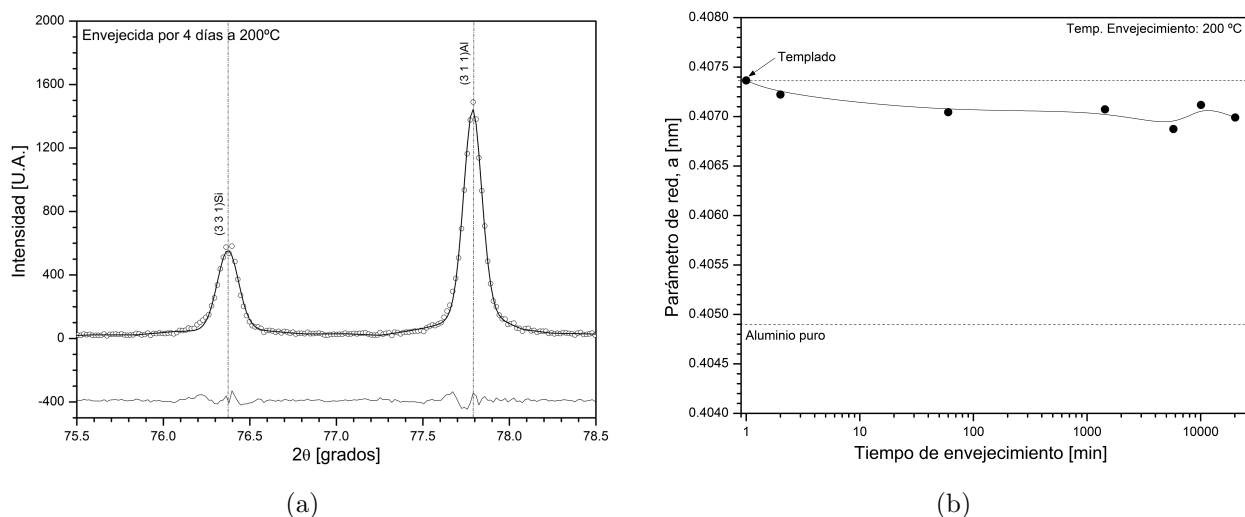


Figura 5.19: Variación del parámetro de red del Al en función del tiempo de envejecimiento a 200°C

Conforme el tiempo de envejecimiento aumenta el parámetro de red de la aleación disminuye, es decir, que el Mg deja la solución sólida para formar los precipitados. Conforme el Mg y el Cu dejan la solución sólida, las microdeformaciones deberían disminuir ya que la red cristalina de la aleación se relaja. Sin embargo, las curvas de Williamson-Hall indican que conforme el tiempo de envejecimiento aumenta las microdeformaciones aumentan lo que indicaría este aumento en las microdeformaciones es ocasionado principalmente por la presencia de los precipitados. La aleación tiene 4.28 % en peso (4.746 % atómico) de Mg y un 0.68 % en peso (0.289 % atómico) de Cu. Suponiendo que el Cu, el cual es el elemento que se encuentra en menor concentración en la aleación, reaccionara su totalidad para precipitar la fase de equilibrio $S(Al_2CuMg)$ entonces al menos un 4.457 % atómico de Mg permanece en solución sólida, lo que provoca que el parámetro de red de la aleación no alcance el valor del parámetro de red del Al puro.

5.4. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución(HRTEM)

La presencia de fases metaestables, en las aleaciones endurecidas por precipitación, juegan un papel primordial en la evolución de su comportamiento mecánico. La secuencia de precipitación en las aleaciones Al-Mg-Cu aún sigue siendo controversial, el problema ha sido abordado por un gran número de grupos de investigación internacionales en los cuales algunos apoyan la existencia de la fase metaestable S'' , mientras que otras refutan su existencia. Estudios recientes realizados empleando microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés) apoyan la idea de que la

fase S'' es una variante de orientación de la fase estable S (Al_2CuMg). Basándose en dicha suposición se analizaron imágenes de HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg.

Como se menciona en el capítulo 2, se ha reportado que la relación epitaxial entre la fase S y la matriz de Al es:

$$(0\ 1\ 0)_S // (0\ 2\ 1)_{Al} \quad [1\ 0\ 0]_S // [1\ 0\ 0]_{Al}$$

En el esquema de la figura 5.20(a) se muestra una proyección de las redes del Al y la fase S de acuerdo con la relación epitaxial. En la figura se puede observar que las direcciones $[1\ 0\ 0]_{Al}$ y $[1\ 0\ 0]_S$, son paralelas. Las direcciones $[0\ 1\ 0]_{Al}$ y $[0\ 1\ 3]_S$ tienen una diferencia de 2.92° , mientras que las direcciones $[0\ 0\ 1]_{Al}$ y $[0\ \bar{2}\ 1]_S$ tienen una diferencia de 5.75° . De acuerdo con esta relación de orientación existen 12

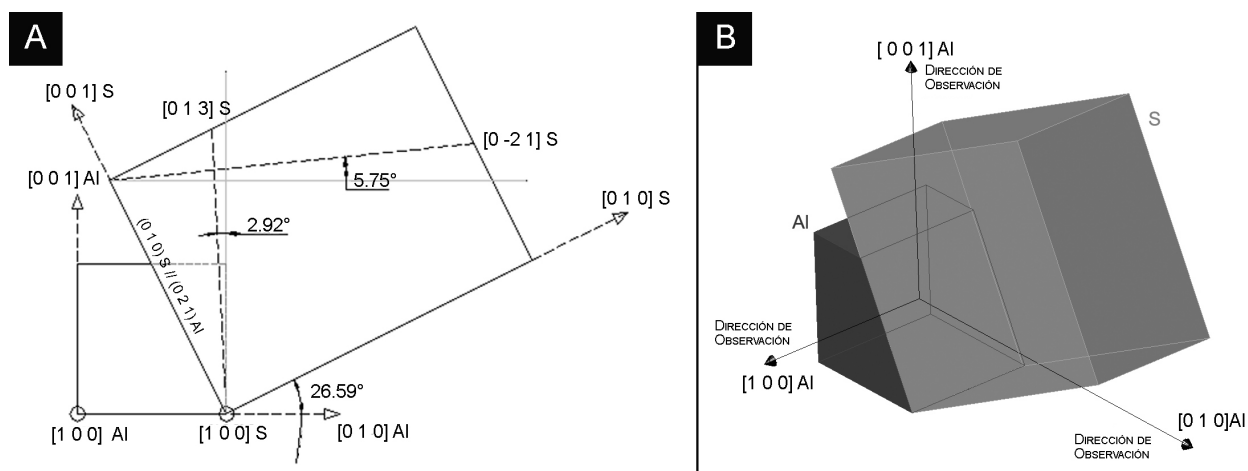


Figura 5.20: (a) Proyección de las redes del Al y la fase S de acuerdo con la relación epitaxial $(0\ 2\ 1)_{Al} // (0\ 1\ 0)_S$; $[1\ 0\ 0]_{Al} // [1\ 0\ 0]_S$. (b) Diagrama en 3D de la relación epitaxial entre las redes del Al y la fase S.

variantes. En las figuras 5.21(a-c) se muestran 3 de estas variantes de orientación (las otras 9 variantes restantes se forman por la rotación de estas 3 con respecto a la matriz de Al). En dichos Patrones de Difracción Simulados(PDS) los puntos grises corresponde a la reflexiones provenientes de los planos de la matriz de Al, los puntos negros corresponden a los reflexiones provenientes de los planos de la fase S, mientras que los círculos rellenos corresponden a reflexiones generadas aparentemente por doble difracción.

La variante I, mostrada en la figura 5.21(a), es la variante identificada como patrón de difracción característico de la fase S. La variante II, mostrada en la figura 5.21(b), corresponde al patrón de difracción que ha sido identificado como la fase S'', mientras que la variante III de la figura 5.21(c), aún no se ha reportado experimentalmente.

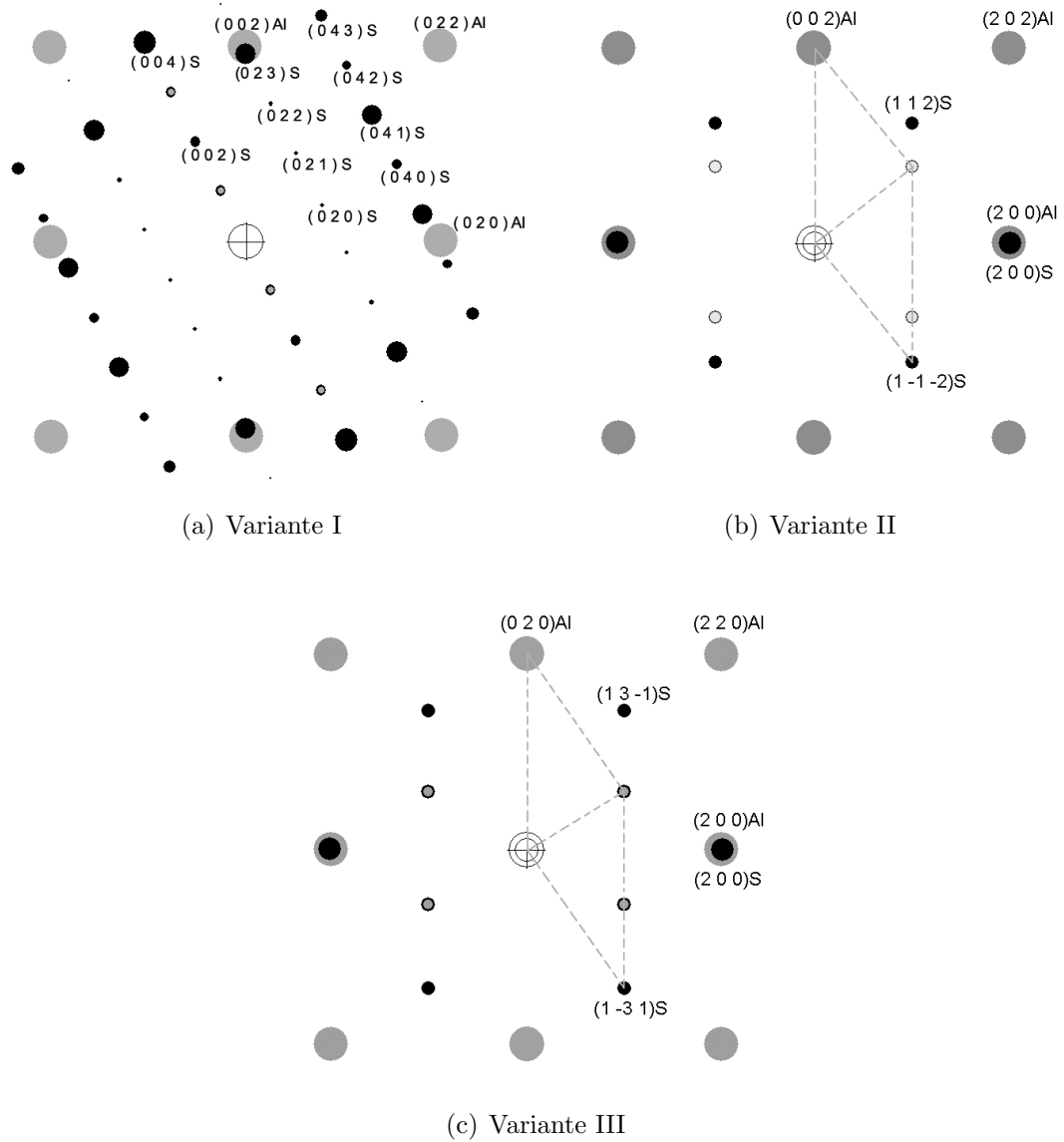


Figura 5.21: *Patrones de Difracción Electrónica Simulados para las variantes de orientación de la fase S con respecto a la red del Al.*

En las figuras 5.22(a), 5.23(a) y 5.24(a) se muestran las imágenes obtenidas por HRTEM de 3 regiones de la aleación Al-Cu-Mg envejecida a 150°C por 4 días, mientras que en las figuras 5.22(b), 5.23(b) y 5.24(b) se muestran las Transformadas Rápidas de Fourier(TRF) correspondientes a estas regiones. Como se puede observar, las TRF de estas zonas exhiben patrones similares a los observados a los patrones de difracción simulados para las variantes de la fase S con respecto a la matriz de Al(ver figura 5.21). La TRF de la figura 5.22(b) la cual corresponde a la región mostrada en la figura 5.22(a) es similar a la variante de orientación I (5.21(a)), la cual como se menciono anteriormente ha sido identificada como la fase S. La figura 5.22(d) muestra la TRF inversa al aplicar un filtro de Fourier sobre las reflexiones del Al, donde se observa la imagen esperada para la red del Al en el eje de zona [1 0 0]. De manera similar en la figura 5.22(c) se muestra la transformada TRF inversa cuando se aplica el filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado de tal manera que se extrae la información de la matriz de Al para mostrar de manera clara la estructura del precipitado. En la figura 5.23(b) se

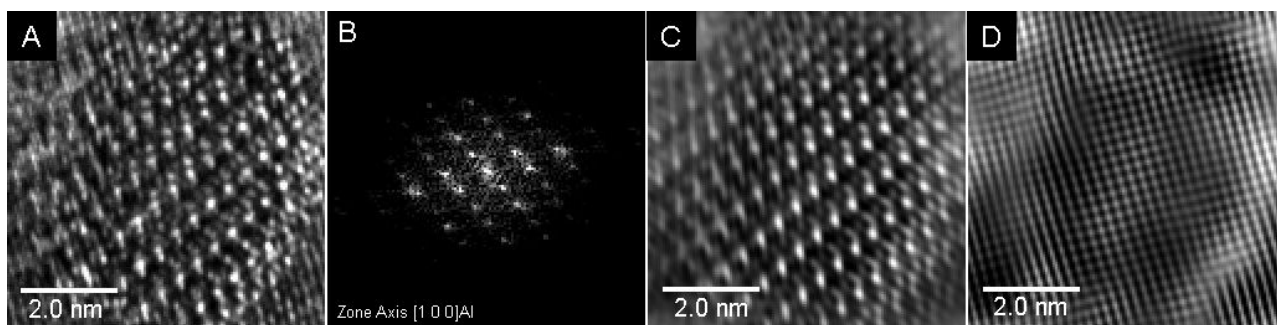


Figura 5.22: Imagen obtenida por HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg envejecida por 4 días a 150°C (a) Región en donde se muestra un precipitado. La TRF de dicha zona (b) se ha identificado como el patrón de difracción electrónico característico de la fase S. La TRF muestra un patrón similar al PDS obtenido para la variante de orientación I. (c) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado. (d)TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones de la matriz de Al.

muestra la TRF de la imagen de HRTEM mostrada en la figura 5.23(a). Este patrón ha sido reportado como el correspondiente a la fase metaestable Sz es similar al patrón de difracción simulado para la variante de orientación II (figura 5.21(b)). En la imagen de HRTEM mostrada en la figura 5.23(a) no es posible observar un contraste proveniente del precipitado. Por lo tanto, al aplicar el filtro de Fourier sobre las reflexiones de la matriz, la TRF inversa es similar a la mostrada en la figura 5.22(d). Cuando el filtro de Fourier es aplicado sobre las reflexiones del precipitado, la TRF inversa (ver figura 5.23(c)) muestra una imagen ligeramente similar a la imagen observada para la matriz de Al. Este pequeño cambio entre las dos redes cristalinas genera patrones de Moiré los cuales pueden ser confundidos con la presencia de una fase. Por medio de la FRT de la figura 5.24(b), la cual corresponde a la región mostrada en la figura 5.24(a), se puede observar que es similar al patrón de difracción simulado para la

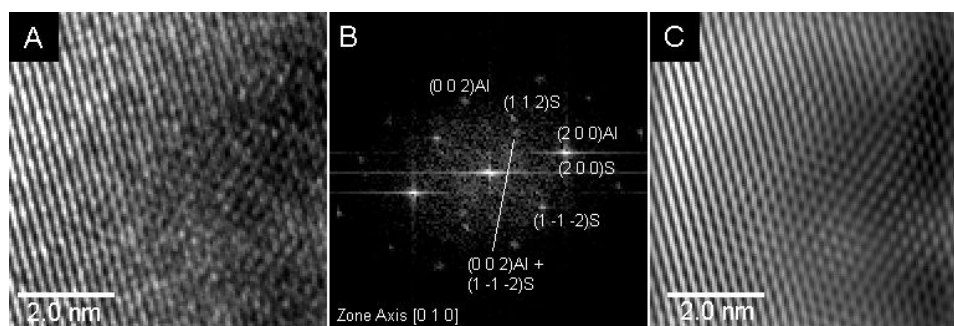


Figura 5.23: Imagen obtenida por HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg envejecida por 4 días a 150°C (a) Región en donde al obtener la TRF de dicha zona (b) se observa el patrón de difracción electrónica que se ha sido asociado a la fase S". La TRF muestra un patrón similar al PDS obtenido para la variante de orientación II. (c) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado.

variante III (figura 5.21(c)). De la misma manera, en la imagen de la región no es posible detectar un contraste originado por el precipitado, solamente mediante la obtención de la TRF es posible detectar la presencia de una red cristalina adicional. Cuando se aplican el filtro de Fourier sobre las reflexiones de la matriz, la TRF inversa es similar a la mostrada en la figura 5.22(d), al obtener la TRF inversa aplicando el filtro de Fourier sobre las reflexiones adicionales se obtiene la imagen mostrada en la figura al aplicar el filtro de Fourier sobre las reflexiones de la matriz, la TRF inversa es similar a la mostrada en la figura 5.24(c). La introducción de esta variante de orientación proporciona información adicional que apoya la idea de que la fase S" puede ser entendida como un efecto de interferencia entre la red cristalina de la fase S y la matriz de Al.

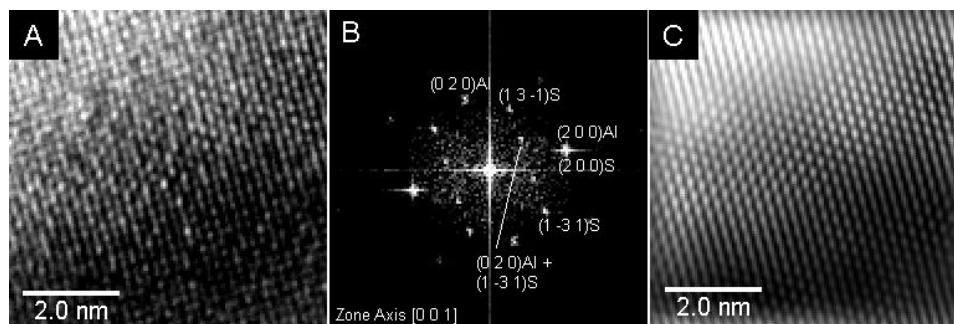


Figura 5.24: Imagen obtenida por HRTEM de una muestra de Al-Cu-Mg envejecida por 4 días a 150°C (a) Región en donde al obtener la TRF de dicha zona (b) se observa un patrón similar al PDS obtenido para la variante de orientación III. (c) TRF inversa en donde se ha aplicado un filtro de Fourier sobre las reflexiones del precipitado.

El análisis de las micrografías de los precipitados se dificulta debido a que las precipitados están embebidos en la matriz de Al, por lo que es necesario aislar la información proveniente de cada una de las redes cristalinas presentes. Como se mencionó en la sección 3.7, un concepto importante en la interpretación de las imágenes de microscopía es la *función de transferencia* en donde mientras más planos estén involucrados en la formación de la imagen antes del primer corte más definida será la fase observada.

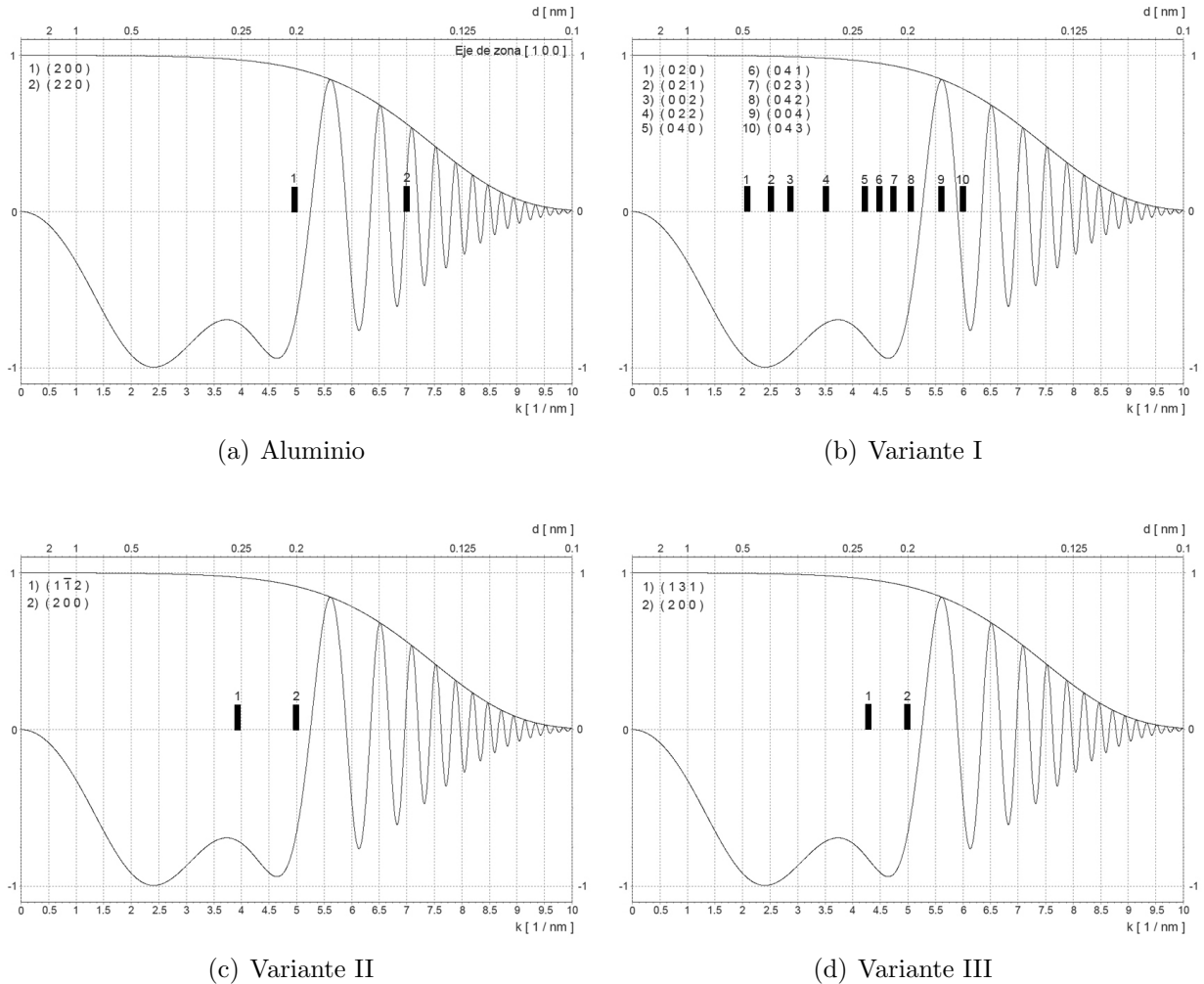


Figura 5.25: *Función de transferencia para el microscopio JEOL 2010F en donde se colocaron las reflexiones observables para cada una de las redes cristalinas. (a) Red cristalina del Al en el eje de zona [1 0 0]; (b) Fase S en el eje de zona [1 0 0]; (c) Fase S en el eje de zona [0 2 1] y (d) Fase S en el eje de zona [0 1 3].*

Las imágenes de microscopía de alta resolución mostradas en las figuras 5.23(a) y 5.24(a) no presentan un contraste notorio con respecto a la matriz de Al, y es posible identificar la presencia de un ordena-

miento distinto al del Al únicamente al obtener su TRF. En las figuras 5.25(a-d), se muestra la *función de transferencia* para el microscopio empleado y en la cuales se colocaron las reflexiones observables en el eje de zona en el cual se encuentran orientadas las fases presentes. En la figura 5.25(a) se muestra la *función de transferencia* y se anexaron las distancias interplanares pertenecientes a la matriz de Al en el eje de zona $[1\ 0\ 0]$. Las imágenes de HRTEM de la matriz de Al no tienen un contraste muy definido debido a que únicamente dos planos cristalinos intervienen en la formación de la imagen. En la figura 5.25(b) se muestra la *función de transferencia* y las distancias interplanares de los planos que aparecen para la variante I de la fase S, como se puede observar antes del primer corte intervienen al menos 8 planos en la formación de la imagen, por este motivo las imágenes obtenidas tiene bastante contraste y se ven muy bien definidas. Sin embargo, para las variantes II y III las imágenes están formadas por únicamente 2 planos, como se muestra en las figuras 5.25(c) y 5.25(d), esto trae por consecuencia que las imágenes del ordenamiento presente no tengan una diferencia de contraste notable con respecto a la matriz de Al. En consecuencia, esto dificulta su interpretación.

Para ayudarnos a interpretar las imágenes de HRTEM se simularon imágenes tanto de la matriz de Al como de la fase S en las variantes II y III. Como se mencionó en la sección 2.3.1, la fase S tiene una estructura cristalina ortorrómbica, con un grupo espacial Cmc m (No. 63), y parámetros de red $a_S = 0.430 \pm 0.001nm$, $b_S = 0.930 \pm 0.013nm$ y $c_S = 0.780 \pm 0.01nm$. Las posiciones atómicas del Al, Cu y Mg en la estructura de la fase S se muestran en la tabla 5.3. La imagen simulada de las matriz

Átomo	X	Y	Z
Cu	0	0.072	0.25
Mg	0	0.778	0.25
Al	0	0.356	0.056

Tabla 5.3: *Posiciones atómicas de los elementos de la fase S para el modelo propuesto por Perlitz y Westgren[68, 70].*

de Al se muestra en la figura 5.26(a) en este se puede observar un patrón de cuadros similar al encontrado en las imágenes experimentales mostrada en la figura 5.22(d). En la figura 5.26(b) se muestra una imagen simulada perteneciente a la variante II de la fase S, en esta imagen se puede observar un patrón de puntos similar al observado en imagen experimental filtrada de la figura 5.23(c). Mientras que en la figura 5.26(c), se muestra la imagen simulada de la variante III de la fase S en donde se observa un patrón similar al observado en la imagen experimental filtrada de la figura 5.24(d).

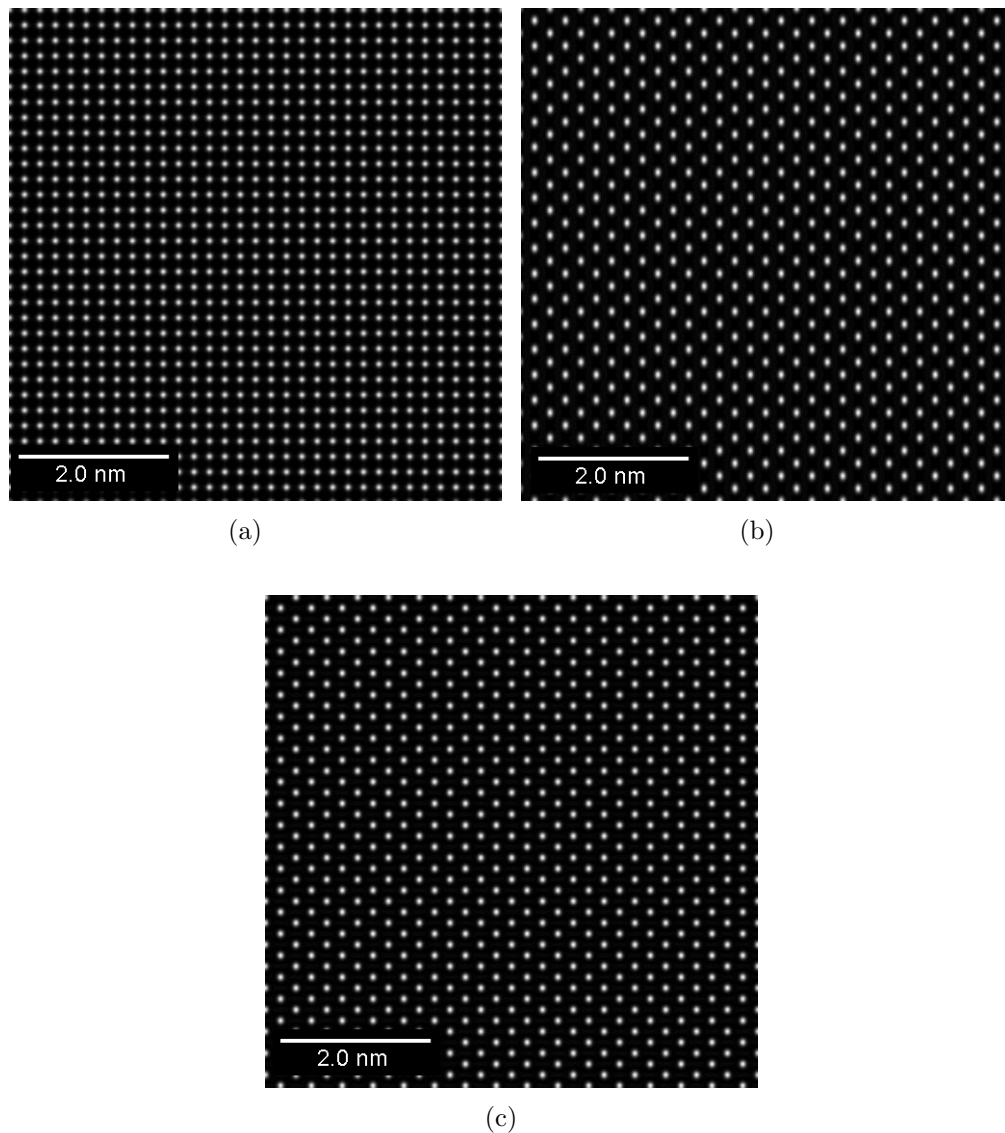


Figura 5.26: Imágenes simuladas para (a) Red cristalina del Al en el eje de zona $[1\ 0\ 0]$ y para la red cristalina de la fase S en el eje de zona (b) $[0\ \bar{2}\ 1]$ y (c) $[0\ 1\ 3]$.

En el caso de los precipitados, estos se encuentran inmersos en la matriz de Al, por lo tanto la imagen experimental es la interferencia de las dos redes. Dichas redes al interactuar entre si pueden formar patrones de Moiré. Para entender la interacción de las dos redes se empalmaron las imágenes provenientes de las redes del precipitado en las variantes II y III con la imagen proveniente de la red de la matriz de Al. En la figura 5.27(a) se muestra la interferencia de la red de la matriz con la variante II en este se puede observar un patrón de Moiré similar al que ha sido identificado como la fase S". En la figura 5.27(b) se muestra la interferencia de la red de la matriz con la variante III de la fase S, en este caso el patrón de Moiré generado no es tan evidente pero la imagen generada es similar a la

imagen experimental presentada en la figura 5.24(c).

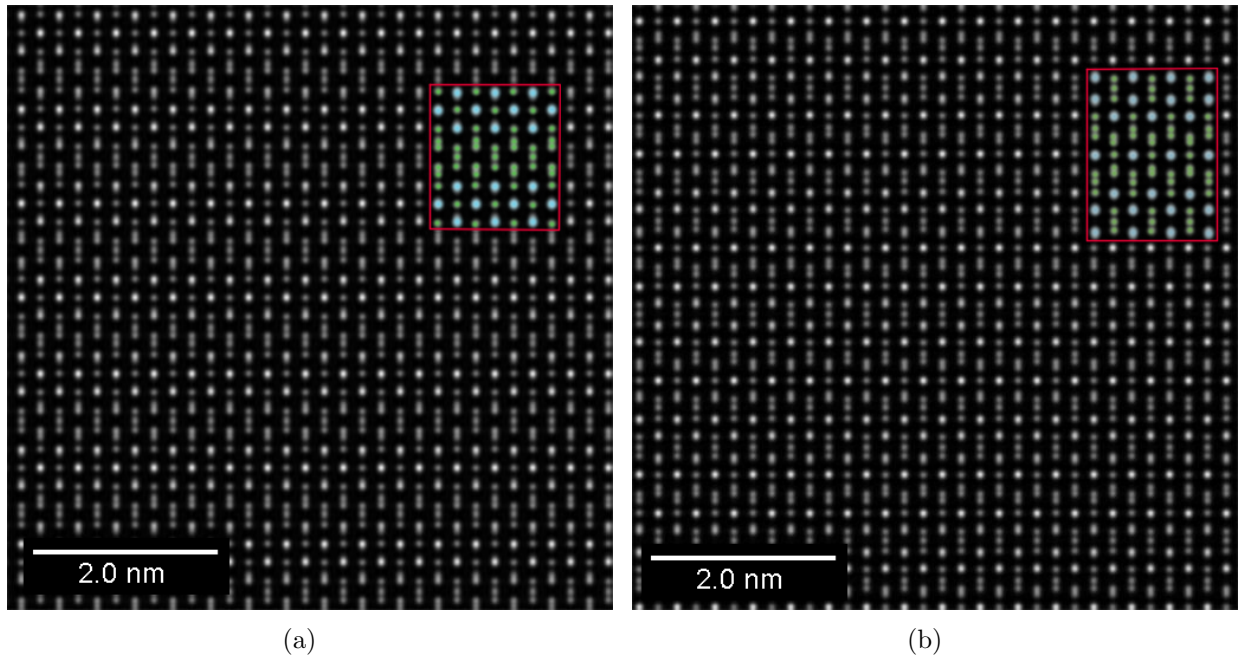


Figura 5.27: *Superposición de la red cristalina del Al en el eje de zona $[1\ 0\ 0]$ con la red cristalina de la fase S en el eje de zona (a) $[0\ \bar{2}\ 1]$ y (b) $[0\ 1\ 3]$.*

Discusión

Las curvas DSC obtenidas para las aleaciones Al-Mg-Cu presentan grandes similitudes con las curvas DSC reportados para las aleaciones Al-Cu-Mg, ver figura D.1, lo que podría indicar que la secuencia de precipitación de estas aleaciones es la misma.

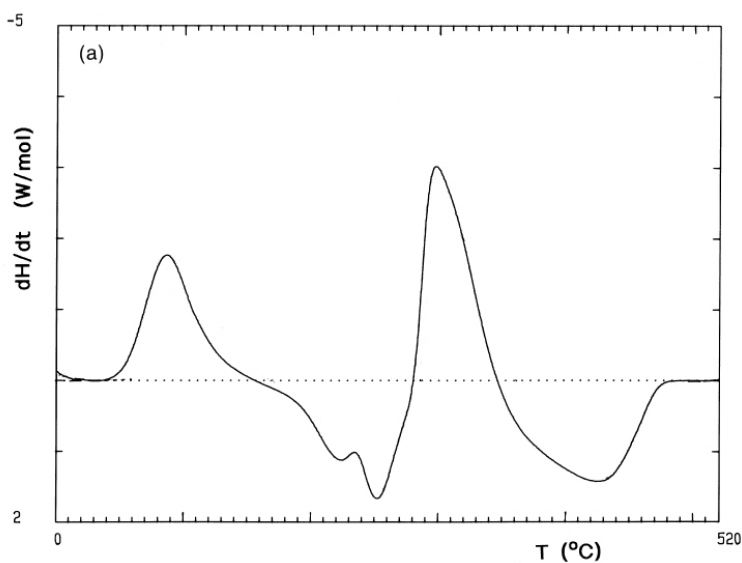


Figura D.1: *Termograma de DSC obtenido con una velocidad de calentamiento de 20°C/min para una aleación Al-2.03 % Cu-1.28 % Mg (% peso) con tratamiento de solubilización en estado sólido a 525°C [69].*

Una de las principales diferencias se presenta en el segundo pico exotérmico (ver figura 5.2), el cual aparece a 135°C aproximadamente. En las aleaciones Al-Mg-Cu el pico es más delgado y de menor intensidad que el de las aleaciones Al-Cu-Mg lo que indica que el intervalo de formación de la fase es más estrecho. Este pico ha sido relacionado con la formación de zonas GPB. Como ha sido reportado en la literatura, la estabilidad de las zonas GPB, la cual se entiende como una aglomeración de átomos de Cu y Mg, está relacionada con el contenido de Mg esto podría ocasionar que las zonas GPB se forman

de manera más homogénea. En la figura 5.5, se muestra las curvas DSC de la aleación en función del tiempo de envejecimiento. En donde se puede observar que después de 2 minutos de envejecimiento a 180°C no aparece el pico relacionado con la formación zonas GPB.

El comportamiento mecánico observado para la aleación después de ser sometido al tratamiento de envejecimiento a 180°C se muestra en la figura 5.6(b). Después de 2 minutos de envejecimiento, se observa un incremento en la dureza de la aleación, el mecanismo de endurecimiento relacionado con este rápido incremento en la dureza del material aun no ha sido determinado claramente. Se han propuesto varios mecanismos entre los que están la formación de aglomerados (Cu-Cu, Cu-Mg y Mg-Mg), la interacción vacancia-solutos y la formación de zonas GPB.

Empleando la técnica de DRX se pudo observar que en las primeras etapas de envejecimiento, las microdeformaciones asociadas a las fases presentes son similares a la muestra después del enfriamiento, donde las microdeformaciones son asociadas a los elementos en solución sólida. Dado que estas singularidades en la periodicidad no afectan el estado elástico de la matriz. Es importante notar que el incremento en esta dureza primaria, es menor a mayor temperatura, lo cual es explicable a partir de dos fenómenos que compiten: a mayor temperatura, mayor rapidez de difusión; pero a mayor temperatura se produce un reblandecimiento de la matriz.

Por otra parte, la aparición del cambio de pendiente en las curvas DSC ha sido visto y comprobado por múltiples laboratorios en el mundo. De ahí la conclusión lógica de asociarlo con la aparición de una fase metaestable denominada como S'' . Sin embargo, la información que se obtiene por HRTEM, indica que la periodicidad de su supuesta red puede ser explicada en términos de una orientación particular de la matriz de Al, con otra orientación particular de la fase de equilibrio S. La coincidencia de ambas redes podría prácticamente explicar todos los patrones de difracción electrónica obtenidos experimentalmente. En este trabajo, se han encontrado variantes (Variante III) nunca vistas experimentalmente, las cuales son compatibles con el modelo anterior de coincidencia de redes. Tomando en consideración lo antes mencionado en este sistema pueden existir los siguientes escenarios:

1. La fase S'' no existe como tal, su supuesta periodicidad de red es explicable con base al modelo de coincidencia de redes.
2. La fase S'' existe, su formación puede ser asociada con el cambio de pendiente en curvas DSC del sistema, lo cual ha sido visto por múltiples laboratorios en el mundo. No hay ninguna otro cambio de entropía en el sistema que pueda explicar este cambio de pendiente. Sin embargo, esto quiere decir que el modelo de coincidencia de redes es una casualidad que permite explicar el 90% de las variantes.

Se podría pensar que en el escenario 1, el cambio en la pendiente podría estar relacionado con la disolución de aglomerados Mg-Mg, Mg-Cu y Cu-Cu. Debido a la diferencia de composición de dichos aglomerados, las energías asociadas a su disolución son únicas provocando que se tenga un traslape de picos lo que genera que se vea un cambio en la pendiente, o que exista otro fenómeno aun no

visto en el sistema y que explique los resultados de DSC. Sin embargo, no se encontró evidencia en ningún otro sistema ni cercano ni lejano que apoyen lo anterior. En el caso del escenario 2, se podría pensar que existen otros precipitados diferentes a los que se pueden explicar por coincidencia de redes y que solamente faltaría detectarlos y caracterizarlos. Sin embargo, el sistema ya ha sido estudiado minuciosamente, sin jamás haber encontrado otro tipo de precipitados. En el estado actual, y con base a nuestros propios resultados, creemos que el escenario 1 parece más factible, pero no podemos afirmarlo más allá de esta discusión.

Es importante recordar que, aunque nos interesa desde el punto científico lo que ocurre con la endurecimiento rápido, en realidad es el endurecimiento total el que nos interesa más en este estudio. Por otra parte, para tiempo de envejecimiento mayores, el efecto de los esfuerzos alrededor de los precipitados es importante. Como se observa en los resultados de medición de esfuerzos residuales y en las curvas de dureza en función del tiempo del envejecimiento, mientras los esfuerzos alrededor de los precipitados se incrementan, la dureza del material también se incrementa. Este resultado corresponde con el modelo clásico para explicar el fenómeno de endurecimiento por precipitación, sin embargo, lo notable es que el seguimiento de la precipitación empleando técnicas de medición de esfuerzos por difracción de rayos X no ha sido extensivamente utilizado.

Conclusiones

1. La fase metaestable S'' no existe.

Las imágenes de HRTEM y las FFT que han sido asociadas a la presencia de la fase S'' pueden explicarse como una variante de observación de la fase estable S. El contraste observado en las imágenes de HRTEM es resultado de patrones de Moirè generados por la interferencia de la red cristalina del Al y de la fase S.

2. La secuencia de precipitación en las aleaciones Al-Mg-Cu es similar a la presentada en las aleaciones Al-Cu-Mg.

Los espectros de DSC en las aleaciones Al-Mg-Cu son similares a los reportados para las aleaciones Al-Cu-Mg, lo cual indica que la secuencia de precipitación en dichas aleaciones es similar a la observada en las aleaciones Al-Cu-Mg. Las aleaciones Al-Mg-Cu se encuentran en una región ternaria (α -S-T) del diagrama de fases. Sin embargo, no se encontró evidencia de picos relacionados con la presencia de la fase T en la aleación.

3. La precipitación puede ser seguida por la medición de esfuerzos residuales en la aleación.

El crecimiento de los precipitados provoca deformaciones de la matriz alrededor de los mismos, generando a su vez esfuerzos, las interacciones matriz-precipitado cambian según la naturaleza de la interfase (coherencia del precipitado). El seguimiento del desarrollo de los esfuerzos residuales a través del proceso de envejecimiento nos proporciona información de la naturaleza y evolución de los precipitados.

4. El primer pico de endurecimiento está asociado con la presencia de complejos vacancia-soluto.

El primer pico de endurecimiento es aún controvertido y muchos modelos se han propuesto. Los resultados obtenidos por la medición de esfuerzos residuales indican que en las primeras etapas de envejecimiento la deformación alrededor de los precipitados no es tan significativo, por lo que

se apoya la idea de que la primera etapa de endurecimiento este asociada con la interacción de las dislocaciones con complejos vacancia-solutos.

5. El comportamiento mecánico de la aleación Al-Mg-Cu es similar al comportamiento mecánico de las aleaciones Al-Cu-Mg.

Las curvas de dureza Vickers en función del tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas presentan un primer pico de envejecimiento a tan sólo unos cuantos segundos de tratamiento térmico seguido por una meseta. Posteriormente presentan un segundo pico de endurecimiento y después una disminución en la dureza. Dicha similitud entre los comportamientos de las aleaciones Al-Mg-Cu y Al-Cu-Mg está relacionada con las similitudes en sus secuencias de precipitación.

ANEXO 1. Clasificación de Esfuerzos Residuales

Los *esfuerzos residuales* en un cuerpo son aquellos que no son necesarios para mantener un equilibrio entre el cuerpo y su entorno, dichos esfuerzos a veces son llamada *esfuerzos internos*, pero el término no es del todo correcto debido a que todos los esfuerzos ya sea residuales o aplicados externamente son internos. El término *residual* enfatiza el hecho de que los esfuerzos permanecen después de que todas las fuerzas externas son removidas[91]. Estos pueden clasificarse por su causa, por la escala o de acuerdo al método mediante el cual son medidos. Los esfuerzos residuales se originan por el desajuste entre dos regiones distintas[113]. En la figura A.1 se esquematizan algunos ordenes de esfuerzos residuales. Los esfuerzos residuales se clasifican de la siguiente manera [113–115], ver figura A.2:

Esfuerzos de orden I o *macroesfuerzos*. Varían continuamente sobre largas distancias, como ejemplo de los macroesfuerzos se tienen los originados por una deformación plástica no uniforme al doblar una barra, los originados por gradientes térmico localizados como sucede en soldaduras y tratamientos térmicos.

Esfuerzos de orden II o esfuerzos *intragranulares*. Son aquellos que varían a nivel de los granos, es decir, a dimensiones microscópicas. Estos esfuerzos existen en los materiales policristalinos simplemente por el hecho de que las propiedades térmicas y mecánicas de granos varían debido a la orientación. Otros esfuerzos a escala granular más significativos son los que ocurren cuando la microestructura contiene varias fases o cuando se presentan transformaciones de fase.

Esfuerzos de orden III. Se dan a dimensiones submicroscópicas. En esta escala se encuentran los esfuerzos debidos a la coherencia de interfases y los campos de esfuerzos de dislocaciones. En la figura A.3 se representan las fuentes de esfuerzos residuales del orden III.

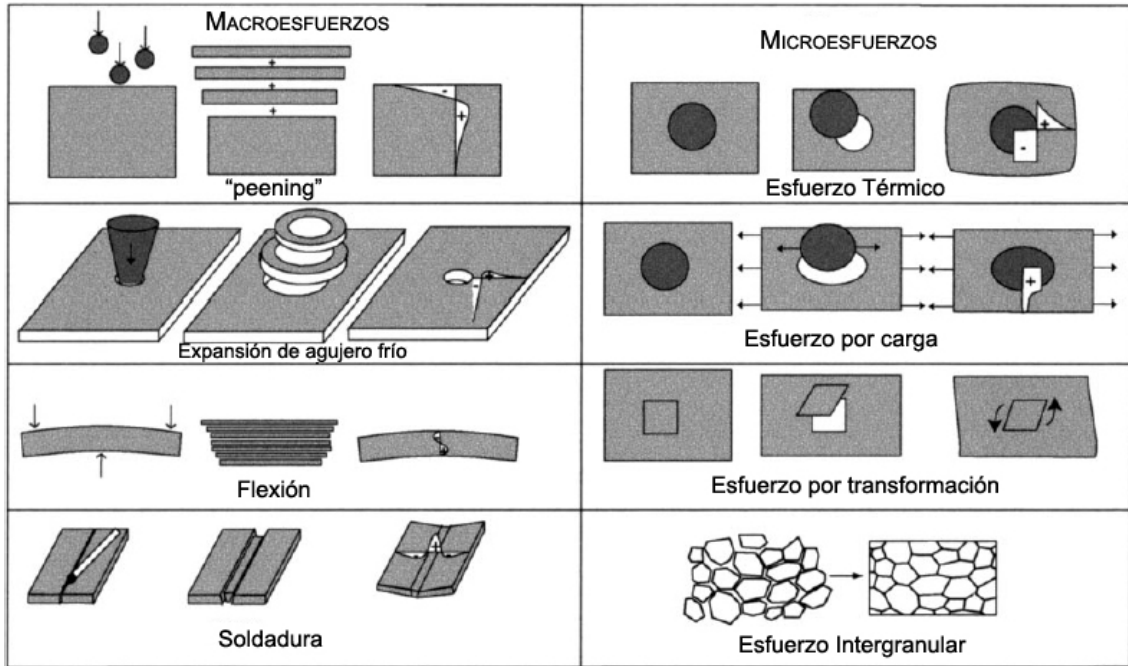


Figura A.1: Tabla donde se esquematizan diferentes ordenes de esfuerzos residuales: macroesfuerzos y microesfuerzos[113].

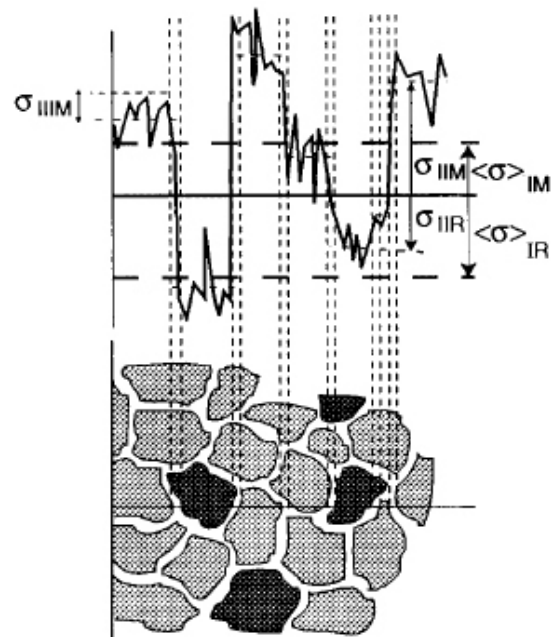


Figura A.2: Definición esquemática de diferentes tipos de esfuerzos residuales. Los esfuerzos residuales del orden I representan una fracción considerable del material, en los del orden II la longitud es comparable con el tamaño de grano, mientras que en los de orden III la longitud es menor al tamaño de grano[113].

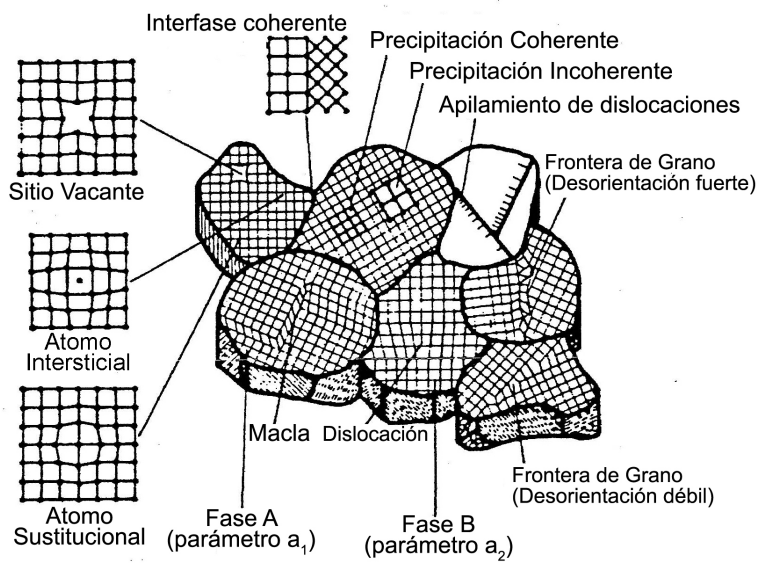


Figura A.3: Representación esquemática de las deformaciones que originan los esfuerzos residuales de orden III.

ANEXO 2. Preparación de muestras

Preparación Metalográfica

Las laminas con 1mm de espesor fueron cortadas para obtener muestras 20mm de largo por 8mm de ancho. Dichas láminas fueron sometidas a un tratamiento de solución en estado sólido, después fueron envejecidas artificialmente a distintas temperaturas y tiempos de permanencia en el tratamiento térmico. Posteriormente, las láminas fueron terminada superficialmente siguiendo la preparación metalográfica convencional de la siguiente manera:

La superficie se desbastó gradualmente empleando papel abrasivo de carburo de silicio de distintos grados. La secuencia de papel abrasivo utilizada fué 240, 360, 600, 1000 y 1500. El acabado final de la superficie se realizó empleando alumina con tamaño de partícula de $1\mu m$ y después un último acabado empleando alumina con tamaño de partícula de $0.3\mu m$.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se analizaron discos con 5.9mm de diámetro y 1mm de espesor. Los discos fueron sometidos a un tratamiento térmico de solución en estado sólido a una temperatura de $550^{\circ}C$ durante 30 minutos. Posteriormente, se enfriaron en agua a temperatura ambiente ($20^{\circ}C$ aproximadamente) para obtener una solución sólida metaestable.

Los discos solubilizados fueron introducidos en el calorímetro, se bajo la temperatura hasta $-30^{\circ}C$, para después se calentados con distintas velocidades de calentamiento ($5,10,15^{\circ}C/min$) hasta llevarlos a una temperatura de $520^{\circ}C$. Se empleó una atmósfera de Nitrógeno (N_2) para disminuir la oxidación de los discos.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Las muestras que se analizaron en HRTEM tiene la composición mostrada en la tabla . Los lingotes de fundición fueron homogenizados, laminados en frío y maquinados en discos de 1mm de espesor. Después de este proceso, las muestras se sometieron a un tratamiento de solubilización en estado sólido a 525°C por 0.5horas en un horno de sales, para evitar problemas de oxidación. Posteriormente, las muestras fueron enfriadas en agua a temperatura ambiente (20°Caproximadamente). Después se sometieron a un tratamiento de envejecimiento a 150°C.

Para observarlas en el HRTEM, los discos fueron desbastados mecánicamente hasta un espesor de 0.2mm aproximadamente, después se sometieron a un pulido electrolítico en discos de 3mm de diámetro en un aparato Struers Tenupol. Se empleó una solución de Metanol y ácido nítrico en una proporción de 3:1, respectivamente.

ANEXO 3. Programa para obtención de factor de atenuación 2M

```
clc
clear all;
close all;

[fname,pname]=uigetfile('*.dat');
file_name=[pname,fname];
fid = fopen(file_name);
a = fscanf(fid,'%g %g',[2 inf]); % It has two rows now.
a = a';
fclose(fid);

b = size(a);
k = 1: b(1);
plot(a(k,1),a(k,2),'-o', 'MarkerSize',2)

figure();
m = 2176:2326;
xdata = a(m,1);
ydata = a(m,2);

plot(a(m,1),a(m,2),'ro', 'MarkerSize',3)
hold on

lambda_1 = 1.54053;
lambda_2 = 1.54431;

%PARAMETROS DE LA FUNCIÓN PSEUDO-VOIGT (BRAGG)
%x(1)==> xc (posición del primer pico)
%x(2)==> A (Factor de escala)
%x(3)==> w (Ancho del pico pseudo-Voigt)
%x(4)==> mu (Factor de mezcla)

%PARÁMETROS DE LA FUNCIÓN PSEUDO-VOIGT (STATIC DIFFUSE)
%x(5)==> xc (posición del primer pico)
%x(6)==> w (Ancho del pico pseudo-Voigt)
%x(7)==> mu (Factor de mezcla)

%PARÁMETROS DE LA FUNCIÓN PSEUDO-VOIGT (QUASILINE)
%x(8)==> xc (posición del primer pico)
%x(9)==> w (Ancho del pico pseudo-Voigt)
%x(10)==> mu (Factor de mezcla)

%x(11)==> Attenuation Factor

%x(12)==> Background

s = struct('ini',{ 64.7, 5000,0.05, 0.5,...
                 64.7, 0.005, 0.05,...
                 64.7, 0.005, 0.05,...
                 0.0001, 25},...
          'coef',{ 'x(1)', 'x(2)', '0.1438', '0.5224', ...
                  'x(3)', 'x(4)', 'x(5)', ...
```



```
'x(6)', 'x(7)', 'x(8)', ...
'x(9)', 'x(10)'});
```

```
fid = fopen('myfun.m', 'w');
fprintf(fid, 'function F = myfun(x, xdata)\n\n');
fprintf(fid, '%M = 0.2;\n');
fprintf(fid, '%y0 = 30;\n');
fprintf(fid, 'lambda_1 = 1.54053;\n');
fprintf(fid, 'lambda_2 = 1.54431;\n\n');
fprintf(fid, '%The Ratchinger method\n')
fprintf(fid, '%theta_2 = theta_1+(2*tan((pi/180)*(theta_1)))*((lambda_2-lambda_1)/lambda_1) \n\n');
fprintf(fid, 'F = %s + ((exp(-%s))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).^2+%s.^2)))+(1-%s)* \n
(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2)))+... \n', ...
s(12).coef, s(11).coef, s(2).coef, s(4).coef, s(3).coef, s(1).coef, s(3).coef, s(4). \n
coef, s(3).coef, s(3).coef, s(1).coef);
fprintf(fid, ' ((0.5*%s)*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin \n
((pi/180)*(%s/2))))).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2) \n
*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%s/2))))).^2)))))+... \n', ...
s(2).coef, s(4).coef, s(3).coef, s(1).coef, s(3).coef, s(4).coef, s(3).coef, s(3).coef, s \n
(1).coef);
fprintf(fid, ' (%s*exp(-%s))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log \n
(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2)))+... \n', ...
s(11).coef, s(11).coef, s(2).coef, s(7).coef, s(6).coef, s(5).coef, s(6).coef, s(7).coef, \n
s(6).coef, s(6).coef, s(5).coef);
fprintf(fid, ' ((0.5*%s)*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin \n
((pi/180)*(%s/2))))).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2) \n
*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%s/2))))).^2)))))+... \n', ...
s(2).coef, s(7).coef, s(6).coef, s(5).coef, s(6).coef, s(7).coef, s(6).coef, s(6).coef, s \n
(5).coef);
fprintf(fid, ' (1-(exp(-%s))-(%s*exp(-%s)))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).^2+%s.^2)))+(1- \n
%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2)))+... \n', ...
s(11).coef, s(11).coef, s(11).coef, s(2).coef, s(10).coef, s(9).coef, s(8).coef, s(9). \n
coef, s(10).coef, s(9).coef, s(9).coef, s(8).coef);
fprintf(fid, ' ((0.5*%s)*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin \n
((pi/180)*(%s/2))))).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2) \n
*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%s/2))))).^2)))));', ...
s(2).coef, s(10).coef, s(9).coef, s(8).coef, s(9).coef, s(10).coef, s(9).coef, s(9).coef, \n
s(8).coef);
status = fclose(fid);

lb = [ 64.5, 0, ...
64.5, 0, 0, ...
64.5, 0, 0, ...
0.0001, 0];
ub = [ 65.2, inf, ...
65.2, 1, 1, ...
65.2, 1, 1, ...
5, 50];

x0 = [ s(1).ini, s(2).ini, ...
s(5).ini, s(6).ini, s(7).ini, ...
```

```

s(8).ini,s(9).ini,s(10).ini,...
s(11).ini,s(12).ini];

options = optimset('Display','final','Largescale','off','MaxFunEvals',100000,'MaxIter',
100000,'LevenbergMarquardt','on');

[x,resnorm,residual,exitflag,output] = lsqcurvefit(@myfun,x0,xdata,ydata,lb,ub,options);

fid = fopen('myplot.m','w');
fprintf(fid,'function F = myplot(x,xdata,d)\n\n');
fprintf(fid,'%M = 0.2;\n');
fprintf(fid,'%y0 = 30;\n');
fprintf(fid,'lambda_1 = 1.54053;\n');
fprintf(fid,'lambda_2 = 1.54431;\n\n');
fprintf(fid,'figure(2);\n');
fprintf(fid,'plot(d,%s+((exp(-%s))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).^2+%s.^2)))+(1-%s)*
(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2)))))\n',...
s(12).coef, s(11).coef,s(2).coef,s(4).coef,s(3).coef,s(1).coef,s(3).coef,s(4).
coef,s(3).coef,s(3).coef,s(1).coef);
fprintf(fid,'hold on\n');
fprintf(fid,'plot(d,%s+((exp(-%s))*((0.5*%s)*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin
((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%s/2))))).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%
s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%
s/2))))).^2)))))\n',...
s(12).coef, s(11).coef,s(2).coef,s(4).coef,s(3).coef,s(1).coef,s(3).coef,s(4).
coef,s(3).coef,s(3).coef,s(1).coef);
fprintf(fid,'plot(d,%s+((%s*exp(-%s))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).^2+%s.^2)))+(1-%s)
*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2)))))\n',...
s(12).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(2).coef,s(7).coef,s(6).coef,s(5).coef,s(6).
coef,s(7).coef,s(6).coef,s(6).coef,s(5).coef);
fprintf(fid,'plot(d,%s+((%s*exp(-%s))*((0.5*%s)*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-(2*180/pi)*
(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%s/2))))).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt
(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%
s/2))))).^2)))))\n',...
s(12).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(2).coef,s(7).coef,s(6).coef,s(5).coef,s(6).
coef,s(7).coef,s(6).coef,s(6).coef,s(5).coef);
fprintf(fid,'plot(d,%s+((1-(exp(-%s)))-(%s*exp(-%s)))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).
^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2))))
\n',...
s(12).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(2).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(8).
coef,s(9).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(9).coef,s(8).coef);
fprintf(fid,'plot(d,%s+((1-(exp(-%s)))-(%s*exp(-%s)))*((0.5*%s)*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-
(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(%s/2))))).^2+%s.^2)))+(1-%s)*(sqrt(4*log
(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin
((pi/180)*(%s/2))))).^2)))))\n\n',...
s(12).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(2).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(8).
coef,s(9).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(9).coef,s(8).coef);

fprintf(fid,'plot(d,%s+((exp(-%s))*(%s*(%s*(2/pi)*(%s./(4*(xdata-%s).^2+%s.^2)))+(1-%s)*
(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*%s)*exp(-(4*log(2)/%s.^2)*(xdata-%s).^2)))+... \n',...
s(12).coef,s(11).coef, s(2).coef,s(4).coef,s(3).coef,s(1).coef,s(3).coef,s(4).
coef,s(3).coef,s(3).coef,s(1).coef);

```

```

fprintf(fid, '((0.5*s)*(s*(2/pi)*(s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin
((pi/180)*(s/2))))).^2+s.^2)))+(1-s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*s)*exp(-(4*log(2)/s.^2)
*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(s/2))))).^2))))+...\n', ...
    s(2).coef,s(4).coef,s(3).coef,s(1).coef,s(3).coef,s(4).coef,s(3).coef,s(3).coef,s
(1).coef);
fprintf(fid, '(s*exp(-s))*(s*(s*(2/pi)*(s./(4*(xdata-s).^2+s.^2)))+(1-s)*(sqrt(4*log
(2))/(sqrt(pi)*s)*exp(-(4*log(2)/s.^2)*(xdata-s).^2)))+...\n', ...
    s(11).coef,s(11).coef,s(2).coef,s(7).coef,s(6).coef,s(5).coef,s(6).coef,s(7).coef,
s(6).coef,s(6).coef,s(5).coef);
fprintf(fid, '((0.5*s)*(s*(2/pi)*(s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin
((pi/180)*(s/2))))).^2+s.^2)))+(1-s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*s)*exp(-(4*log(2)/s.^2)
*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(s/2))))).^2))))+...\n', ...
    s(2).coef,s(7).coef,s(6).coef,s(5).coef,s(6).coef,s(7).coef,s(6).coef,s(6).coef,s
(5).coef);
fprintf(fid, '(1-(exp(-s))-(s*exp(-s)))*(s*(s*(2/pi)*(s./(4*(xdata-s).^2+s.^2)))+(1-
s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*s)*exp(-(4*log(2)/s.^2)*(xdata-s).^2)))+...\n', ...
    s(11).coef,s(11).coef,s(11).coef,s(2).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(8).coef,s(9).
coef,s(10).coef,s(9).coef,s(9).coef,s(8).coef);
fprintf(fid, '((0.5*s)*(s*(2/pi)*(s./(4*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin
((pi/180)*(s/2))))).^2+s.^2)))+(1-s)*(sqrt(4*log(2))/(sqrt(pi)*s)*exp(-(4*log(2)/s.^2)
*(xdata-(2*180/pi)*(asin((lambda_2/lambda_1)*sin((pi/180)*(s/2))))).^2))))+...\n', ...
    s(2).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(8).coef,s(9).coef,s(10).coef,s(9).coef,s(9).coef,
s(8).coef);
status = fclose(fid);

```

```

d = 63.5:0.02:66.5;
myplot(x,xdata,d);

```

```

t = size(residual);
v = size(x0);
c = 1:t(1);
plot(d,residual(c)-50,'m-', 'MarkerSize',2)

```

```

% Sum squared error performance function
Rexpn = t(1)-v(2);

```

```

S = sum(residual.^2)
% S = sse(residual)

```

```

sigma = [];
for tem = 1:1:t(1)
    sigma(tem) = 1 / ydata(tem);
end

```

```

chi = sum((sigma)*(residual.^2))/Rexpn

```

```

Rpn = sum(abs(residual));
Rpd = sum(ydata);
Rp = (Rpn/Rpd)*100

```

```
Rwpn = sum((sigma)*(residual.^2));
Rwpd = sum((sigma)*(ydata.^2));
Rwp = (sqrt(Rwpn/Rwpd))*100

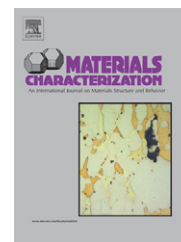
Rexp = (sqrt(Rexpn/Rwpd))*100

chi_2= (Rwp/Rexp)^2

Y_prom = poissfit(ydata);
Yexp_prom = poissfit(myfun(x,xdata));
var_exp = sum((myfun(x,xdata)-Yexp_prom).^2);
var_tot = sum((ydata - Y_prom).^2);
R_square = var_exp/var_tot

res_fit = x'
```

Artículos



Characterization of precipitation in Al–Mg–Cu alloys by X-ray diffraction peak broadening analysis

O. Novelo-Peralta, G. González*, G.A. Lara-Rodríguez

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria A.P. 70-360, 04510 México D.F. Mexico

ARTICLE DATA

Article history:

Received 1 June 2007

Accepted 22 June 2007

Keywords:

Precipitation

XRD

Size-strain analysis

Microhardness

Al–Mg–Cu

Aluminum alloys

Age-hardening

ABSTRACT

The present study examines the aging behavior of Al–Mg–Cu alloys based on the elastic effects on the matrix due to coherent precipitates; these effects were followed by X-ray diffraction peak broadening analysis. We conclude that the growing of matrix distortion zones around the precipitates is well described by the 2M factors established by Houska. In terms of mechanisms, in the first stages of ageing the rapid hardening seems to not be related with the interaction of dislocations with the stress field around the precipitates. The incremental microhardness observed in this alloy can be attributed to the formation of clusters or to solute-dislocation interactions.

© 2007 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, Al–Mg–Cu alloys have caused great interest in the automotive industry for potential use in car-body panels because they increase the paint-baking response without diminishing good formability, mechanical resistance and corrosion resistance of classical Al–Mg alloys. After stamping processes, the car parts must be assembled and painted. The paint-baking treatment is carried out between 150 to 180 °C for 20–30 min. Al–Mg alloys (AA5xxx series) lose part of their mechanical properties during the paint-baking treatment due to the recovery mechanism. Small additions of Cu improve the mechanical strength of Al–Mg alloys during these heat treatments by precipitation hardening [1–5].

Ratchev *et al.* claimed that the age-hardening behavior of Al–Mg–Cu alloys¹ is similar to that in the Al–Cu–Mg alloys [1–2]. These similarities include two stage-hardening. The first stage (rapid-hardening stage) is realized after only several minutes of ageing. The differences are associated with the behavior

following the first stage where the Al–Cu–Mg alloys develop a plateau on the age hardening curve, whereas the Al–Mg–Cu alloys continue to harden at a relative low rate.

The correlation between the microstructural changes and the hardening behavior is still not clearly defined. According to Silcock, the rapid hardening stage was attributed to the homogeneous precipitation of GPB (Guinier–Preston–Bagaryatsky) zones [6]. Ringer *et al.* proposed a mechanism called “cluster hardening”. According to this mechanism Mg–Mg, Cu–Cu and Mg–Cu clusters were responsible for the initial hardening, and GPB zones were detected later in the ageing process and were responsible for the second hardness increase [7–9]. Studies made by Charai *et al.* indicated that clusters of Mg–Mg followed by Cu–Cu and Cu–Mg are formed during and immediately after quenching. These clusters induce an initial hardening effect for which the size of the Mg atoms seems to be a crucial factor [10]. Based on three-dimensional atom probe and transmission electron microscopy, Reich *et al.* revealed that a heterogeneous S-phase and clusters form after the rapid hardening stage, and

* Corresponding author. Tel.: +52 5556224642.

E-mail address: joseggr@servidor.unam.mx (G. González).

¹ The notation “Al–Mg–Cu” implies that Mg is present in higher concentrations than Cu.

solute segregation to existing dislocations causes dislocation locking and is responsible for the initial rapid hardening [11]. Later, the solute-dislocation interaction mechanism was supported by Nagai *et al.* with results obtained using the positron annihilation technique. [12].

The degree of strengthening obtained depends on the volume fraction and the size of particles, and on the nature of the interaction of the particles with dislocations (precipitate/matrix interface). In Al–Mg–Cu alloys the mechanical response is related to the distribution and evolution of the solute atoms (Mg and Cu) and to the nature of interfaces between metastable phases and the aluminum matrix.

Conventional Transmission Electron Microscopy (TEM) and High Resolution Electron Microscopy (HREM) are powerful tools for characterizing the microstructure (such as cell structure, morphology, orientation, etc.) of the intermediate phases in these alloys by direct observation. However, these techniques do not give information about the bulk sample. Moreover, sample preparation for TEM and HREM is highly time consuming and may induce changes in the defect structure during sectioning and polishing. On the contrary, the X-ray diffraction peak broadening analysis provides the microstructural parameters in a statistical manner (averaged over a volume of $10^9 \mu\text{m}^3$). Moreover, the specimen preparation is less time consuming [13].

The shape and breadth of the X-ray diffraction profile are both determined by the mean crystallite size or distribution of sizes, and by the imperfections prevailing in the crystalline lattice. Hence, appropriate analysis of the line profile should yield such information as the mean crystallite dimension or size of the coherent crystalline domains, and the nature and extent of lattice imperfections [14]. The X-ray line profile analysis procedure can be used to analyze defects in the microstructure associated with precipitation phenomena. Such studies have been recently reported in Inconel 625 [15].

In spite of the fact that the precipitation sequence in Al–Mg–Cu alloys has been extensively studied using microscopy techniques, no work related with the elastic effects of precipitates in the bulk matrix and its correlation with mechanical behavior have been reported. In this way, X-ray diffraction peak broadening using the Rietveld method was used here to characterize the ageing behavior of Al–Mg–Cu alloys following microdeformation of the Al matrix due to coherency with the precipitates. The microstructural evolution has been correlated with the microhardness response of the alloy.

2. Experimental

The investigation was carried out on ternary alloys having the following chemical composition (wt.%):

Alloys	Al	Mg	Cu	Si	Fe	Mn	Cr	Ti	V
AMC	Bal.	4.28	0.68	0.047	0.052	0.0082	<0.001	<0.002	0.0041

A mixture of Al, Mg, and Cu was melted into a graphite crucible in an induction furnace under an Ar atmosphere. After homogenization, the cast ingots were rolled. The rolling process was divided in two steps: 1) Hot rolling of ingots from 24 mm to 9 mm at 400 °C and 2.5 m/min. 2) Cold rolling of 9 mm ingots to obtain

1 mm thick sheets. The sheets were cut using a SiC metallographic disc, into 10 mm × 20 mm specimens. Solution treatment was performed in a salt bath for 0.5 h at 550 °C and followed by water cooling at room temperature (≈ 20 °C). The ageing treatment was performed in a salt bath at 180 °C for several ageing times (from minutes to weeks) and followed by water quenching.

A Shimadzu HVM-2 microhardness tester was employed in order to obtain Vickers microhardness measurements. Microhardness samples were prepared by a standard metallographic process. The load retained was 490.3 mN (HV 0.05) for 10 s using a 40X objective lens. Mean values were obtained after 10 measurements per specimen.

The X-ray diffraction (XRD) profiles of the sample were recorded using a Bruker AXS model D8 Advanced diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation and a graphite monochromator. The scan was made between the angular range of 20° – 120° . The step size and step time were 0.02° and 0.9 s per step, respectively, with the X-ray generator power set at 35 kV and 30 mA. Both the Rietveld refinement and profile analysis were made using Fullprof software. The instrumental broadening was estimated using a LaB_6 specimen. For the lattice parameter determination, Si polycrystalline powder was used as an internal standard.

The attenuation factor 2M fitting process was carried out employing a Matlab owner-routine. A non-linear Levenberg-Marquardt method was used to search for the best fit. The integral intensities were modeled with three pseudo-Voigt functions. Each function describes the matrix scattering in terms of 3 components: Bragg peak (B), static diffuse (SD) and quasilines peak (Q).

2.1. Method of Analysis

From XRD analysis, the crystal structure is determined from the intensities and the angular position of the Bragg peaks in the diffraction pattern. The microstructural information is deduced from the broadening of the Bragg peaks. The total broadening of the diffraction peaks is due to the instrumental broadening of the diffractometer and to the broadening due to average domain sizes (crystallite-size) and the lattice microstrains.

Among the different methods for analyzing the peak profile, the Rietveld method has been widely employed for this purpose. In this method, the whole diffraction profile is fitted by the Voigt approximation, the FWHM of the Gauss and Cauchy profile of the Voigt function is calculated from the pseudo-Voigt approximation parameters and the Thompson-Cox-Hastings formulation [16]. The intrinsic integral breadth is calculated from the β_G and β_C , intrinsic components for Gauss and Cauchy functions, respectively, using the DeKeijser formula [17]:

$$y = \frac{\beta_C}{\sqrt{\pi}\beta_G} \quad (1)$$

$$\beta^* = \frac{\beta_G}{-\frac{1}{2}y\sqrt{\pi} + \frac{1}{2}(\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.234ye^{(-2.176y)}} \left(\frac{\pi}{180}\right) \left(\frac{\cos\theta}{\lambda}\right) \quad (2)$$

2.2. Integral Breadth Method

In the simplified integral breadth method the broadened peak due to the crystallite size and the lattice strain is assumed to be either a Cauchy function or a Gaussian function [18]. This

method employs the following equations for size-strain separation [19]

$$\beta = \frac{1}{D} + 2\epsilon s \text{ Cauchy - Cauchy (Williamson - Hallplot)} \quad (3)$$

$$\beta = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon^2 s^2}{\beta} \text{ Cauchy - Gaussian (intermediate parabolic)} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{1}{D^2} + 4\epsilon^2 s^2 \text{ Gaussian - Gaussian approximation} \quad (5)$$

where β is the integral breadth of the intrinsic profile at a certain reflection, D is the volume weighted domain size, λ is the wavelength of the incident radiation.

The Williamson-Hall plots simple qualitative information related to the nature of coherently diffracting domains (size-strain information). In this study, Williamson-Hall plots (β^* vs. s plots, where $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$) were obtained by single-line microstructural analysis. According to this model the slope is related to the microstrain ϵ and the y-intercept of the line is related to the crystallite size D .

2.3. Characterization of Matrix Distortions

The precipitates in age-hardenable alloys can produce zones of distortion in the matrix surrounding them due to coherency. These zones grow with ageing, causing the partitioning of the integrated intensities of matrix peaks into three features: Bragg peak, broader static diffuse scattering and quasiline. The integrated intensities for each matrix peak is determined by [20]

$$\text{Bragg} \quad e^{-2M} \quad (6)$$

$$\text{Static diffuse} \quad 2Me^{-2M} \quad (7)$$

$$\text{Quasiline} \quad 1 - e^{-2M} - 2Me^{-2M} \quad (8)$$

The sharpness of the Bragg peaks is determined by the overall size of the matrix lattice and is independent of the

number or size of precipitates, and the distortion around them. The static diffuse peaks tend to appear near Bragg peaks. Bragg-like quasiline peaks are related to severe matrix distortion, so that as the volume fraction of distortion grows the quasilines increase their intensity. Quasilines may be located anywhere but normally the shift from the Bragg peak is not large [20, 21].

The attenuation factor $2M$ increases with the distortion zone and with peaks located at larger distance in reciprocal space. In the as-quenched condition and early stages of ageing, Bragg and broad static diffuse peaks are predominant [21].

3. Results and Discussion

The peak profile analysis by the Rietveld method of the α -Al matrix was used to characterize the precipitation in Al-Mg-Cu alloys. Fig. 1 shows the Rietveld refinement for the Al-Mg-Cu alloy aged for 1 week (1W). The spectrum contains only Al peaks and the effect of precipitates is observed indirectly from the peak broadening and the asymmetric aspect of the profile. Table 1 shows the fit agreement parameters, for the remaining aged samples.

After refinements were done, Williamson-Hall plots were obtained from the integral breadths. It can be clearly seen from Fig. 2 that as the time of ageing increases, the slope grows indicating that microstrains in the α -Al matrix increase. The lowest slope corresponds to the as-quenched (AQ) condition whereas the highest slope corresponds to the specimen aged for 3 days (3D).

In the AQ condition, the positive slope indicates the presence of microstrains in the matrix. In this state no precipitates are yet present; hence, the microstrain in the matrix is probably due to the presence of Mg and Cu in solid solution. The Williamson-Hall plots for the alloys aged for 2 min (2M) and 30 min (30M) show a small increment in their slopes with respect to the AQ condition. It is reported that in the early stages of ageing Mg-Mg, Cu-Cu and

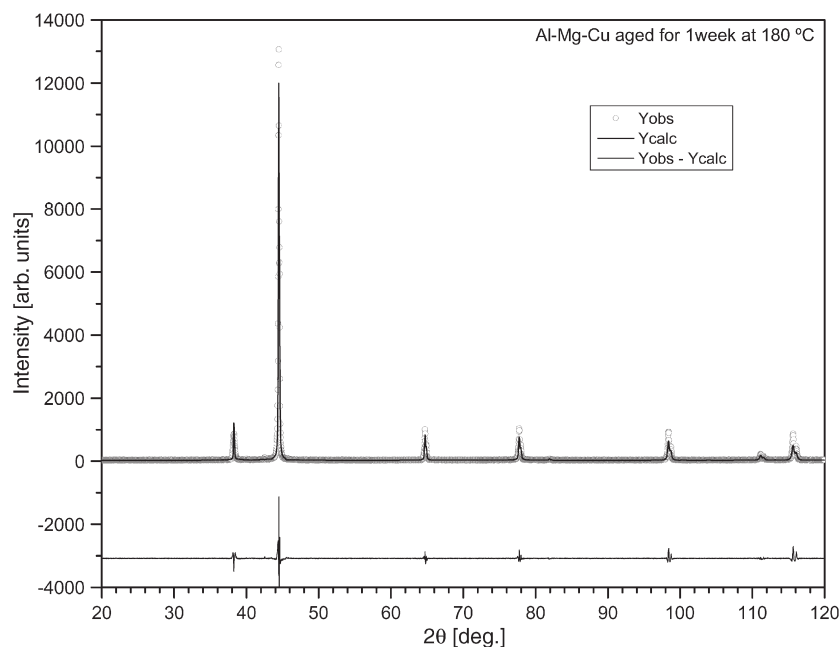


Fig. 1 – Rietveld refinement of Al-4.28 wt.% Mg-0.68 wt.% Cu alloy aged for 1 week at 180 °C.

Table 1 – Goodness of fit parameters obtained from Rietveld method for several aging time samples

	R_F	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
AQ	4.88	28.8	16.8	2.955
2M	7.97	28.7	15.3	3.52
30M	3.87	31.6	18.7	2.845
6H	2.71	22.5	13.9	2.617
1D	3.84	26.1	15.4	2.863
3D	3.15	28	17.9	2.466
1W	3.07	25	16.0	2.454

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,h} - F_{calc,h}|}{\sum_h F_{obs,h}}$$

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$\chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Mg–Cu clusters are the first to appear. These clusters are disordered and are not coherent with matrix. Therefore, the strain in the matrix could be similar to the elements in solid solution and XRD profile analysis is unable to resolve the effect of clusters on the α -Al matrix. At 6 h (6H) of ageing, the microstrain increases considerably. In this state the coherent precipitates S''-phase and S-phase are expected to appear, and coherency strain takes place. At 3 days (3D) of ageing, the S''-phase dissolves but the S-phase is still present, and the matrix remains strained by the coherency with the precipitate. At 1 week (1W) of ageing, the slope is still positive but decreases with respect to the 3D sample.

At this time, the S-phase precipitates continue growing and lose their coherency and, therefore, the matrix begins to relax.

The tendency of slopes in Williamson–Hall plots is better shown by plotting the average maximum strain at different ageing times (Fig. 3). Integral breadths of every reflection were substituted in the maximum strain formula (which is derived from the Stokes–Wilson apparent strain equation $\eta = \beta \cos \theta$), and an average value of Max.Strain was calculated:

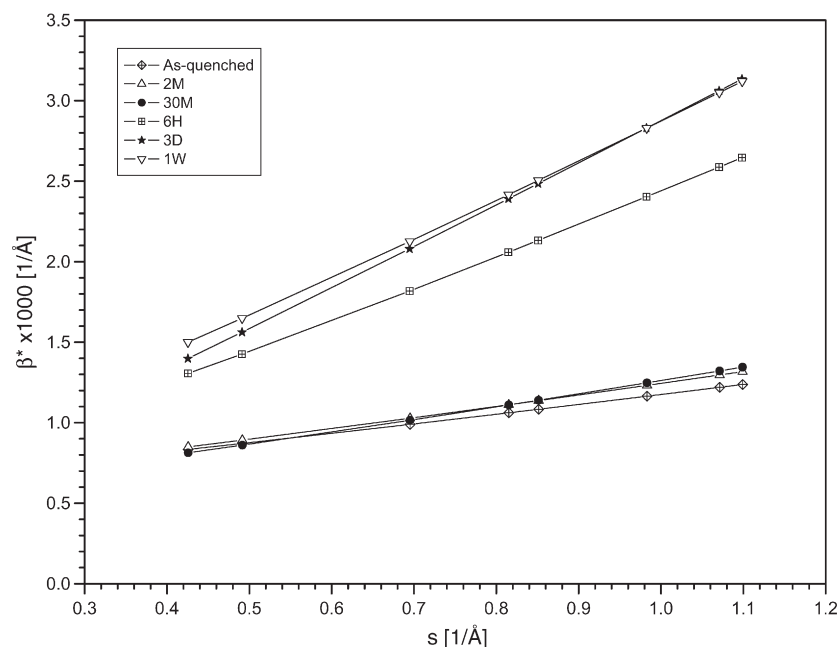
$$\text{Max.Strain} = e = \frac{\beta^* d}{2} \quad (9)$$

where $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$ and d is the interplanar distance.

Fig. 3 shows that in the early stages of ageing (before 30 min) the variation in the Max.Strain is negligible. After 30 min of ageing, Max.Strain increases to attain its maximum value at 3 days of ageing.

As was mentioned, age-hardenable alloys can produce zones of distortion in the matrix surrounding the precipitates; these zones produce special features in XRD patterns. Fig. 4 shows the Rietveld refinement for the peaks corresponding to the (311) planes of the α -Al matrix at different times of ageing. As can be seen in the AQ condition (Fig. 4 (a)), the fitted curve correlates well with the experimental data, but as the time of ageing increases the curves do not fit well due to the growth of these distortion effects around the precipitates.

Fig. 5 shows the curves fitted using the theory proposed by Houska [20] for the estimation of displacement fields around precipitates. The results of 2M factor estimation as a function of ageing time for (400), (311) and (220) planes are shown in Fig. 6. In the AQ condition the 2M factor was fixed at 0 and a good agreement parameter was obtained, indicating that the displacement field in this condition is not present or is too small to be detected. For the 2M and 30M samples the 2M factor was detectable despite its value being <1 . As predicted by the theory, the 2M factor increases with ageing time; for (400) and (311) planes the greatest value of the 2M factor is obtained at 3 days of

**Fig. 2 – Williamson–Hall plots of Al–4.28 wt.% Mg–0.68 wt.% Cu alloy aged at 180 °C.**

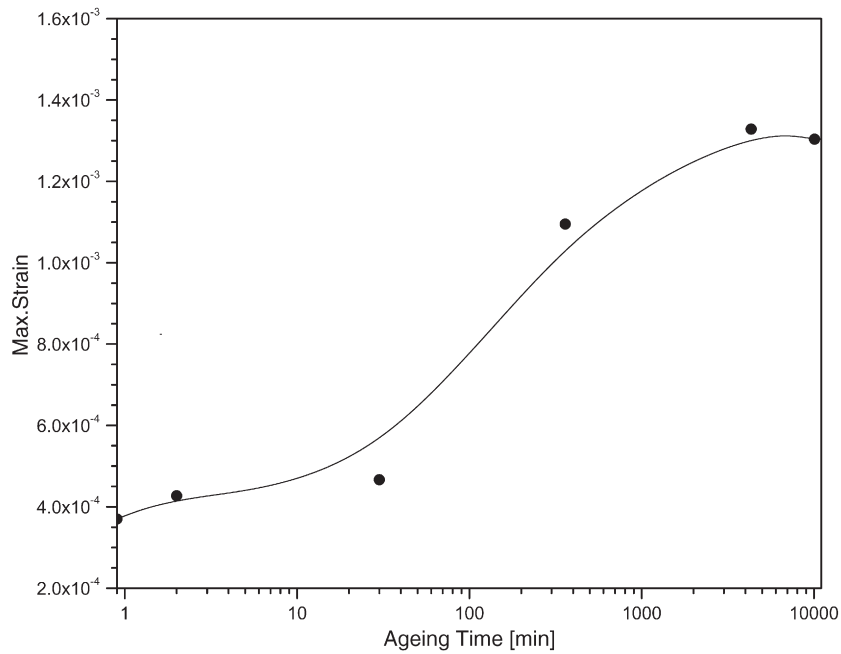


Fig. 3 – Max.Strain evolution as a function of aging time for Al-4.28 wt.% Mg-0.68 wt.% Cu alloy aged at 180 °C.

ageing while for the (220) plane the greatest value is obtained after 1 week of ageing. As the 2M factor grows the contribution corresponding to quasilines becomes more evident.

Fig. 7 shows the variation of the α -Al lattice parameter as a function of ageing time. In the as-quenched (AQ) condition the Mg atoms in solid solution expand the α -Al lattice parameter a

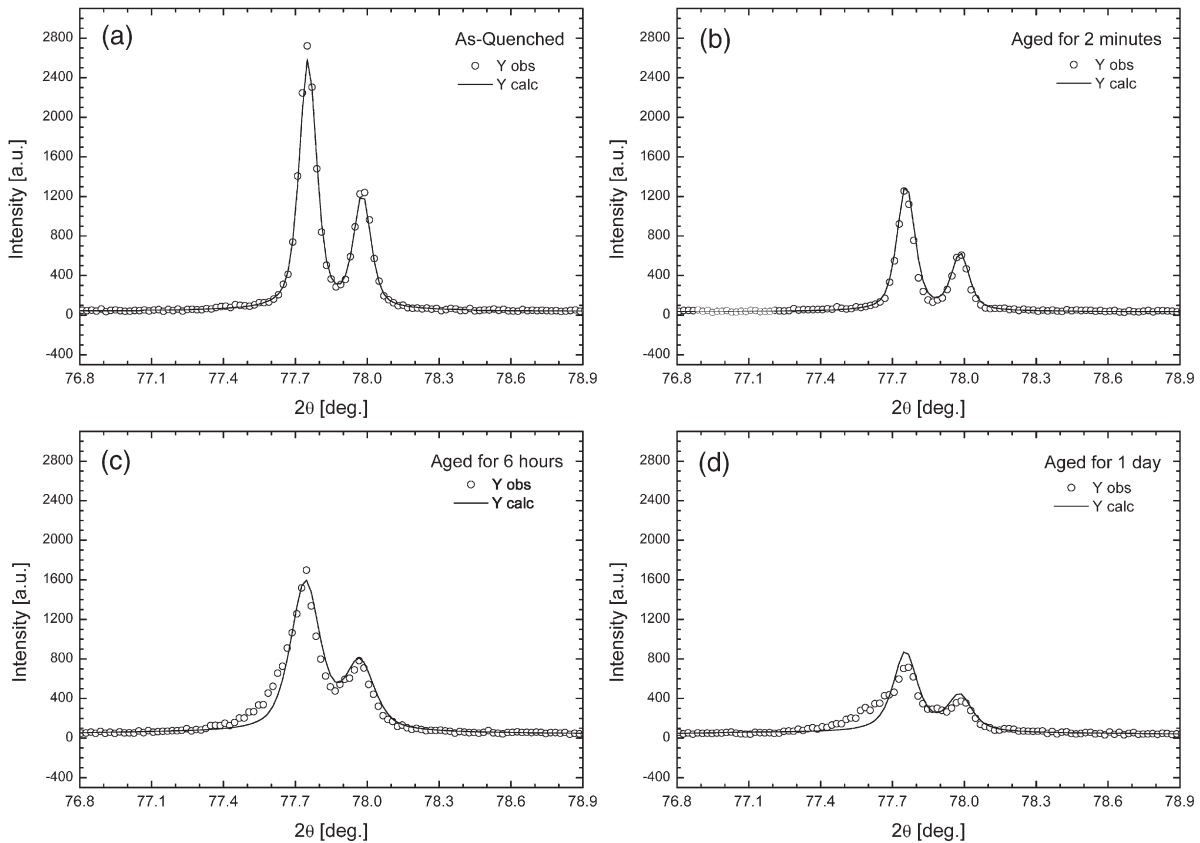


Fig. 4 – Asymmetry aspects of (311) α -Al XRD peaks corresponding to a) as-quenched condition (AQ), b) 2 min (2 M), c) 6 h (6H) and d) 1 day (1D) of ageing at 180 °C.

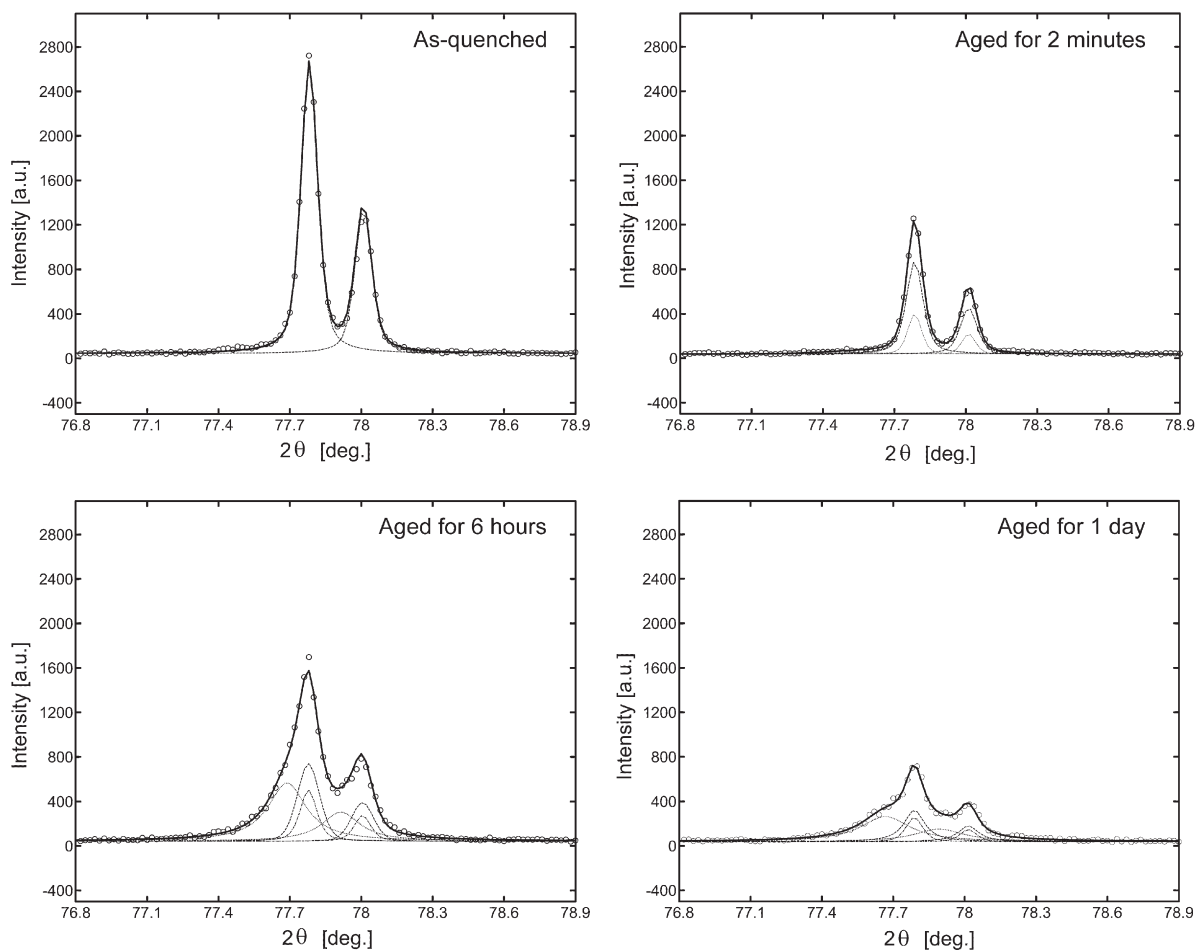


Fig. 5 – Peaks profile convolution analysis based on 2 M factors for (311) α -Al XRD peaks corresponding to a) as-quenched condition (AQ), b) 2 min (2M), c) 6 h (6H) and d) 1 day (1D) of ageing at 180 °C.

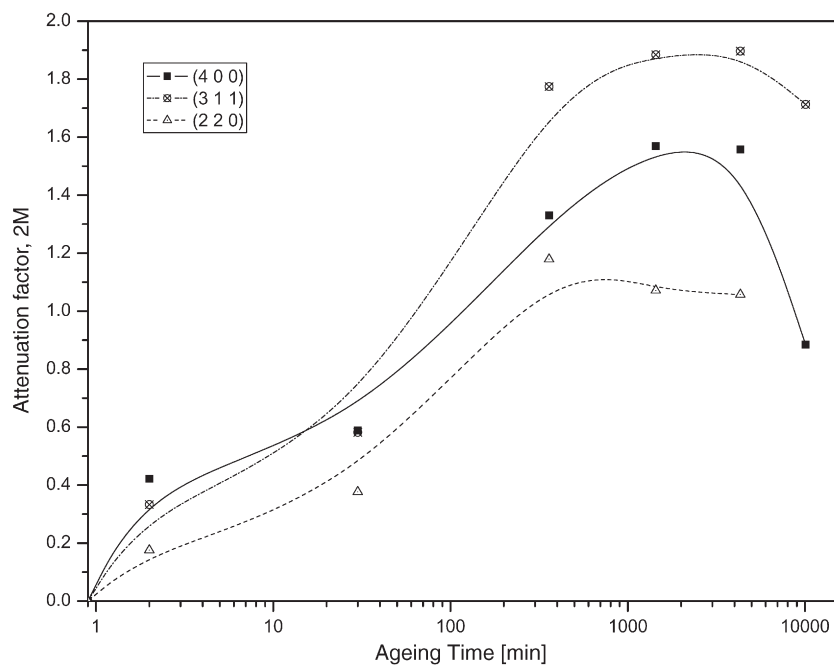


Fig. 6 – 2 M factors plots as a function of ageing time for Al-4.28 wt.% Mg-0.68 wt.% Cu alloys aged at 180 °C.

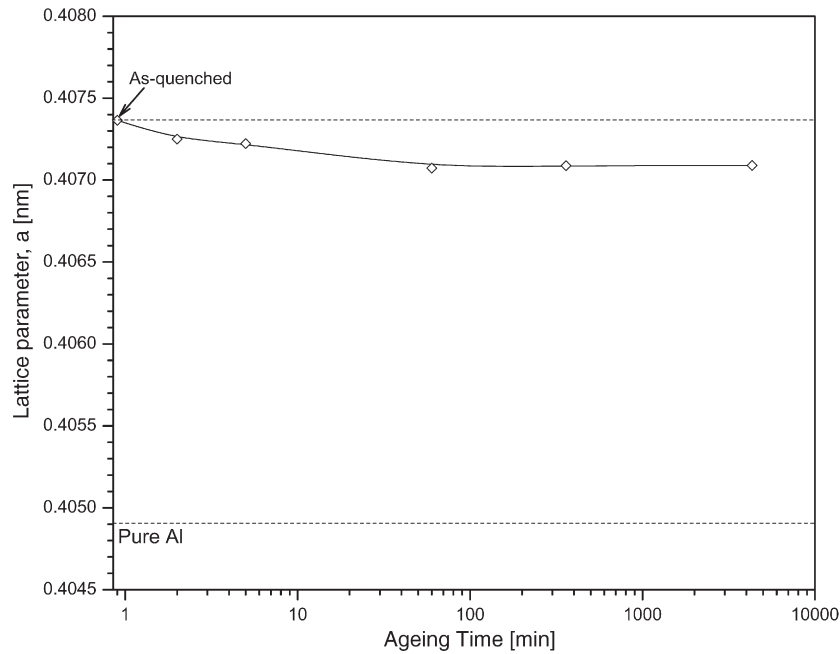


Fig. 7 – Variation of α -Al lattice parameter as a function of ageing time for Al-4.28 wt.% Mg-0.68 wt.% Cu alloys aged at 180 °C.

from 0.40489 nm for pure Al, to 0.40736 nm. This value corresponds to the value expected from the addition of 4.2% wt of Mg (see Fig. 3 in reference [22]). As the time of ageing increases, the α -Al matrix begins to relax because Mg and Cu atoms leave the solid solution to form metastable phases. At more advanced times of ageing, the lattice parameter tends to 0.40709 nm, indicating that in the over-ageing condition (1 week of ageing at 180 °C) the migration of Mg atoms has finished. The amount of S-phase (Al_2CuMg) in the alloy is governed by Cu concentration. Because the amount of Mg and Cu in the alloy is 4.28 wt.% (4.746 at.%) and 0.68 wt.% (0.289 at.), respectively, if all Cu

atoms react to form the S-phase then we expect to retain at least 4.457 at.% of Mg in solid solution. For this reason, the lattice parameter of the α -Al matrix never reaches the lattice parameter of pure Al.

The mechanical response of the alloys to ageing can be followed by the change in microhardness. Fig. 8 shows the Vickers microhardness as a function of ageing time. The age-hardening behavior is associated with the interaction between dislocations and the strain field around the precipitates [23]. In the AQ condition the Vickers hardness is 83 VHN. After 2 min of ageing, the hardness increases to 107 VHN while after 30 min the

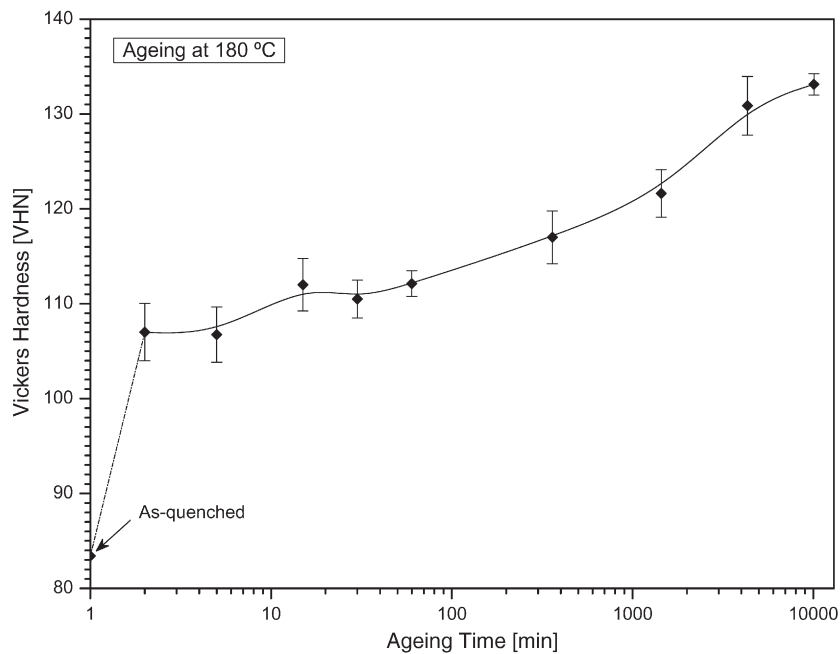


Fig. 8 – Vickers hardness as a function of ageing time for Al-4.28 wt.% Mg-0.68 wt.% Cu alloys aged at 180 °C.

hardness is ≈ 111 VHN. According to the Williamson–Hall plots, the microstrain in the 2M and 30M samples is almost equal to that of the AQ sample; on the other hand, the 2M factor value is small (< 1) but increases compared to the AQ condition. Taking into account these results, the rapid hardening is probably produced by solute-dislocation interactions as proposed by Reich *et al.*, together with the hardening due to the growing of the clusters. As the clusters are disordered and incoherent with the matrix, the main mechanism that causes the hardening is modulus hardening [24]. Afterwards, the hardening increases at a slow rate. According to the results of the Williamson–Hall plots and the 2M factor, the strain fields around the precipitates are responsible of this increment. At 1 week of ageing, the hardening reaches its maximum value but the slope in the Williamson–Hall plots and the 2M factor is lower than the values obtained at 3 days of ageing. At this point, the precipitates begin to lose coherency, the matrix is relaxed and the microhardness begins to fall.

4. Conclusions

The present study has demonstrated that with the use of XRD peak broadening analysis it is possible to detect the precipitation of S-phase and identify the nature of the precipitate/matrix interface. The presence or absence of microstrains might indicate the kind of precipitate (coherent or incoherent), whereas the lattice parameter variation indicates the matrix relaxation process.

In the early stages of ageing, the distortion in the matrix around the precipitates due to coherency is negligible. As the time of ageing increases, XRD diffraction peaks are broadened and asymmetry features appear due to the growing of distortion zones around the precipitates. These features are explained in terms of 2M factors established by Houska. The mechanical behavior of the alloy can be followed by the microstructural changes. In the first stages, the rapid hardening is not related to the interaction of dislocations with the strain field around the precipitates. However, the increment in microhardness can be related to the formation of clusters or solute-dislocation interactions. After the rapid hardening, the increment in microhardness seems to follow the traditional hardening mechanism due to the coherency of precipitates with matrix.

Further work is in progress in order to study the ageing behavior of Al–Mg–Cu alloys at different temperatures, and we will continue experimenting with other age-hardenable aluminum alloys to verify if the study of precipitation using XRD peak broadening analysis can be generalized.

Acknowledgements

Authors would like to thank CONACYT–México for financial support. The authors are grateful to L. Baños, G. Aramburo and S. Garcia for technical support.

REFERENCES

- [1] Ratchev P, Verlinden B, van Houtte PS. Phase precipitation in Al–4wt.%Mg–1wt.%Cu alloy. *Scripta Metall Mater* 1994;30:599–604.
- [2] Ratchev P, Verlinden B, De Smet P, van Houtte P. Precipitation hardening of an Al–4.2 wt% Mg–0.6 wt% Cu alloy. *Acta Mater* 1998;46(10):3523–33.
- [3] Suzuki Y, Matsuo M, Saga M, Kikuchi M. Properties of Bake Hardenable Al–Mg–Cu Alloy Sheets. *Mater Sci Forum* 1996;217–222:1789–94.
- [4] Hirotsawa S, Tomoya O, Suzuki Y, Sato T. Improvement of bake-hardening response of Al–Mg–Cu alloys by means of nanocluster assist processing (NCAP) technique. *Mater Sci Forum* 2006;519–521:215–20.
- [5] Verlinden B, Zahra A-M. Precipitation hardenable Al–Mg–Cu alloys: mechanical properties and hardening mechanisms. *Mater Sci Forum* 2003;426–432:423–8.
- [6] Silcock JM. The structural aging characteristics of Al–Cu–Mg alloys with copper: magnesium weight ratios of 7:1 and 2.2:1. *J Inst Metals* 1960–61;89:203–10.
- [7] Ringer SP, Hono K, Polmear IJ, Sakurai T. Precipitation processes during the early stages of ageing in Al–Cu–Mg alloys. *Appl Surf Sci* 1996;94–95:253–60.
- [8] Ringer SP, Hono K, Sakurai T, Polmear IJ. Cluster hardening in an aged Al–Cu–Mg alloy. *Scripta Mater* 1997;36(5):517–21.
- [9] Ringer SP, Sakurai T, Polmear IJ. Origins of hardening in aged Al–Cu–Mg–(Ag) alloys. *Acta Mater* 1997;45(9):3731–44.
- [10] Charai A, Walther T, Alfonso C, Zahra A-M, Zahra CY. Coexistence of clusters, GPB zones, S^{''}-, S[']- and S-phases in an Al–0.9% Cu–1.4% Mg alloy. *Acta Mater*, 2000;48(10):2751–64.
- [11] Reich L, Ringer SP, Hono K. Positron lifetime study of an Al–1.7 at.%Mg–1.1 at.% Cu alloy. *Phil Mag Letters* 1999;79(9): 639–48.
- [12] Nagai Y, Murayama M, Tang Z, Nonaka T, Hono K, Hasegawa M. Role of vacancy–solute complex in the initial rapid age hardening in an Al–Cu–Mg alloy. *Acta mater* 2001;49(5):913–20.
- [13] Mukherjee P, Sarkar A, Barat P, Bandyopadhyay SK, Sen P, Chattopadhyay SK, Chatterjee P, et al. Deformation characteristics of rolled zirconium alloys: a study by X-ray diffraction line profile analysis. *Acta mater* 2004;52(19):5687–96.
- [14] Klug HP, Alexander LE. X-ray diffraction procedures. For polycrystalline and amorphous materials. NY: John Wiley & Sons; 1974. p. 618–65.
- [15] Rai SK, Kumar A, Shankar V, Jayakumar T, Bhanu Sankara Rao K, Raj B. Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameter measurements. *Scripta Mater* 2004;51(1):59–63.
- [16] Thompson P, Cox DE, Hastings JB. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃. *Appl Cryst* 1987;20:79–83.
- [17] De Keijser H, Mittemeijer EJ, Rozendaal HCF. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. *J Appl Cryst* 1983;16:309–16.
- [18] Balzar D, Popovic SJ. Reliability of the simplified integral-breadth methods in diffraction line-broadening analysis. *Appl Cryst* 1996;29:16–23.
- [19] Santra K, Chatterjee P, Sen Gupta SP. Voigt modeling of size-strain analysis: application to α -Al₂O₃ prepared by combustion technique. *Bull Mater Sci* 2002;25(3):251–7.
- [20] Houska CR. X-ray scattering from systems in early stages of precipitation. *Acta Cryst* 1993;A49:771–81.
- [21] Kuzel R, He B, Houska CR. Characterization of severe matrix distortions during phase separation from redistribution of diffracted intensities. *J Mater Sci* 1997;32:2451–67.
- [22] Gubicza J, Kassem M, Ribárik G, Ungár T. The microstructure of mechanically alloyed Al–Mg determined by X-ray diffraction peak profile analysis. *Mater Sci & Eng* 2004;A372:115–22.
- [23] Ardell AJ. Precipitation hardening. *Metall Trans* 1985;16A:2131–65.
- [24] Starink MJ, Gao N, Yan JL. The origins of room temperature hardening of Al–Cu–Mg alloys. *Mater Sci & Eng* 2004;A387–389: 222–6.

Bibliografía

- [1] Reed-Hill R. *Physical Metallurgy Principles. University series in Basic Engineering.* 1964. EUA.
- [2] Burke J. *La cinétique des Changements de Phase dans les Métaux.* Pergamon Press. 1965. Francia.
- [3] Porter D. A., Easterling K. E. *Phase Transformation in Metals and Alloys.* Nelson Thornes. 1992. UK
- [4] Volmer M., Weber Z. *Phy. Chem.* Vol 119. p 277. (1925)
- [5] Becker R. *Ann. Phys.* Vol 32. p 128. (1938)
- [6] Becker R. *Proc. Phys. Soc.* Vol 52. p 71. (1940)
- [7] Borélius G. *Ann. Phys.* Vol 28. p 507. (1937)
- [8] Borélius G. *Arb. Mat. Astrom. Fysik.* Vol 32A. p 1. (1944)
- [9] Borélius G. *Trans. A.C.M.E* Vol 191. p 477. (1951)
- [10] Hobstetter J. N. *Trans. A.I.M.E* Vol 180. p 121. (1949)
- [11] Scheil E. *Z. Metallk.* Vol 43. p 40. (1952)
- [12] Cahn J.W., Hilliard J.E. *J. Chem. Physics* Vol 28. p 258. (1958)
- [13] Cahn J.W., Hilliard J.E. *J. Chem. Physics* Vol 31. p 688. (1959)
- [14] Cahn J.W., Hilliard J.E. *Acta Met.* Vol 9. p 795. (1961)
- [15] Cahn J.W., Hilliard J.E. *Acta Met.* Vol 10. p 179. (1962)
- [16] Nabarro F. R. N. *Proc. Roy. Soc.* Vol A175. p 519. (1940)

- [17] Cahn J.W. *Acta Met.* Vol 5. p 169. (1967)
- [18] Zener C. *J. Appl. Phys.* Vol 20. p 950. (1949)
- [19] Verhoeven J. *Fundamentals of physical metallurgy.* John Wiley & Sons. 1975. EUA.
- [20] Ardell A.J. *Metall Trans.* Vol 16A. p 2131-2165. (1985)
- [21] Embury J., Lloyd D., Ramachandran T. *Aluminium alloys-Contemporary research and applications.* Treatise on materials science and technology. Vol. 31. Academic Press. (1989). EUA
- [22] Poduri R., Chen L.Q. *Acta Mater.* Vol 44. Iss 10. p 4253. (1996)
- [23] Wagner C. *Z. Elektrochem.* Vol. 65. p 581. (1961)
- [24] Lifshitz J.M., Slyosov V.V. *J Phys Chem Solids.* Vol 19. p 35. (1961)
- [25] Doherty R.D. *Met Sci J.* Vol 16.p 1. (1982)
- [26] Ardell A. *Acta Metall.* Vol 20. p 601. (1972)
- [27] Askeland D. *The science and engineering of materials.* 2ª edición. Chapman and Hall. (1990). Estados Unidos
- [28] Callister W. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.* Ed. Reverté S.A. (2000). España.
- [29] Fleischer R.L. *Acta Metall.* Vol 11. p 203. (1963)
- [30] Kelly A., Fine M.E. *Acta Metall.* Vol 5.p 365. (1957)
- [31] Gerold V., Hartmann K. *Trans. Jap. Inst. Met.* Vol 9(suplemento). p 509. (1968)
- [32] Gerold V., Haberkorn H. *Phys. Stat. Sol.* Vol 16. p 675. (1966)
- [33] Gerold V., Haberkorn H. *Z. Metall.* Vol 50. p 568. (1959)
- [34] Knowles G. Kelly P.M. *Effect of second-phase particles on the mechanical properties of Steel.* Iron and Steel Inst. (1971). UK
- [35] Brown L.M., Ham R.K. *In strengthening mechanisms in crystals.* John Wiley and Sons. (1971). USA
- [36] Hutchinson S.P., Ringer S.P. *Metall & Mat Trans A.* Vol 31A. p 2721-2733. (2000)
- [37] Buhler T., Fries S.G., Spencer P.J., Lukas H.L. *J. Phas. Equil.* Vol 19. p 317-332. (1998)

- [38] Mondolfo L.F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. Butterworth. (1976). UK
- [39] Vegard L. *Zeitschrift für Physik*. Vol 5. p 17. (1921)
- [40] Denton A.R., Ashcroft N.W. *Phys. Rev. A*. Vol 43. p 3161–3164 (1991)
- [41] VanLancker M. *Metallurgy of aluminium alloys*. John Wiley & Sons. (1967). UK
- [42] Humphreys F. J., Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Pergamon. (1995). UK
- [43] Hughes D. A. *Acta Metall.*. Vol 41. p 1421. (1993)
- [44] Verdier M., Janecek M., Bréchet Y., Guyot P. *Mater. Sci. Eng.*. Vol A248. p 187. (1998)
- [45] Kovács Zs., Lendvai J., Voros G. *Mater. Sci. Eng.* Vol A279. p 179. (2000)
- [46] Gubicza J., Chinh N.Q., Horita Z., Langdon T.G. *Mater. Sci. and Eng A*. Vol 387-389. p 55-59. (2004)
- [47] Gubicza J., Kassem M., Ribárik G., Ungár T. *Mater. Sci. and Eng A*. Vol 372. p 115-122. (2004)
- [48] *ASM speciality handbook. Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM International.
- [49] Krawitz, A.D. *Introduction to diffraction in materials science and engineering*. John Wiley & Sons. 2001. EUA.
- [50] Sarkar A., Chatterjee A., Barat P., Mukherjee P. *Mat Sci & Eng*. Vol A459. p 361-365. (2007)
- [51] D'Anna G., Nori F. *Phys Rev Letters*. Vol 85. p 4096-4099. (2000)
- [52] Barat P., Mukherjee P., Bandyopadhyay S. K. *Proceedings of International Conference on Statistical Mechanics of Plasticity and Related Instabilities*. Indian Institute of Science. Bangalore, India. Agosto 29-Septiembre 2005
- [53] Downs A.J. *Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium*. Blackie Academic & professional. (1993). UK
- [54] Barrand P., Gadeau R. *L'aluminium*. Vol. 1. Éditions Eyrolles. (1964). Francia.
- [55] Wilson R.N., Partridge P.G. *Acta Metall.* Vol 13. p 1321-1327. (1965)
- [56] Wilson R.N., Moore D.M., Forsyth P.J.E. *J. Inst. Met.* Vol 95. p 177-183. (1967)
- [57] Wilson R.N. *J. Inst. Met.* Vol 97. p 80-86. (1969)

- [58] Suzuki H., Araki I., Kanno M., Itoi K. *Trans. Jpn. Inst. Light Met.* Vol 27. p 239. (1977)
- [59] P.I. Gouma, D.J. Lloyd, M.J. Mills. *Mat. Sci. & Eng.* A319-321. p 439-442. (2001)
- [60] Bagaryatsky Y. A. *Dokl. Akad. S.S.S.R.* Vol 87. p 397. (1952)
- [61] Bagaryathky Y. A. *Dokl. Akad. S.S.S.R.* Vol 87. p 559. (1952)
- [62] S.P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai, I.J. Polmear. *Scripta Materialia.* Vol. 36. No. 5. p 517-521. (1997)
- [63] S.P. Ringer, S.K. Caraher, I.J. Polmear. *Scripta Materialia.* Vol. 39. No. 11. p 1559-1567. (1998)
- [64] Silcock J.M. *J. Inst. Met.* Vol 89. p 203. (1960)
- [65] Gregson P., Flower H. *Acta Metall.* Vol. 33. No. 3. p 527-537. (1985)
- [66] V. Radmilovic, G. Thomas, G.J. Shiflet, E.A. Starke. *Scripta Metall.* Vol 23. p 1141-1146. (1989)
- [67] V. Radmilovic, R. Kilaas, U. Dahmen, G.J. Shiflet. *Acta Mater.* Vol 47. No. 15. p 3987-3997. (1999)
- [68] Kilaas R., Radmilovic V. *Ultramicroscopy.* Vol 88. p 63-72. (2001)
- [69] A. Charaï , T. Walther, C. Alfonso, A.-M. Zahra, C.Y. Zahra. *Acta Mater.* p 2751-2764. (2000)
- [70] Perlitz H., Westgren A. *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.* Vol 16B. p 1. (1943)
- [71] Vietz J.T., Polmer I.J. *J. Inst. Met.* Vol 94. p 410. (1966)
- [72] AK. Jena, A.K. Gupta, M.C. Chaturvedi. *Acta Metall.* Vol 37. No. 3. p 885-895. (1989)
- [73] P. Ratchev, B. Verlinden, P. de Smet, P. Van Houtte. *Acta Mater.* Vol 46. No. 10. p 3523-3533. (1998)
- [74] P. Ratchev, B. Verlinden, P Van Houtte. *Scripta Metall. Et Mater.* Vol 30. p 599-604. (1994)
- [75] P. Ratchev, B. Verlinden, P. de Smet, P. Van Houtte. *Scripta Mater.* Vol 38. No. 8. p 1195-1201. (1998)
- [76] Kovarik L., Court S.A., Mills M.J. *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminium Alloys.* Editado por J.F. Nie, A.J. Morton y B.C. Muddle. p 736. (2004)
- [77] Kovarik L., Gouma P.I., Kisielowski C., Court S.A., Mills M.J. *Acta Mater.* Vol 52. p 2509-2520. (2004)

- [78] Kovarik L., Miller M.K., Court S.A., Mills M.J. *Acta Mater.* Vol 54. p 1731–1740. (2006)
- [79] Cho H. K. *J. Korean Inst. Met.* Vol 10. p 369. (1976)
- [80] Shchegoleva T.V., Buinov N.N. *Sov. Phy. Cryst.* Vol 12. p 552-555.(1967)
- [81] Shih H., Ho N., Huang J.C. *Metall. Mater. Trans.* Vol 27. p 2479-2494. (1996)
- [82] A.-M. Zahra, C.Y. Zahra, C.Alfonso, A. Charai, *Scripta Mater.* Vol. 39. No. 11. p 1553-1558. (1998)
- [83] Weatherly G.C., Nicholson R.B. *Phli. Mag.* Vol 17. p 801. (1968)
- [84] Khireddine D., Rahouadj R., Clavel M. *Scripta Metall.* Vol 22. p 167. (1988)
- [85] Gupta A.K., Gaunt P. Chaturvedi M.C. *Phil. Mag.* Vol 55. p 375. (1987)
- [86] A.K Mukhopadhyay *et al.* *Acta Mater.* Vol 44. No.8. p 3115-3124. (1996)
- [87] L. Reich, S.P. Ringer, K. Hono. *Phil. Mag. Letters.* Vol 79. No. 9. p 639 - 648. (1999)
- [88] F. Cuisiat, P. Duval, R. Graf. *Scripta Metall.* Vol 18. p 1051-1056. (1984)
- [89] Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K Hono, M. Hasegawa. *Acta mater.* Vol 49. p 913-920. (2001)
- [90] Peiser H., Rooksby H., Wilson A.J. *X-ray diffraction by polycrystalline materials.* Chapman & Hall. UK
- [91] Cullity B.D. *Elements of X-ray diffraction.* Addison-Wesley. (1978). USA
- [92] Nuffield E.W. *X-Ray Diffraction Methods.* John Wiley & Sons. (1966). USA
- [93] Ungár T. *Scripta Mater.* Vol 51. p 777-781. (2004)
- [94] Ungár T. *Proceedings of the Denver X-Ray Conference* Vol 40. (1996)
- [95] Voigt W. *Sitzungsber. K. Bayer. Akad. Wiss.* Vol 42.p 603-620. (1912)
- [96] Thompson P., Cox D. E., Hastings J. B. *J. Appl. Cryst.* Vol 20.p 79-83. (1987)
- [97] Caglioti G., Paoletti A. B., Ricci F. P. *Nucl. Instrum. Methods.* Vol 35.p 223-228. (1958)
- [98] Rietveld H.M. *Acta Cryst.*Vol 22.p 151-152. (1967)
- [99] Rietveld H.M. *J. Appl. Cryst.*Vol 2.p 65. (1969)

- [100] Young R. A. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. Oxford Science Publications. (1996)
- [101] McCusker L. B., Von Dreele R. B., Cox D. E., Louër D., P. Scardie. *J. Appl. Cryst.* Vol 32. p 36-50.(1999)
- [102] Juan Rodriguez Carvajal. An Introduction to the Program Fullprof. (2001)
- [103] Scherrer P. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. Vol 26. p 98. (1918)
- [104] Stokes A.R., Wilson A.C.J. *Proc. Phys. Soc. London*. Vol 56.p 174. (1944)
- [105] Warren B.E. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications. (1990). USA
- [106] Klug H.P., Alexander L.E. *X-Ray Diffraction Procedures. For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2a. Edición. Wiley-Interscience Publications. USA
- [107] Santra K., Chatterjee P., Sen Gupta S.P. *Bull. Mater. Sci.* Vol 25.p 251-257. (2002)
- [108] Williamson G.K., Hall W.H. *Acta Metall.* Vol 1. p 22. (1953)
- [109] Sanjay K. Rai, Anish Kumar, Vani Shankar, T. Jayakumar, K. Bhanu Sankara Rao, Baldev Raj. *Scripta Materialia*.Vol 51. p 59–63. (2004)
- [110] Houska C.R. *Acta Cryst.* Vol A49. p 771-781. (1993)
- [111] Kuzel R., He B., Houska C.R. *J. Mater. Sci.* Vol 32. p 2451-2467. (1997)
- [112] Krivoglaz M.A. *Difrakciya rentgenovskich luchey i neutronov v neidealnykh kristalakh. (Naukova Dumka, Kiev)* (1983)
- [113] Withers P.J., Badheshia H.K.D.H. *Mat. Sci. & Tech.* Vol 17. p 355-365 (2001)
- [114] Hauk V. *Structural and Residual Stress Analysis by Nondestructive Methods*. Elsevier. (1997). Holanda
- [115] *Determination des Contraintes Residuelles par Diffraction des Rayons X. Premiere Partie: Cas General*. Laboratoire d'Ingénierie des Materiaux. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. (2005). Francia
- [116] Dölle H. *J. Appl. Cryst.* Vol 12. p 489-501. (1979)
- [117] Sprauel J.M., Castex L. *Proc. 1st Eur. Powder Diffraction Int. Conf.(EPDIC1)*. (1991). Alemania
- [118] Evenschor P. D., Hauk V. *Z. Metallkcl.* Vol 66. p 167-168. (1975)

- [119] Noyan I. C., Cohen J. B. *Residual Stress-Measurement by Diffraction and Interpretation* Editor por B. Ilshner, N. J. Grant. (1987). EUA
- [120] H. Wern, R. Johannes, H. Walz. *Phys. Stat. Sol.* Vol b206. p 545. (1998)
- [121] Starink M.J. *Int. Mat. Rev.* Vol 49. p 191-225. (2004)
- [122] Málek J. *Thermochim. Acta.* Vol 267. p 61. (1995)
- [123] Sesták J., Berggren G. *Thermochim. Acta.* Vol 3. p 1. (1971)
- [124] Starink M.J. *J. Mater. Sci.* Vol 32. p 4061-4070. (1997)
- [125] Prout E.G., Tompkins F.C. *Trans. Faraday Soc.* Vol 42. p 468. (1946)
- [126] Starink M.J. *Thermochim. Acta.* Vol 404. p 163-176. (2003)
- [127] Ortega A. *Int. J. Chem. Kinet.* Vol 34. p 193. (2002)
- [128] Akahira T., Sunose T. *Trans. 1969 Joint Convention Four Electrical Institutes.* 246. (1969)
- [129] Murray P., White J. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* Vol 54. p 204. (1955)
- [130] Yacamán M.J., Reyes J. *Microscopía Electrónica. Una mirada al microcosmos.* Fondo de Cultura Económica. (1995). México
- [131] Williams D.B., Carter C.B. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science.* Springer. (2009). USA
- [132] Rafael A. Barrio Paredes. *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico.* Universidad Nacional Autónoma de México. (1982). México
- [133] Stadelmann P. *Image Calculation Techniques.* Manual EMS. (1993)
- [134] Stadelmann P. *Ultramicroscopy.* Vol 21. p 131-145. (1987)
- [135] Reyes-Gasga J., Tehuacanero S., José Yacamán M. *Microsc. Res. Tech.* Vol 40.p 2-9.(1998)
- [136] Zolotarevsky V.S., Belov N.A., Glazoff M.V. *Casting Aluminium Alloys.* Elsevier. (2007). USA
- [137] Degarmo, E.P., Black, J, T., Kohser, R.A. *Materials and Processes in Manufacturing (9th ed.).* Wiley. (2003). USA
- [138] Hirsch J., Lücke K. *Acta Metall.* Vol 36. p 2863. (1988)
- [139] Engle O., Hirsch J. *Mat. Sci. & Eng.* Vol A336. p 249-262. (2002)

- [140] Vatne H.E., Furu T., Nes E. *Mater. Sci. Technol.* Vol 12, p 201. (1996)
- [141] Engler O. *Mater. Sci. Technol.* Vol 12. p 859. (1996)
- [142] Doherty R.D. *Prog. Mater. Sci.* Vol 42. p 39. (1997)
- [143] Engler O. *Acta Mater.* Vol 46. p 1555. (1998)
- [144] Dadson A.B.C., Doherty R.D. *Acta Metall. Mater.* Vol 40, p 2053. (1992)
- [145] Engle O., *Metall. Mater. Trans.* Vol 30A, p 1517. (1999)
- [146] Humphreys F.J. *Acta Metall.* Vol 25, p 1323. (1977)
- [147] Vatne H.E., Engler O. , Nes E. *Mater. Sci. Tech.* Vol 13. p 93. (1997)
- [148] Hornbogen E. *Metall. Trans.* Vol 10A. p 947. (1979)
- [149] Humphreys F.J. en: Z. Liang, L. Zuo, Y. Chu (Eds.), *Proceedings of ICOTOM 11*. International Academic Publishing. p. 1191. (1996). Beijing. China
- [150] Kolachev B.A., Gabidullin R.M., Piguzov Y.V., *Tecnología de tratamiento térmico de metales y aleaciones no férreos*. Editorial MIR. (1983). URSS.