

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1976

01.76.10

CNEA-NT 31/76

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

GERENCIA DE DESARROLLO

CINETICAS DE PRECIPITACION Y DE EVOLUCION
DE FASES METAESTABLES EN ALEACIONES DE
ALUMINIO - ZINC

Gabriel CWILICH

Trabajo de Seminario presentado en la
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
de la Universidad Nacional de Buenos Aires

Buenos Aires
1976

P R O L O G O

Quiero agradecer, en primer lugar, a las autoridades del Departamento de Metalurgia de la C.N.E.A., en cuyos laboratorios se realizó este trabajo; y a todo el personal del Departamento que de una u otra manera me ayudó en el desarrollo del mismo .

Deseo expresar mi agradecimiento, en particular, al Doctor Rodolfo Acuña, quien dirigió este trabajo, y me brindó en todo momento su estímulo e inapreciable guía.

Quiero, por último, manifestar mi gratitud para con los miembros del Laboratorio de Rayos-X, quienes me dieron su ayuda y apoyo cada vez que me fueron necesarios, en particular el Licenciado Federico Alvarez Rojas quien supervisó la parte final de este trabajo.

I N D I C E

CAPITULO I	:	INTRODUCCION	1
1.1		Pre-precipitación	
1.2		Precipitación continua	
1.3		Precipitación discontinua	
1.4		Propósito de este trabajo	
CAPITULO II	:	EQUIPO EXPERIMENTAL.	10
II.1		Cámara de Guinier	
11.1.1		Descripción	
11.1.2		Reglaje	
11.1.3		Operación	
II.2		Difractómetro	
11.2.1		Generalidades	
11.2.2		Descripción	
11.2.3		Alineación del difractómetro	
11.2.4		Error estadístico	
11.2.5		Condiciones que debe cumplir la muestra	
11.2.6		Operación del difractómetro	
II.3		Las muestras	
11.3.1		Preparación de las aleaciones	
11.3.2		Tratamientos térmicos de las muestras	
CAPITULO III	:	MEDICIONES PRELIMINARES.	30
III.1		Objetivos	
III.2		Resultados y discusión	
111.2.1		Evolución de las muestras a temperatura ambiente	
111.2.2		Evolución de las muestras a 200°	
III.3		Conclusiones	

CAPITULO IV	:	PRECIPITACION DEL ZINC.	37
IV.1		Cinética de precipitación	
	IV.1.1	Técnica experimental	
	IV.1.2	Resultados y discusión	
IV.2		Estado final de las aleaciones	
IV.3		Variación de la posición angular de las líneas de la matriz	
IV.4		Conclusiones	
CAPITULO V	:	FASES METAESTABLES.	48
V.1.		Cinética de las fases metaestables	
	V.1.1	Aspectos experimentales	
	V.1.2	Resultados y discusión	
V.2		Comparación entre las cinéticas de precipitación de Zinc, descomposición de la matriz y evolución de fases metaestables	
V.3		Posición angular de las líneas de la fase metaestable	
V.4		Conclusiones	
CAPITULO VI	:	EXPERIENCIAS FOTOGRAFICAS.	57
VI.1		Detalles experimentales	
VI.2		Resultados y discusión	
	VI.2.1	Precipitación de Zinc	
	VI.2.2	Fases intermedias	
VI.3		Conclusiones	
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.			62
APENDICE I	:	ALEACIONES.	63
A.1.1		Sistemas unicomponentes	
A.1.2		Entropía de mezcla	
A.1.3		Soluciones ideales	
A.1.4		Soluciones reales	
A.1.5		Regla de las fases	

A.1.6	Diagramas de fases: Regla de la palanca	
A.1.7	Sistemas unifásicos y bifásicos	
APENDICE II	: SISTEMA ALUMINIO-ZINC.	76
A.2.1	Precipitación y pre-precipitación	
A.2.2	Gap o laguna de miscibilidad	
APENDICE III	: METODO PARA SEPARAR LOS PICOS DE LA FASE METAESTABLE EN LOS DIAGRAMAS DIFRACTOMETRICOS.	79
REFERENCIAS.		81
INDICE DE FIGURAS.		84
INDICE DE TABLAS.		133

CAPITULO I

INTRODUCCION1.1 Pre-precipitación

Durante los últimos años se ha realizado un volumen importante de trabajos sobre la descomposición de aleaciones de Al-Zn sobresaturadas, durante las primeras etapas de pre-precipitación. Hoy es sabido que el aumento de dureza que sufren estas aleaciones al comienzo de la transformación se debe a la formación y crecimiento de zonas de Guinier-Preston, que son pequeñas regiones coherentes con la matriz, ricas en átomos de soluto (1)(2) (ver apéndice II) .

Escapa del marco del presente trabajo analizar los diversos modelos estructurales que han sido propuestos para explicar la cinética del fenómeno (3)(4)(5). Sin embargo diremos que hoy generalmente se acepta que las zonas de Guinier-Preston no están distribuidas al azar sino que, por el contrario, la distancia entre ellas fluctúa estrechamente alrededor de un valor medio, lo que daría cuenta del halo de difusión central de Rayos-X que se observa experimentalmente (6)(7). Además la composición tanto de las zonas como de la matriz está gobernada por la continuación en la región de bajas temperaturas, del gap de miscibilidad ($\alpha + \alpha'$) que presenta el diagrama de equilibrio de fases, por encima de 275°C (8) (ver figura 1-1) .

Desde el punto de vista termodinámico hoy existe suficiente evidencia experimental (9)(10)(11) como para aceptar que durante los primeros estados de pre-precipitación las aleaciones diluidas de Al-Zn evolucionan de acuerdo con la teoría de la descomposición espinodal, desarrollada por Cahn en la década del '60 (12). De acuerdo con esta teoría, la descomposición isotérmica de un sistema binario, adentro de la curva espinodal (ver apéndice I), comienza con la aparición de un espectro de ondas sinusoidales de composición, de amplitud variable con el tiempo. La teoría prevé la existencia de una componente que tiene velocidad de crecimiento máxima

y que finalmente prevalece sobre las demás dando lugar a las llamadas estructuras moduladas, que son características de los estados de pre-precipitación. Posteriormente Huston, Cahn y Hilliard⁽¹³⁾ elaboraron una extensión de dicha teoría para procesos de enfriamiento continuo, es decir, aplicable a la descomposición incipiente que sufren las aleaciones durante el templeado.

En el año 1971, Acuña⁽¹⁴⁾, estudiando la descomposición isotérmica de las aleaciones de Al-Zn, para verificar la teoría de Cahn, observó una diferencia neta de cinética de transformación entre las aleaciones Al-30% Zn y Al-40% Zn (concentraciones de Zn en peso). La aleación más diluida evoluciona muy rápidamente a -45°C , inmediatamente después del templeado; a solo 30 segundos de envejecimiento la evolución es ya importante. En cambio la aleación Al-40% Zn evoluciona muy lentamente aún a temperatura ambiente, al punto que a las 48 horas de envejecimiento la curva de difusión de Rayos-X a pequeños ángulos no presenta grandes diferencias con la correspondiente al estado recién templeado (as-quenched) de la misma aleación.

En el mismo trabajo, un análisis del estado recién templeado muestra que la aleación más diluida (30% Zn) puede retenerse por templeado en un buen grado de homogeneidad pero en un estado de alta sobresaturación de vacancias, lo cual explica la alta movilidad atómica durante el envejecimiento isotérmico posterior. En el caso de la otra aleación (40% Zn) no hay evidencias de la existencia de vacancias retenidas por templeado; esto establece una marcada diferencia entre las dos aleaciones respecto de la cinética de aniquilación de vacancias durante el templeado.

Es importante señalar que en principio un simple aumento en la concentración de soluto (Zn) debería dar lugar a una variación gradual de las propiedades de las aleaciones y no a una modificación tan neta de comportamiento.

El estudio de la descomposición durante el enfriamiento continuo de estas aleaciones⁽¹⁴⁾⁽¹¹⁾ puso en evidencia la existencia de nuevas diferencias respecto de la transformación que experimentan estas aleaciones durante el templeado. La teoría de Huston, Cahn y Hilliard, que es una aproximación solo

válida para los casos límites de vacancias totalmente retenidas, o concentración de vacancias en equilibrio, se vió verificada de manera satisfactoria solo para el caso de la aleación del 40% Zn. En el caso de las aleaciones diluidas, sobre todo para templados lentos, existían serias discrepancias con las previsiones teóricas. La aleación concentrada parece evolucionar mucho más rápidamente que la diluida durante el templado, dando la impresión que las primeras etapas de la transformación se desarrollan íntegramente en esta aleación durante el enfriamiento continuo.

1.2 Precipitación Continua

Paralelamente al estudio de la pre-precipitación de las zonas de Guinier-Preston y su evolución a temperaturas ambientes o sub-ambientes, numerosos autores han analizado la cinética de precipitación a alta temperatura en el sistema Al-Zn (15) a (23).

En 1959, Garwood, Davies y Richards (15) detectaron la presencia de una fase intermedia, previa a la precipitación del Zinc, estudiando el envejecimiento isotérmico de una aleación a 200°C, con posterioridad al templado. Ellos observaron, en los diagramas de Debye-Scherrer, la aparición de halos por detrás de las líneas de la matriz, que con el transcurso del tiempo se transformaban en las líneas de una nueva fase de estructura f.c.c. con parámetro de red menor que el de la fase α y que fue identificada por ellos como la fase conjugada α' , que posee una composición de 80% Zn, en peso.

Graf y Genty (16), en 1960, observaron que esta fase α' aparecía solamente a temperaturas de envejecimiento superiores a los 100°C, y a medida que dicha temperatura aumentaba se hacía menos fugaz, podía detectarse con mayor facilidad. A temperaturas superiores a los 200°C transcurrían largos períodos de tiempo antes de su total reemplazo por la fase estable β . Ellos fueron los primeros en señalar que los halos que preceden a la aparición de las líneas de la fase α' , en los diagramas de Debye-Scherrer, se originan en la presencia de plaquetas ricas en Zinc, coherentes con la matriz, que luego de crecer y alcanzar un espesor crítico sufren una ruptura de coherencia, dando lugar a la fase α' .

En 1963, Richards y Garwood(17) observaron que a los pocos minutos de envejecimiento a 200°C se forman plaquetas ricas en Zinc, paralelas a las direcciones (111) de la matriz, y pudieron estudiar el crecimiento de dichas placas, y observar el fenómeno de "esferoidización" por el cual éstas, cuando alcanzaban un espesor de aproximadamente 4000 Å, se transformaban en núcleos esféricos de la fase α' , por ruptura de coherencia con la matriz.

Krishna Rao y Herman(18), en 1965, estudiaron el envejecimiento isotérmico de una aleación de Al-20% Zn a diversas temperaturas, luego del templado en agua a 25°C, y detectaron la fase α' a temperaturas de envejecimiento de 100°C (por abajo del límite de 150°C que, para la aparición de dicha fase, habían hallado Garwood y Richards en el trabajo antes citado). Estos autores habían, sin embargo, templado sus aleaciones directamente en el baño de envejecimiento; este hecho permitió a Krishna Rao y Herman concluir que el templado a temperatura ambiente influye decisivamente en el proceso de precipitación, el cual es fuertemente dependiente de los tratamientos térmicos previos a que han sido sometidas las muestras.

En el año 1966, Simerská y Syneček(19) efectuaron un detenido análisis de toda la cinética de precipitación. Ellos analizaron aleaciones de 25% y 30% de Zinc (en peso), en las cuales el tratamiento previo consistía en un recocido prolongado a 400°C, templado en agua y envejecimiento en baños de aceite a distintas temperaturas entre 150°C y 225°C.

En sus diagramas hallaron que por detrás de las líneas de la matriz α , aparecían manchas de intensidad difusa, y en ellas las líneas de la nueva estructura. En investigaciones por técnicas de monocristales vieron que estas manchas se originaban en los spots de la red recíproca de la matriz, y se dirigían hacia las regiones de alto ángulo, paralelas a las direcciones (111), indicando una estructura que se desarrollaba en finas placas, paralelas a dichas direcciones. Ellos explicaron de esta forma sus observaciones. Como consecuencia del "gap" de miscibilidad las zonas de Guinier-Preston, que se forman inicialmente, al ir creciendo mantienen constante su composición y, por lo tanto, su volumen molar. Esto provoca

que las tensiones de coherencia aumenten, debido al diferente volumen atómico entre el aluminio y el zinc, y es de esperar que en algún momento las zonas se achaten y comiencen a tomar forma de placa, concordantemente con lo observado por Gerold, Merz y Anantharaman⁽²⁰⁾, quienes investigando la cinética de crecimiento de las zonas de Guinier-Preston, mediante técnicas de monocristales, advirtieron que existía un radio crítico (que estimaron en $30 \text{ \AA}$) para el tamaño de las mismas; cuando superaban esa medida comenzaba un proceso de deformación de las mismas, en el cual uno de los ejes crecía menos que los otros, dandoles forma elipsoidal con semeje menor en una dirección (111). De esta manera, la distancia entre los planos normales a esa dirección se acortaba, debido a la anisotropía de las tensiones, y esto producía la deformación romboédrica de la red, pues el eje (111) de la celda unitaria, perpendicular al plano de coherencia, es menor que los otros tres.

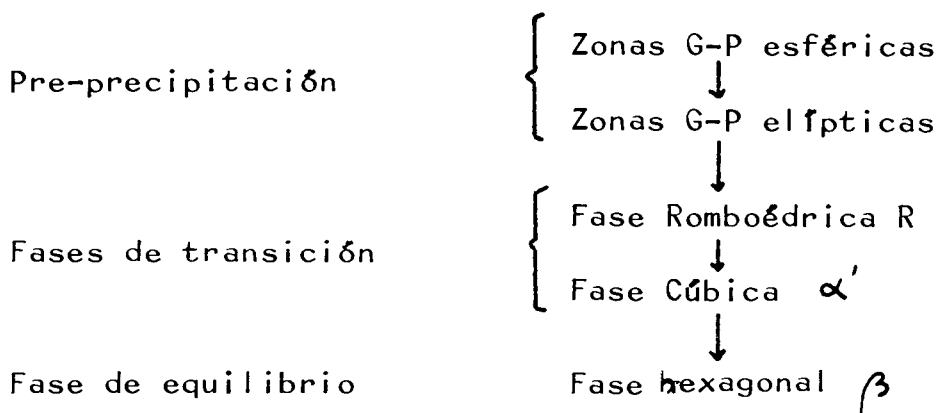
Simerská y Syneček midieron con precisión los parámetros de esta fase romboidal (R), y mostraron que en ella existen dos tipos de distancias interatómicas. La menor, entre átomos vecinos de dos planos (111) adyacentes, y la mayor, entre primeros vecinos en un mismo plano (111). Esta última era llamativamente similar a la distancia entre primeros vecinos en los planos (111) de la fase α , lo cual fue tomado como indicio de que esta fase R involucra solo una ruptura de coherencia parcial con la matriz.

Por análisis de difracción de Rayos-X en monocristales, sobre la aleación del 30%-Zn, sometida a los tratamientos térmicos ya señalados, ellos siguieron toda la cinética de precipitación. Al comienzo solo aparecían los spots de la fase α , y las manchas de scattering difuso en las direcciones de mayor ángulo, que indicaban la presencia de zonas esféricas coherentes con la matriz, con parámetro de red menor que ésta, por ser más ricas en Zinc. A los pocos minutos aparecían los trazos característicos indicativos del acortamiento en una de las direcciones (111). Esto, como dijimos, va acompañado de la deformación elipsoidal de las zonas de Guinier-Preston. En los diagramas aparecían los trazos correspondientes a las placas orientadas según los cuatro planos (111). Al cabo de una hora se veían con claridad los spots de la fase R , y en ocho horas aproximadamente notaron la aparición de

la fase α' (que coexiste con la R), por ruptura de coherencia total con la matriz. A las dieciseis horas solamente estaban presentes las fases α y α' . A las 32 horas vieron con claridad la coexistencia de ésta última con el precipitado estable en fase β , que nuclea coherentemente a partir de la fase α' . A las 96 horas este es el único precipitado visible, poniendose también en evidencia que el Zinc precipita en crecimiento epitaxial en placas, con los planos basales de la celda hexagonal paralelos a los planos (111) de la fase de la cual surgen, pues de esta forma se logra minimizar la energía superficial, dado que solo entran en contacto familias de planos de igual compacidad.

Carpenter y Garwood(21) estudiaron el efecto del templado en agua (a 0°C) en la cinética de precipitación, y observaron que los tiempos de evolución se aceleraban en un factor cinco, aproximadamente, si se comparaban con los obtenidos al templar directamente las muestras en el baño de envejecimiento, hecho que explicaron de la siguiente manera: el factor que determina la transformación es la ruptura de coherencia entre la matriz y las placas del precipitado metaestable, y la velocidad con que se produce esta pérdida de coherencia está regida por la nucleación de una dislocación en la interfase. En el caso de templados a baja temperatura, son numerosos los precipitados que se forman en las dislocaciones ya presentes, retenidas por el templado, y, como éstos no están sujetos a la restricción mencionada, la precipitación se acelera.

La siguiente secuencia sintetiza las etapas de la precipitación continua:



1.3 Precipitación Discontinua

Garwood, Davies y Richards, en el trabajo ya citado⁽¹⁵⁾ señalan la presencia de precipitados discontinuos en borde de grano y, adyacente a los mismos, la PFZ (precipitate free zone), zona libre de precipitados, característica de los procesos discontinuos.

Richards y Garwood⁽¹⁷⁾ señalaron que la intensidad del precipitado discontinuo aumentaba al descender la temperatura de envejecimiento, y que si éste se hacía a 100°C, dicho precipitado era tan intenso que en la etapa en que la fase R se comienza a transformar en α' (proceso que ellos llamaron de "esferoidización"), ya un 80% de la matriz se había transformado, por la aparición de nódulos de Zinc en borde de grano.

Krishna Rao y Herman⁽¹⁸⁾ trataron de determinar, mediante técnicas resistométricas, si la cinética de precipitación discontinua del Zinc en una muestra envejecida inmediatamente después del templado, difería de la que se observaba en una muestra que hubiese permanecido luego del templado, por diversos períodos de tiempo a temperatura ambiente, antes de comenzar el envejecimiento a alta temperatura. Ellos concluyeron que en el proceso de precipitación discontinua no tenían influencia las zonas de Guinier-Preston que se forman a baja temperatura, pues las curvas de resistividad eran completamente análogas en ambos casos, es decir que las primeras etapas de la precipitación continua no tienen influencia sobre la discontinua.

Krishna Rao, Katz y Herman⁽²²⁾, estudiando una aleación del 50% de Zinc en peso, mediante resistividad, hallaron que el descenso en la misma debido a la precipitación discontinua, si bien comenzaba antes a temperaturas más altas de envejecimiento, alcanzaba valores más grandes cuando la temperatura era menor. Esto es consistente con la teoría clásica de la precipitación, donde el grado de la misma crece cuando aumenta el subenfriamiento. Las micrografías electrónicas revelaron que ya en el templado, y en los primeros cinco minutos de envejecimiento a 75°C existen precipitados en borde de grano, a pesar de que los datos resistométricos detectaban el comienzo de ese proceso a partir de los quince minutos, porque para tiempos

menores la cantidad de precipitado es pequeña para ser detectada por este método. El precipitado en borde de grano resultó ser doble, y consistía en el eutectoide α - β . En los bordes de la interfase entre el precipitado celular y la matriz, ellos vieron un pequeño precipitado, que supusieron podría tratarse de alguno de los precipitados continuos (fase R probablemente, que era la que aparecía en los diagramas de Debye-Scherrer para los mismos tiempos de envejecimiento), y conjeturaron que la presencia del mismo podría "frenar" el avance de la interfase, hecho que explicaría que las energías de activación calculadas por ellos a partir de los datos resistométricos fueran mayores que las esperadas. De esta manera queda planteada la posibilidad de una influencia mutua de ambos modos de precipitación.

1.4 Propósito de este trabajo

Si bien es cierto que el conocimiento que hoy se tiene sobre las fases de precipitación continua puede considerarse satisfactorio desde el punto de vista estructural, los estudios cinéticos sobre esta transformación han sido en cambio más limitados y se han realizado para casos aislados de una composición determinada⁽¹⁹⁾⁽²²⁾, siendo incluso difícil la comparación de los resultados por diversos factores:

- a) Diversidad de técnicas experimentales, puesto que algunas técnicas como las metalográficas, o la microscopía electrónica, permiten la detección de fases con anterioridad a otras que exigen que la transformación sea más masiva.
- b) Diversidad de tratamientos térmicos previos al envejecimiento:
 - i) Se ha mostrado en que forma incide el templado en la cinética posterior, y las diferencias que introducen los templados a temperaturas ambientes y subambientes, con respecto a los templados en baño caliente⁽²¹⁾, e incluso las diferencias entre distintos tipos de templado a la misma temperatura⁽¹¹⁾.
 - ii) La temperatura a la cual se realiza la homogeneización, (temperatura desde la cual se temple), produce alteraciones en la cinética⁽²²⁾.
 - iii) El tiempo que transcurre entre el templado (en el caso en que no se temple directamente en baño caliente) y el instante en que las muestras son transferidas a la tempe-

ratura de envejecimiento, ya que en algunos casos es inmediato⁽²¹⁾, pero en otros se dejan transcurrir diversos períodos de tiempo⁽²²⁾.

- c) Diversidad de temperaturas de envejecimiento, pues pocos son los trabajos que comparan las cinéticas a distintas temperaturas y que permiten extraer conclusiones sobre el efecto de este factor⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. Inclusive se observó que no solo el tiempo que tardan en aparecer las fases puede modificarse al variar la temperatura de envejecimiento, sino que a ciertas temperaturas hay fases que no aparecen por completo⁽²²⁾.
- d) Diversidad de tipos de muestras, ya que es difícil comparar los tiempos en que se produce un proceso en muestras monocristalinas, con sus análogos en muestras policristalinas, ya que la presencia o ausencia de bordes de grano, lugares privilegiados para la formación de ciertos precipitados, producen alteraciones esenciales.
- e) Diversidad de concentraciones, factor del que ya hemos señalado la incidencia en la modificación de la cinética, pero sobre el cual no existen prácticamente estudios comparativos.

Es en base a estas consideraciones, y a las diferencias observadas en las aleaciones del 30% y 40% de Zn apuntadas más arriba, teniendo en cuenta la relación que existe entre la precipitación a alta temperatura, y la pre-precipitación a temperaturas ambientes y subambientes, que resultaría de gran interés realizar un seguimiento comparativo sobre la cinética de precipitación de estas aleaciones a alta temperatura, en un rango variable de composiciones.

El objetivo de este trabajo es, justamente, estudiar la evolución de las aleaciones de Al-Zn en el rango 30% - 40% Zn (en peso), a 200°C, y tratar de determinar las modificaciones que el aumento del contenido de Zn puede producir en la cinética de descomposición de las mismas.

CAPITULO II

EQUIPO EXPERIMENTALII.1 Cámara de GuinierII.1.1 Descripción

La cámara de Guinier (ver figura II.1), es una cámara de Seeman-Bohlin⁽²⁴⁾ acoplada a un monocromador, que permite obtener diagramas de alta calidad tanto por la pureza espectral de la radiación como por su geometría de focalización.

Respecto de la cámara de Debye-Scherrer, la cámara de Guinier permite obtener diagramas muy superiores, ya que al eliminar totalmente la línea $K\beta$ y el espectro continuo de la radiación, el velo de fondo de los diagramas se reduce drásticamente permitiendo observar líneas de baja intensidad (como algunas de las que queremos ver en nuestro trabajo), que de otra forma quedarían totalmente enmascaradas. Además la geometría de focalización permite obtener mayor definición y resolución de las líneas. En cuanto a esto último, una cámara de Guinier de radio R es equivalente a una de Debye-Scherrer de radio 2R .

II.1.1.1 Monocromador

El monocromador es un cristal de cuarzo elaborado de acuerdo con el método de Johanson⁽²⁵⁾ , que consiste fundamentalmente en tallar una lámina monocristalina cilíndricamente (ver figura II.2) con un radio de curvatura 2R, y luego curvarla elásticamente sobre una superficie cilíndrica de radio R.

La curvatura de los planos cristalinos resulta ser

$$\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} = \frac{1}{2R}$$

De esta manera, si un haz divergente de rayos-X proveniente de una fuente S incide sobre el monocromador bajo un ángulo θ (ángulo entre el haz incidente y los planos cristalinos) tal que se cumpla la ley de Bragg

$$\lambda = 2 d \cdot \text{Sen } \theta$$

(donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, y d la distancia entre los planos reflectantes del cristal), el haz difractado es un haz convergente que focaliza en el punto F situado sobre el círculo de focalización (C).

Si los planos cristalinos forman un cierto ángulo α distinto de cero con la superficie de la lámina, se obtiene entonces una geometría asimétrica⁽²⁶⁾ tal como se muestra en la figura 11.3 , cuya ventaja es que permite minimizar la distancia entre el tubo de Rayos-X y el monocromador, y que éste esté más separado de la muestra.

11.1.1.2 Cámara de Seeman-Bohlin

En su geometría por transmisión la cámara se muestra esquemáticamente en la figura 11.4 . Esencialmente es un cilindro que contiene la película fotográfica, y que es tangente a la muestra M . En estas condiciones y debido a la geometría de focalización todos los haces difractados focalizan exactamente sobre el círculo de focalización⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾, esto es sobre la misma película, dando lugar a líneas nítidas y bien definidas.

Con este método solo se puede registrar la radiación difractada en un dominio angular reducido. Se registra de -45° a $+45^\circ$ (en 2θ) si se coloca la cámara en posición simétrica, y desde 0° a 90° si se la coloca en posición asimétrica o " en forma de S", como indica la figura 11.4 .

11.1.2 Reglaje (26)(28)

11.1.2.1 Monocromador

- a) Con la ventana de entrada abierta al máximo, se hace un reglaje de altura y horizontalidad de la base del monocromador, previo a colocar en él la prensa que contiene el cristal, de forma de garantizar el paralelismo de la línea focal del tubo y la generatriz de la lámina cilíndrica, y que el haz incidente pase correctamente por la ventana de entrada.
- b) Luego de colocado el cristal se hace girar la platina sobre la cual está éste, hasta hallar la línea reflejada $K\alpha$ en una pantalla de observación, y se procede a ajustar la distancia cristal-fuente. Para esto se observa que cuando la distancia no es exactamente la correcta sino solo aproximadamente, no todos los haces llegan al cristal con el ángulo de Bragg, sino solo unos pocos. Por lo tanto el haz reflejado se verá muy estrecho, y cuando se gira muy poco la platina, se desplaza pues es en otro punto del cristal donde se cumplen las condiciones de Bragg. Entonces es necesario ir corriendo lentamente el monocromador sobre su soporte, y a medida que nos vamos acercando a la distancia correcta, el haz reflejado se ensancha. Cuando el cristal se halla a la distancia correcta la imagen es de anchura máxima, y una pequeña rotación del cristal la hace desaparecer por completo.
- c) Observando el haz directo con una pantalla, en la que la zona que es interceptada por el cristal se visualiza como una sombra entre dos playas brillantes, se debe suprimir, accionando los labios de la ranura de entrada, las partes del haz que no inciden sobre el cristal, que de otra manera serían fuentes de radiaciones parásitas.
- d) Se acercan al haz reflejado, tanto como se pueda sin interceptarlo, los labios de la ranura de salida, de forma de detener las radiaciones parásitas.

1.1.2.2 Cámara de Seeman-Bohlin

- a) Se monta la base de la cámara de forma que el haz que viene del monocromador llegue al portamuestras bajo el ángulo buscado. En el caso de nuestro montaje " en forma de S", el haz incidente formaba con la normal al

portamuestras un ángulo de aproximadamente 30° .

- b) Se efectúa el reglaje en altura y horizontalidad de la base de la cámara. Para ello se coloca en el portamuestras una pantalla fluorescente mirando al haz que sale del monocromador y se busca que el haz esté centrado en el portamuestras, tanto horizontal como verticalmente.
- c) Para reglar la distancia monocromador-cámara, esta posee una pequeña pantalla fluorescente montada sobre un soporte giratorio, que puede colocarse en la zona donde el haz directo incidiría sobre la película; esta es la zona que debe coincidir con el foco. Se desplaza la base hasta lograr una primera focalización.
- d) La focalización más exacta debe hacerse fotográficamente, pues de la precisión en este paso depende no introducir anchos desmedidos en las líneas de difracción. Se carga la cámara y se hace incidir sobre la película el haz directo, para distintas distancias monocromador-cámara, teniendo cuidado entre exposición y exposición de hacer girar angularmente la película, para que las imágenes registradas no se superpongan. Luego se revela, y se selecciona la imagen más delgada, siendo la distancia utilizada para obtener dicha imagen, la distancia buscada.
- e) Si el haz incidente toca el borde del portamuestras, es necesario disminuir su divergencia vertical, actuando sobre los labios horizontales de la ranura de entrada del monocromador, para circunscribir el haz a la parte útil de la muestra.
- f) Luego se efectúa el reglaje angular de la cámara, girándola sobre su soporte de modo que el haz directo caiga en el pozo, que es una barra de plomo con una ranura para recibir el haz directo y que se coloca en alguno de los agujeros que, para alojarlo, posee el portafilm. Esto se ve facilitado pues la cara interna de la ranura del pozo posee una pintura fluorescente para visualizar el haz directo.
- g) La última precaución consiste en sacar un diagrama con las mismas condiciones que se obtendrán los diagramas experimentales (en cuanto a tiempo de exposición, tipo de revelado, etc) sin colocar muestra alguna, para verificar que no aparezcan líneas espurias, ya sea del pozo, del portamuestras o de cualquier otro origen. En nuestro caso

se mostró conveniente colocar junto al pozo una pequeña pantallita de plomo, que si bien impedía registrar los haces difractados a muy pequeño ángulo, garantizaba que no llegara a la película ninguna radiación proveniente del pozo.

11.1.3 Operación

Con una intensidad mínima de la radiación incidente, para no exponer excesivamente la película, se hace incidir sobre la misma el haz directo (retirando el pozo que la intercepta) de forma de registrar la posición angular de origen, es decir el cero del diagrama.

Llevando la intensidad nuevamente a su valor habitual, se colocan el pozo y la muestra en sus respectivos lugares y se realiza la exposición; el portamuestras con la muestra, durante la exposición, rotan en su plano impulsados por un motorcito, de forma de aumentar la cantidad de granos cristalinis que participan de la formación de las líneas de difracción.

Antes de efectuar el revelado de la película, se tapa con cinta aisladora la cara de la misma opuesta a la que enfrenta la radiación, de manera que ese lado de la película no sea revelado. Esto se hace porque en el caso contrario se superpondrían las imágenes de una y otra cara de la película ya que ésta está emulsionada de ambos lados, y debido a que la incidencia de la radiación sobre la misma no es perpendicular, se obtendría un ensanchamiento de las líneas de difracción.

11.2 Difractómetro

11.2.1 Generalidades

El difractómetro de Rayos-X es un instrumento de gran precisión que permite estudiar las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción 2θ .

Un haz divergente monocromático (radiación filtrada) proveniente de la fuente S (ver figura 11.5) incide sobre

una muestra plana policristalina M . Los haces difractados focalizan sobre el círculo C y son registrados a través de un detector (D) del tipo Geiger-Müller, proporcional o de centelleo.

Debido a las condiciones de la geometría de focalización la normal a la muestra siempre bisecta los haces incidente y difractado. Por esta razón en la formación de una línea de Bragg intervienen solamente los cristales en los que la familia de planos correspondiente es paralela a la superficie de la muestra.

11.2.2 Descripción (26)(29)

11.2.2.1 Geometría de focalización

En la figura 11.6 se muestra esquemáticamente la geometría del difractómetro y su principio de funcionamiento. De acuerdo con la geometría de focalización descrita en el apartado 11.1 (Cámara de Guinier) los haces difractados convergen en un punto (F) del círculo de focalización que, como sabemos, es tangente a la muestra y contiene al punto F.

Sin embargo, a diferencia de la Cámara de Guinier, el círculo de focalización no tiene radio constante sino que éste depende del ángulo 2θ , esto es, de la posición del contador. Para que la geometría se conserve la muestra debe girar sobre el eje del goniómetro un ángulo igual a la mitad del ángulo que gira el contador, al desplazarse sobre la circunferencia CG centrada en la muestra.

El radio del círculo de focalización varía con la posición del contador según la expresión

$$r = \frac{R}{2 \sin \theta}$$

11.2.2.2 El goniómetro

Consiste en una platina graduada en cuyo centro se encuentra el portamuestras. Esta platina posee un brazo móvil

sobre el cual va montado el detector; éste puede ser movido a mano por medio de un dial, o bien en forma automática por medio de un motor. Un juego de engranajes adecuado permite seleccionar la velocidad a la cual gira, en el caso de barrido automático.

En condiciones normales de operación el movimiento de la muestra está acoplado al del brazo móvil, de forma de girar el ángulo mitad para que no se modifique la geometría de focalización.

La figura 11.7 muestra esquemáticamente la disposición de los principales elementos que definen el haz de Rayos-X. La ranura de divergencia R_1 define la divergencia horizontal del haz incidente sobre la muestra. La ranura S_1 , llamada ranura tipo Soller, consiste en una serie de laminillas de tantalio paralelas, que limitan la divergencia vertical del haz. Se utiliza para su confección, como para la de todas las ranuras, un elemento de alto peso atómico como es el tantalio, para evitar la radiación de fluorescencia. La ranura de recepción determina el rango angular $\Delta 2\theta$ explorado por el contador. Es por esto que en su elección deben tenerse en cuenta varios factores que serán mencionados más adelante. Una nueva ranura del tipo Soller (S_2) limita la divergencia vertical del haz difractado. Finalmente la ranura de dispersión (scatter slit) limita el ángulo sólido visto por el contador evitando el registro de radiaciones parásitas que no provienen de la muestra.

11.2.2.3 Sistema de detección

Se utilizó como detector un contador proporcional (30) Este consiste, esencialmente, en una cámara con gas y un par de electrodos. Al llegar la radiación el gas se ioniza y las partículas cargadas son colectadas por los electrodos, detectándose en forma de una corriente.

Si dicho potencial entre los electrodos es suficientemente alto, al arribar cada fotón se produce un efecto de ionización múltiple o amplificación, es decir que un electrón adquiere energía suficiente como para ionizar a otros y, por lo tanto, por cada fotón incidente se detecta un pulso de

corriente en el circuito externo. Recibe el nombre de contador proporcional por el hecho de que el pulso de corriente observado es proporcional al número de electrones arrancados, y éste a su vez es proporcional a la energía del fotón incidente. Por ello este detector puede no solamente proporcionar información sobre la intensidad de la radiación (a través del número de pulsos por unidad de tiempo) sino también discriminar la energía de dicha radiación.

Utilizando el contador proporcional es posible, mediante la inserción de un circuito electrónico llamado discriminador, que solamente permite pasar pulsos que superen cierta altura, eliminar del conteo los fotones que tengan una energía menor que la de la radiación del anticátodo utilizado. Si se utilizan dos discriminadores en oposición se puede lograr que solo se contabilicen los pulsos que provengan de fotones con longitud de onda perteneciente a una banda prefijada.

El diagrama en block del sistema de detección se exhibe en la figura 11.8 . El pre-amplificador aumenta los impulsos recibidos del contador hasta un tamaño que pueda ser captado por el amplificador. Está muy bien blindado para evitar que se introduzcan tensiones externas, dando origen a pulsos espurios que se sumen al conteo. El amplificador debe ser de alta linealidad, de forma tal que no distorsione los pulsos que deben ser registrados.

El escalímetro es un aparato electrónico que cuenta cada pulso producido en el contador (y que no haya sido rechazado por el discriminador). Un conjunto de visores luminosos, uno por cada cifra decimal, permite ver el total de cuentas. Existen dos formas habituales de utilizarlo: Una es contar durante un tiempo fijo, utilizando un reloj electrónico que detiene el conteo al cabo de un tiempo prefijado. La otra es contar un número prefijado de pulsos, y en ese caso el conteo se detiene al llegar a ese valor y se lee en dicho reloj el tiempo transcurrido.

El integrador transforma los pulsos que llegan al contador y pasan por el amplificador, en una corriente continua, que es en cada instante proporcional al número de pulsos, o sea a la intensidad de la radiación que se mide. Consiste

esencialmente en un circuito RC, y por lo tanto está caracterizado por una cierta constante de tiempo, que mide su velocidad de respuesta. La señal que sale del integrador es llevada a un registrador con velocidad de avance del papel conocida, y se obtiene de esa forma, conectando el goniómetro en barrido automático, un diagrama de intensidad versus ángulo de difracción.

11.2.3 Alineación del difractómetro

11.2.3.1 Alineación mecánica(29)(31)(32)

La alineación mecánica del difractómetro es una operación que debe realizarse con todo cuidado para obtener máxima intensidad, óptima resolución y una posición angular correcta de las líneas de difracción.

Sus etapas principales son:

- a) Alineación de las partes que componen el goniómetro.
 - b) Alineación del goniómetro respecto del tubo.
 - c) Alineación final con Rayos-X.
- a) Se debe lograr que :
 - i) Las ranuras de divergencia, recepción y dispersión estén a la altura correcta (sus puntos medios sobre un mismo plano horizontal, el cual además debe pasar por el punto medio de la muestra)
 - ii) Para $2\theta = 0$ la superficie de la muestra debe contener la línea que une las ranuras, y el eje del goniómetro.
 - b) Se realiza según una secuencia de operaciones característica de cada equipo, pero en todos los casos se deben satisfacer las siguientes condiciones:
 - i) Debe estar contenida en la línea que une los centros de las ranuras, cuando $2\theta = 0$, la línea focal del tubo.
 - ii) Dicha línea debe ser paralela al eje del goniómetro.
 - iii) La distancia del tubo al eje del goniómetro (centro

de la muestra) debe ser la misma que la distancia desde el eje a la ranura de recepción.

- c) Esta alineación se comprueba colocando una pastilla fluorescente en el portamuestras, normal al haz de Rayos-X ($\theta = 90^\circ$) y comprobando que efectivamente la traza del haz sobre la pantalla es simétrica respecto de la línea que indica la posición del centro del goniómetro. En caso contrario hay que repetir toda la alineación.

Una vez completada la alineación mecánica de tubo y goniómetro, hay que determinar con exactitud la posición del contador correspondiente al cero del ángulo 2θ . Para ello en el difractómetro Philips se coloca en el portamuestra una cuchilla que intercepta medio haz () y por lo tanto en la posición del detector en que la intensidad del haz directo cae a la mitad, se halla el cero buscado.

Para determinar el cero del ángulo θ (ángulo de giro de la muestra), se utiliza una cuchilla de dos hojas () que, colocada en el portamuestras, solo deja pasar un 50% del haz cuando está exactamente paralela al mismo, y lo intercepta en una proporción mayor apenas se desvía un poco a uno u otro lado. Al hacer girar dicha cuchilla y observando el haz transmitido, por lo tanto, el cero del ángulo θ se halla en el punto de máxima intensidad.

Como comprobación final se coloca una muestra patrón de silicio y se hallan las posiciones angulares de las líneas principales a alto, mediano y bajo ángulo, de forma de asegurarse que no haya discrepancias entre sus posiciones y los valores tabulados que superen los límites razonables (en nuestro equipo 0.02°) .

11.2.3.2 Calibración de la electrónica

Una vez determinado el potencial de trabajo del detector se procede a la calibración del discriminador. Para ello es necesario determinar su curva de respuesta, es decir la distribución de intensidad en función de la altura (en Volts) de los pulsos . Para esta operación puede utilizarse una re-

flexión intensa de la muestra de calibración, ya que cualquier línea de Bragg constituye una fuente de radiación monocromática a menos de los armónicos $\lambda/2$, $\lambda/3$, etc. de la emisión característica del anticátodo.

Se debe ir midiendo el número de cuentas por segundo para cada posición del lower level (umbral envoltios que fija el discriminador, por abajo del cual los pulsos no son registrados) y dejando fija la ventana (intervalo en voltaje por encima del lower level, tal que solo son registrados los pulsos que caen dentro de él).

Se obtiene una curva del tipo de la figura 11.9 . El pico principal corresponde a la radiación $K\alpha$ del anticátodo utilizado. Finalmente se elige un valor del lower level y de la ventana que permitan pasar los pulsos cuyo voltaje está comprendido en el intervalo a-b de la figura citada. El valor del lower level se fija en a, y el de la ventana en b - a (ancho a altura media del pico) .

Si bien no se consigue de esta forma monocromatizar la radiación, ya que persiste $K\beta$, se elimina parte del fondo continuo y la radiación de fluorescencia.

11.2.4 Error estadístico

Debido a que la emisión de fotones de Rayos-X es un proceso al azar en el tiempo, el número de cuentas n , medido en un tiempo t dado, para un ángulo fijo, no será igual al número de cuentas medido en un lapso de tiempo igual t, posterior.

Si se repite esta medición un número grande de veces se puede tomar como el número de cuentas medido en el tiempo t al valor promedio (N) de todas las medidas hechas. La probabilidad de medir n cuentas en dicho intervalo de tiempo viene dada por la fórmula de Poisson(34):

$$P(n) = \frac{N^n \cdot e^{-N}}{n!}$$

Si el número de mediciones es grande la distribución de Poisson tiende a una gaussiana y se puede comprobar que el valor más probable de n es, precisamente, N . El ancho de la distribución viene dado por el ancho cuadrático medio

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (N - n)^2 \cdot P(n) dn$$

$$\sigma = \sqrt{N}$$

En el caso en que la distribución de Poisson tiende a la de Gauss

$$\sigma_p = 0,675 \sqrt{N}$$

y el error relativo

$$\xi = \frac{0,675}{\sqrt{N}}$$

Vemos que cuando el número de cuentas aumenta, el error relativo disminuye; por ello es importante medir un número de cuentas grande, para disminuir el error y obtener de esa manera valores más precisos.

Cuando se mide la intensidad de un pico, se está incluyendo en el conteo la intensidad del fondo, originado en el ruido electrónico de los propios circuitos (estos son pulsos chicos que se pueden diferenciar bien) y en la radiación cósmica (que en gran medida se elimina con el discriminador puesto que son pulsos mucho más energéticos que la radiación X). Independientemente de su origen, de todas maneras, existe un fondo que es necesario tener en cuenta en nuestro cálculo de errores.

El error neto vale(34)

$$\sigma_{\text{NETO}} = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_f^2}$$

σ_T es el error en el conteo total, y σ_f el error en el con-

taje del fondo. Si llamamos R al cociente entre el número total de cuentas y el número de cuentas del fondo, el error relativo resulta ser

$$\xi = \frac{0,675}{R-1} \cdot \sqrt{\frac{R \cdot (R+1)}{N_{\text{TOTAL}}}}$$

Cuando R tiende a 1, ξ se hace muy grande, por lo cual se deberá contar un número muy grande de cuentas para obtener un valor de ξ razonable. Es por ello que es necesario lograr que el fondo sea pequeño respecto del número de cuentas que se desea medir, para que el error no supere los valores permisibles.

En la figura 11.10 se ilustra el error porcentual en función del número total de cuentas, con R como parámetro. Se puede mostrar ⁽³⁵⁾ que en el registro obtenido en un integrador, con constante de tiempo RC , es como si se registraran las cuentas llegadas al contador durante un tiempo $2RC$. Si n es el número promedio de cuentas por segundo que se registran, resultará

$$\sigma = 0,675 \cdot \sqrt{2 \cdot n \cdot RC}$$

$$\xi = \frac{0,675}{\sqrt{2 \cdot n \cdot RC}}$$

Por lo tanto el error será menor para un alto número de cuentas por segundo (como ya dijimos) y además deberá ser la constante de tiempo del integrador grande, si bien el valor máximo que se puede dar a la misma está limitado por factores que ya discutiremos.

Conociendo el valor del fondo y el conteo total de cada pico, pudimos determinar cuantas veces es necesario hacer un barrido, promediando los conteos hallados, de manera que el conteo total sea lo suficientemente alto como para no tener excesivos errores. En nuestro caso, en las muestras del 34% Zn y 38% Zn, con repetir tres veces cada barrido es suficiente para garantizar, debido a la alta relación pico-fondo, que el error no supera el 1%, salvo a lo sumo en el primer

punto (cinco minutos de envejecimiento) donde puede llegar al 3% . En cambio en las mediciones sobre la aleación de 30% Zn, debido a que el pico de Zinc crece más lentamente fue necesario, sobre todo en los primeros puntos hasta 30 minutos de envejecimiento, realizar numerosos barridos, y aún así el error obtenido fue del orden del 4% en esos puntos, disminuyendo en los puntos siguientes hasta el nivel satisfactorio logrado en las anteriores mediciones.

11.2.5 Condiciones que debe cumplir la muestra

Para que los picos de difracción de rayos-X tengan intensidades notables, es necesario prestar atención a las condiciones que debe cumplir la muestra. Esta, como se dijo, debe ser un agregado policristalino de caras perfectamente planas, sobre una de las cuales incide la radiación.

Dos son los factores más importantes a tener en cuenta en la medición de intensidades con el difractómetro:

11.2.5.1 Tamaño del grano

Debido a que la muestra permanece estacionaria durante la medición de la intensidad de los picos de difracción, el número de cristalitos orientados para contribuir a dichos picos es mucho menor que el que participaría si la muestra girase permanentemente (como en otras técnicas de Rayos-X). Por ello es importante que los granos sean pequeños, además de que la zona irradiada sea lo más grande posible, dentro de límites razonables.

La figura 11.11 indica la dependencia de la fluctuación cuadrática media en las mediciones de intensidad con el diámetro medio efectivo de los cristales (para distintos valores del coeficientes de absorción lineal). Estas curvas son válidas solamente si la muestra es suficientemente gruesa. Se ve que la dispersión cuadrática media crece muy rápidamente con el tamaño del grano. (36)

En el caso de las muestras de Aluminio-Zinc utilizadas, el coeficiente de absorción lineal vale 266, 277, y 289 cm^{-1}

(creciendo con la composición en Zinc de las aleaciones). Se ve del gráfico señalado, por lo tanto, que el tamaño de los granos no debe superar los 5μ para que el error sea del orden del 2%, que éste llega al 5% cuando el tamaño de los granos es de 10μ , y que es del orden del 10% cuando es de 15μ . En nuestro caso no notamos errores por tamaño de grano en la determinación de intensidades de la fase β del Zinc, pero si hallamos dispersiones de valores altas al efectuar determinaciones de intensidad de los picos de la fase α , es decir de la matriz. Esto nos obligó a efectuar numerosos barridos de cada pico, y trajo algunos inconvenientes que serán discutidos junto con los resultados experimentales. Mediciones fotográficas, a través de la técnica de Debye-Scherrer por reflexión plana, confirmaron este efecto de tamaño de grano en los picos de la matriz, por medio de la aparición de líneas discontinuas y punteadas.

11.2.5.2 Espesor de la muestra

Una muestra puede considerarse de espesor infinito si la intensidad que difunde es superior al 99,9% de la intensidad que difundiría una muestra efectivamente infinita. Esto es equivalente a decir que si una capa ubicada a una profundidad t de la superficie solo una fracción igual a un milésimo de la intensidad total, el material puede considerarse infinito para espesores mayores que t .

La relación entre la intensidad difundida por una muestra de espesor t y la misma muestra de espesor infinito es⁽²⁹⁾

$$G(x) = \frac{I(t)}{I(\infty)} = 1 - e^{-2\mu t / \sin \theta}$$

e imponiendo la condición que $G(x) > 0,999$, resulta:

$$t > \frac{3,45 \sin \theta}{\mu}$$

Para el caso de nuestras muestras, en la medición de las líneas de la fase α ó β , que tienen máxima intensi-

dad y que se hallan (utilizando radiación de Cobalto) a 25° y 26° , resulta ser t aproximadamente 55μ . Por lo tanto no se presentaron problemas con el espesor de las muestras en nuestras experiencias, ya que este era de aproximadamente 80μ .

11.2.5.3 Textura de las muestras

Es sabido que la deformación sufrida por una sustancia policristalina produce orientaciones preferenciales de sus granos⁽³⁷⁾, es decir desviación de la orientación al azar puesto que muchos de ellos se orientan según la dirección de mayor deformación.

En el caso de nuestras aleaciones, que han sido sujetas a fuertes laminaciones para llevarlas al espesor deseado (ver sección 11.3), esto puede variar notoriamente la intensidad de ciertas líneas con respecto a otras. Por eso fue necesario tratar de evitar cualquier tipo de textura. Las muestras debieron ser sometidas a diversas homogeneizaciones; sin embargo, pese a eso, el efecto subsistió, y se manifestó por ejemplo, en el hecho de que la línea (111) de la matriz sea de menor intensidad que la (200), cuando el valor teórico de la misma triple de la otra⁽³⁸⁾

11.2.6 Operación del difractómetro

11.2.6.1 Selección de las ranuras

El difractómetro Philips viene provisto de ranuras de divergencia y dispersión de 1° y 4° . Las mayores permiten que una mayor superficie de la muestra sea irradiada, y por lo tanto se obtiene mayor intensidad en las líneas, pero reducen la resolución de las mismas. Las ranuras más pequeñas producen el efecto contrario.

Como en nuestras experiencias se midieron en general líneas de bajo ángulo y de alta intensidad, pudimos usar las ranuras de 1° .

El equipo viene provisto de varias ranuras de recepción con distintas aberturas (0,1 mm, 0,2 mm y 0,4 mm). Como en el caso de la ranura de divergencia, a mayor abertura hay mayor intensidad y menor resolución, y viceversa. La elección del ancho de esta ranura constituye el factor fundamental en la relación intensidad-resolución. En nuestro caso llegamos a un compromiso entre estos dos factores, usando una ranura de 0,2 mm . En esta determinación influyeron consideraciones vinculadas con la constante de tiempo del integrador, que serán discutidas más abajo.

11.2.6.2 Selección de la constante de tiempo

A causa de la fluctuación estadística de la emisión de fotones, el número de cuentas por unidad de tiempo registrado por el integrador o el registrador gráfico varía alrededor de un valor medio, en el caso de régimen constante. Este efecto disminuye si la constante de tiempo es grande, ya que ξ es proporcional a $(RC)^{-1}$ (ver 11.2.4), y se enmascaran pequeñas fluctuaciones.

Pero, por otra parte, al efectuar un barrido y registrar el diagrama con un registrador gráfico, si la constante de tiempo es demasiado grande se perderán detalles, no se alcanzarán a separar algunos picos muy próximos, y desaparecerán los más pequeños. Es por esto que se busca una relación de compromiso. Además, el aumento excesivo de la constante de tiempo produce, paralelamente a la disminución de la resolución, un corrimiento de los picos en la dirección de barrido, aumento de la asimetría de los mismos, y disminución de su intensidad.

Es evidente, además, que la constante de tiempo debe estar relacionada con la velocidad angular de barrido, ya que tiene que ser pequeña comparada con el tiempo empleado en un desplazamiento significativo del detector. El criterio usualmente seguido es que la constante de tiempo no debe superar la mitad del ancho temporal de la ranura de recepción (ancho temporal es el tiempo que tarda el goniómetro en recorrer un ángulo igual al ancho angular de la ranura, a la velocidad de barrido seleccionada)

$$RC \leq \frac{1}{2} \frac{\Delta l}{Rw}$$

con Δl ancho lineal de la ranura, R radio del goniómetro y w velocidad de barrido.

En nuestro caso, para la mayor velocidad de barrido utilizada el ancho temporal resultó ser de 4,04 segundos. Por ello elegimos la constante de tiempo de 2 segundos.

11.3 Las muestras

11.3.1 Preparación de las aleaciones

En la preparación de las muestras se utilizaron metales de alta pureza (Al 99,999 y Zn 99,999 %), y se realizó la fundición en un horno eléctrico común. La colada se hizo en una lingotera de cobre de tamaño reducido (los lingotes poseían una sección de aproximadamente 1 cm², y una altura de 6 cm) para reducir el tiempo de enfriamiento. Tanto esta precaución, como la de realizar la colada con un sobrecalentamiento de 10°, fueron tomadas para lograr mayor homogeneidad en la composición de las muestras, puesto que trabajos anteriores⁽¹⁴⁾ señalaban fluctuaciones de composición de cierta importancia a lo largo del lingote, sobre todo en las muestras cercanas en composición al 40% de peso en Zinc.

Las composiciones reales de las muestras resultaron ser las nominales, dentro de la precisión con que se midieron. Los lingotes fueron homogeneizados a 365° durante 100 horas para hacer desaparecer la estructura de fundición, y laminados en caliente hasta alcanzar un espesor de dos o tres milímetros (que es apto para el estudio difractométrico por reflexión).

Sin embargo, como se deseaba efectuar un buen templado, lo cual exige espesores muy pequeños, y además se deseaba estudiar las muestras por transmisión en la cámara de Guinier, fue necesario, luego de un nuevo recocido para eliminar las tensiones que se introducen en el laminado, volver a laminar hasta llegar a un espesor de aproximadamente 0,08

milímetros. Ya hemos visto que un espesor menor provocaría una disminución en la intensidad de las reflexiones cristalinas, en el estudio difractométrico.

11.3.2 Tratamientos térmicos de las muestras

Una vez llevadas las aleaciones al espesor óptimo, se procedió a un tratamiento de homogeneización a 400° durante una hora y templado posterior. La necesidad de dicho recocido es doble. Por un lado eliminar las tensiones introducidas en la segunda etapa de la laminación, y por otro lograr que la solución sólida se homogeneice, disolviéndose el precipitado de Zinc, o de las fases metaestables, que pudiera haberse producido a temperatura ambiente.

El tiempo de recocido debía ser elegido de tal forma que garantizara que todo el Zinc precipitado se disolviera (hecho verificado al no aparecer líneas de Zinc en los diagramas de la aleación recién templada), pero no debía permitirse que el grano de la matriz creciera excesivamente, pues eso trae en las mediciones, los inconvenientes ya discutidos. El tiempo elegido fue de una hora, concordante con los hallados en la bibliografía⁽⁹⁾⁽¹⁴⁾.

El templado se efectuaba sencillamente preparando un baño de agua y hielo, y cuando éste estaba a cero grados, el recipiente que lo contenía era colocado bajo la parte inferior del horno de recocido. Se retiraba la tapa que obturaba una abertura que había en ella, y la muestra, que colgaba de un hilo de cobre con un contrapeso adecuado, caía dentro del baño de templado al ser cortado el hilo de suspensión. Luego de permanecer un instante en el baño de agua y hielo, las muestras eran transferidas a un recipiente conteniendo nitrógeno líquido.

El envejecimiento de las muestras se realizó en el mismo horno utilizado para los recocidos, pero a una temperatura de 200°. El tiempo necesario para abrirlo, introducir las muestras y cerrarlo, era de aproximadamente seis segundos. En el instante en que lo cerrábamos la temperatura había bajado a 194°, pero luego en 10 segundos trepaba a 197°, en

otros diez llegaba a 199° , y en diez segundos más llegaba a $199,5^{\circ}$. Luego tardaba medio minuto en alcanzar la temperatura de equilibrio, y permanecía en ella con fluctuaciones que en ningún caso superaban el medio grado, gracias a la presencia de un regulador Renca. La temperatura era verificada mediante una termocupla de chromel-alumel.

Vemos, pues, que el error por la apertura del horno es de poca importancia, y solo es ponderable para los primeros puntos de nuestras mediciones, donde el tiempo de envejecimiento entre medición y medición es de cinco minutos. Luego, cuando aumenta a valores más considerables (para los últimos puntos llegó a ser de varias horas), este error se hace completamente irrelevante.

CAPITULO III

MEDICIONES PRELIMINARESIII.1 Objetivos

a) Realizar la puesta a punto de las técnicas experimentales en lo concerniente a tratamientos de homogeneización y templados, mediciones con la Cámara de Guinier y el Difractómetro, como así también determinar las condiciones más convenientes para la realización de nuestras experiencias en lo que se refiere a temperaturas y tiempos de homogeneización, tiempos de exposición de los diagramas, tiempos de envejecimiento, etc.

b) Extraer algunas conclusiones generales que caracterizan las transformaciones que se operan en estas aleaciones, de manera de poder realizar una planificación adecuada de las experiencias para estudiar la cinética de transformación a 200° .

III.2 Resultados y discusiónIII.2.1 Evolución de las muestras a temperatura ambiente

Varios autores señalan la importancia de la evolución de las muestras a temperatura ambiente⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²³⁾. Como la obtención de los diagramas se realiza precisamente a esta temperatura, es necesario determinar que importancia tiene la evolución de las muestras a temperatura ambiente, y si ese efecto puede o no modificar las observaciones a 200°.

En la figura III.1 a y b se muestran los diagramas obtenidos sobre una muestra de Al-Zn 30% recién templada, y envejecida 100 horas a temperatura ambiente, respectivamente. En este último caso vemos que, además de aparecer las líneas de la fase α , aparecen efectivamente las líneas correspon-

dientes del Zinc; además también se ve la línea ancha correspondiente a la fase metaestable. Esto nos indica que para estudiar la cinética a 200° es necesario evitar la evolución de las muestras a temperatura ambiente. Para ello fue necesario mantenerlas a baja temperatura en nitrógeno líquido, y extraerlas solo para efectuar los tratamientos térmicos y realizar las mediciones. De esta manera el error no se elimina por completo pero si se disminuye razonablemente.

El tiempo en que una muestra de la misma composición alcanza a 200° el grado de descomposición de la figura III.1 b, es de menos de una hora (ver figura III.2), habiendo por lo tanto una velocidad de evolución cien veces mayor a alta temperatura.

III.2.2 Evolución de las muestras a 200°

III.2.2.1 Mediciones fotográficas

En la figura III.2 se muestran los diagramas correspondientes a la cinética de transformación a 200° de muestras de 34%-Zn y 30%-Zn, templadas desde 400° . Se obtuvieron diagramas de las aleaciones recién templadas y a los 30, 60, 120, 180 y 240 minutos de envejecimiento.

Los resultados obtenidos pueden analizarse desde dos puntos de vista distintos: a) Precipitación del Zinc, y b) Fases metaestables intermedias .

a) Podemos señalar que la muestra del 34%-Zn posee una cinética de precipitación mucho más rápida que la otra. En efecto, ya en el diagrama correspondiente a los 30 minutos de envejecimiento aparecen cuatro líneas del Zinc, mientras que en la aleación más diluida los tiempos de aparición de esas cuatro líneas son 30 minutos, 120 minutos, 180 minutos y 240 minutos respectivamente.

- i) Línea (10 $\bar{1}$ 1): En la muestra más concentrada (34%) aparece a los 30 minutos como una línea intensa, que a los 90 minutos ya posee una intensidad equivalente a la de las líneas de la matriz que

la flanquean; en la muestra más diluida (30%) aparece muy tenuemente a los 30 minutos y recién se convierte en una línea intensa a los 180 minutos, y aún a los 240 minutos su intensidad es notoriamente menor que la de las líneas de la matriz.

- ii) Líneas ($10\bar{1}0$), (0002) y ($10\bar{1}2$): En la muestra del 34% aparecen como líneas tenues a los 30 minutos, y a los 240 minutos ya son líneas intensas, mientras que en la aleación del 30% aparecen muy tenuemente a los 120 minutos (línea (0002)), 180 minutos (línea ($10\bar{1}2$)) y 240 minutos (línea ($10\bar{1}0$)), y no alcanzan a verse como líneas intensas en ninguno de los diagramas.

b) En cuanto a la presencia de fases intermedias, se observa que en la muestra del 34% no se detecta ninguna traza de las líneas correspondientes a dichas fases. En la muestra del 30%, en cambio, ya en el diagrama de 30 minutos aparece un halo tenue y difuso tras la línea (200) de la matriz, que a los 120 minutos comienza a angostarse y hacerse más intenso, convirtiéndose en una línea independiente. A los 180 minutos aparece como una línea completamente separada de la de la matriz. En el diagrama correspondiente a los 240 minutos la intensidad de esta línea no parece haber sufrido un aumento. Al indexar la línea llegamos a la conclusión que debe tratarse de la línea (200) de la fase cúbica α' o de la línea ($01\bar{1}2$) de la fase R, siendo imposible distinguir en estos diagramas en que momento se produce la transición, puesto que ambas líneas corresponden a distancias interatómicas muy similares⁽³⁸⁾.

III.2.2.2 Mediciones difractométricas de precipitación de Zinc

Para hacer este estudio se analizaron los diagramas obtenidos con el registrador del difractómetro, para tiempos crecientes de envejecimiento con posterioridad al templado, sobre las muestras del 34%-Zn y 38%-Zn. En ellos se exhibe el pico (111) de la matriz y la zona angular adyacente donde aparece el pico ($10\bar{1}0$) del Zinc (ver figura III.1).

Se obtuvieron diagramas cada cinco minutos durante la primera media hora de envejecimiento, y luego cada diez minutos, hasta los 90 minutos. Considerando la intensidad de la línea de Zinc como directamente proporcional a la cantidad de Zinc precipitada (en volumen), y tomando la altura de la línea como indicativa de su intensidad, registramos la altura de la línea en función del tiempo de envejecimiento. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 111.3. Los tiempos de evolución de ambas muestras son equivalentes, y son del orden de los previstos en las experiencias fotográficas previas.

No se pudo obtener valores para tiempos pequeños (5 minutos en la muestra del 38% y de cinco a veinte minutos en la muestra del 34%), porque la aparición de una "side-band" a continuación del pico (111) de la matriz, ocultaba la línea incipiente del precipitado de Zinc. En cuanto al origen de esta "side-band" hallada caben dos posibilidades: que se trate de la "side-band" indicativa de la presencia de las zonas de Guinier-Preston, o que se trate de la línea (1011) de la fase metaestable. Pensamos que el hecho de que las muestras evolucionen a 200° a una velocidad apreciable, y además que esta línea fue observada hasta los 30 minutos, parecería indicar que no es posible que se trate de una auténtica side-band puesto que numerosos autores señalan que a temperatura ambiente ya, las zonas evolucionan en pocos minutos. Esto nos inclina a pensar que se trata de la línea de la fase metaestable. Queremos hacer notar, sin embargo, que Rundman⁽²³⁾ ve una side-band que desaparece recién a los 90 minutos, pero a temperatura ambiente y que Guinier⁽³⁹⁾ muestra que la side-band de alto ángulo debe ser más intensa que la de bajo ángulo en el sistema Al-Zn, sobre todo en las primeras líneas.

La notable dispersión de los valores de la figura 111.3 que hace prácticamente imposible extraer conclusiones cuantitativas de estas mediciones se debe a varias causas:

- i) La línea de Zinc elegida es poco intensa, por problemas de textura, siendo la relación altura del pico-altura del fondo bastante deficiente, hecho que introduce notables errores.
- ii) La altura de la línea, hallada con el registrador, tiene muchas fluctuaciones, y no es un buen índice de la intensidad de la misma.

iii) La línea de Zinc seleccionada para el seguimiento, aparecía muy próxima y posterior a una de la matriz, y por ello los diagramas correspondientes a los tiempos cortos no permitían hallar la altura de dichas líneas, ya que estaba oculta por la "side-band" antes mencionada, y en los diagramas siguientes, si bien la línea de Zinc podía verse, el hecho de no haber desaparecido totalmente la otra, producía errores al tratar de evaluar su altura.

III.2.2.3 Mediciones difractométricas sobre un pico de la fase metaestable

El objeto de estas mediciones fue hacer una determinación de los tiempos intervinientes en la aparición y desaparición de un pico de la fase metaestable, en la aleación más diluida. El pico elegido fue el (11 $\bar{2}$ 3) de la fase R, que luego continua en el pico (311) de la fase α' , porque éste se halla en una posición angular bastante elevada (aproximadamente 95° en 2θ), y por lo tanto aparece completamente separado del pico (311) de la fase α , pudiendo en consecuencia hallarse su intensidad en forma directa.

Se sometió a la aleación del 30%-Zn a los tratamientos térmicos ya señalados y se obtuvieron periódicamente diagramas del pico (311) de la fase α y zona adyacente, para tiempos que van desde 300 minutos hasta 1680 minutos, que se exhiben en la figura 111.4. Para tiempos posteriores los diagramas obtenidos no mostraban la presencia de la línea de la fase metaestable, hecho por el cual no los incluimos.

Las fluctuaciones en la altura del pico (311) de la matriz, se deben a que el tamaño del grano es excesivo, de manera que pocos cristales participan de la reflexión, y por lo tanto cada vez que retiramos la muestra del difractómetro para someterla a tratamientos térmicos y la volvemos a colocar, un pequeño corrimiento de esta frente al haz, produce importantes oscilaciones en la intensidad, hecho ya observado por Rundman⁽²³⁾. Para corroborar que era éste el factor que producía las variaciones de intensidad obtuvimos diagramas de Debye-Scherrer planos por reflexión, para precisar si se veía el

punteado de las líneas, característico de la existencia de problemas de tamaño de grano, y estos confirmaron nuestra presunción

Como la fase metaestable es coherente en parte con la matriz, es lógico que sus picos fluctuen en altura acompañando las variaciones de los de la matriz. Por eso juzgamos que era imprescindible tomar como indicativo del grado de desarrollo de la fase metaestable, no la altura absoluta de los picos, sino la altura relativa (es decir el cociente entre la altura del pico de la fase metaestable y el de la matriz en el mismo barrido del goniómetro). Esto es lo que se representa en la figura 111.5.

111.3 Conclusiones

- 1) La cinética de precipitación del Zinc es notoriamente más rápida en la aleación del 34% que en la del 30%. Existe aproximadamente un orden de magnitud de diferencia de una velocidad con respecto a la otra.
- 2) De todas maneras, pensamos que obtener el primer diagrama fotográfico a los 30 minutos implica comenzar el análisis en un estado demasiado avanzado del proceso (al menos para la aleación del 34%) y es conveniente estudiar la cinética para tiempos menores.
- 3) En cuanto a la fase intermedia, vemos que su intensidad es muy baja, y se hace necesario obtener diagramas con tiempos de exposición más largos, si queremos ver sus primeras etapas. Además el hecho de que en la muestra diluida el tiempo analizado (de 30 a 240 minutos) sea el tiempo en que la fase crece y culmina aparentemente, podría hacernos pensar que en la muestra más concentrada este proceso se produce en tiempos muy cortos, y que la falta de aparición de la línea de esta fase intermedia surge de no haber tomado diagramas para tiempos menores de envejecimiento.
- 4) Por ello se hace necesario un nuevo estudio fotográfico de la aleación del 34%, pero con exposiciones más prolongadas e investigando en detalle los primeros minutos de evolución.
- 5) Por ser la fase metaestable, en sus primeras etapas, fuerte-

mente coherente con la matriz, las líneas correspondientes a la misma aparecen ensanchadas y se hace imposible, a través de los diagramas fotográficos, intentar seguir cuantitativamente las posiciones angulares e intensidades de dichas líneas.

- 6) Las mediciones difractométricas señalan que las muestras del 34% y 38% poseen cinéticas de precipitación similares, y que la variación notoria en las cinéticas se halla en una composición intermedia entre el 30% y el 34% .
- 7) Para obtener mejores resultados en las mediciones difractométricas de precipitación de Zinc, se debe seleccionar una línea de mayor intensidad, que esté separada de las líneas de la matriz, para evitar superposiciones con las fases metaestables, y se debe tomar la intensidad integrada de la línea, obtenida con el escalímetro, en vez de su altura, como indicativa de la intensidad.
- 8) Los tiempos en que se produce la evolución de la fase metaestable para la aleación más diluida (del orden de 25 horas) son confirmatorios de la notoria diferencia en la velocidad de los procesos en esta aleación con respecto a las aleaciones más concentradas.
- 9) La elección del pico efectuada para el seguimiento de la fase metaestable no fue la más acertada, porque si bien evitamos superposición con el pico de la matriz, su baja intensidad provoca una relación pico-fondo muy deficiente, causa de altos errores.
- 10) En resumen, tanto en la precipitación de la fase estable (fase β del Zinc), como en la de las fases metaestables (R y α'), existen sustanciales diferencias en la velocidad de evolución de la aleación diluida (30%-Zn) y las aleaciones concentradas (34%-Zn y 38%-Zn) .

CAPITULO IV

PRECIPITACION DEL ZINCIV.1 Cinética de precipitación

El objeto de estas mediciones fue el de determinar la cinética de precipitación del zinc en función del tiempo, para las aleaciones del 30%, 34% y 38% -Zn, durante el envejecimiento isotérmico a 200°, luego de ser templadas desde alta temperatura.

IV.1.1 Técnica experimental

Se eligió la línea (10 $\bar{1}$ 1) del Zinc por ser de alta intensidad y estar alejada de la zona en que eventualmente se presentarían superposiciones con la "side-band" de alguna línea de la matriz.

La medición de intensidades se realizó haciendo un barrido del pico de difracción entre dos posiciones angulares fijas, registrando el número de cuentas acumuladas en el escalímetro, y descontando la intensidad del fondo (ver técnicas experimentales en el capítulo II). La intensidad del fondo se determinó por simple medición en el estado recién templado.

Naturalmente todas las curvas fueron obtenidas en las mismas condiciones experimentales, y las posibles fluctuaciones del haz primario fueron corregidas utilizando la intensidad difundida por un block de lucite (sustancia amorfa) para $2\theta = 150^\circ$, como standard de calibración.

Entre una experiencia y la siguiente las muestras fueron guardadas en nitrógeno líquido para evitar la evolución de la aleación a temperatura ambiente. Esto resultó efectivo, lográndose reproducibilidad en las mediciones luego de la permanencia de las muestras en el nitrógeno por períodos del orden

de una semana.

Las mediciones se efectuaron para tiempos de envejecimiento crecientes cada cinco minutos la primera media hora, cada diez hasta la hora y media, luego cada media hora hasta las seis horas, cada hora hasta las diez horas, y por último cada dos horas hasta las veinte horas.

A esa altura, ya las muestras de evolución rápida estaban completamente descompuestas, puesto que no se observaba ningún incremento en la intensidad de las líneas. En el caso de la muestra más diluida (30%) esto no era así. Para corroborarlo, luego de terminada la cinética, procedimos a envejecer las muestras a temperatura ambiente durante un mes y medio, y una medición posterior reveló que mientras que en el caso de las aleaciones del 34% y el 38% no había variación de intensidad apreciable, en la muestra del 30% se observó un incremento en la intensidad de las líneas del Zinc, de un 5% . Por ello se resolvió realizar una nueva cinética con la muestra del 30% de Zinc únicamente, hasta los dos mil ochocientos treinta minutos.

IV.1.2 Resultados y discusión

IV.1.2.1 Análisis cualitativo

En la tabla IV.1 se presentan los resultados de las mediciones de intensidad de las líneas del Zinc, y los datos obtenidos están representados en la figura IV.1. La figura IV.2 proporciona un detalle de los primeros 300 minutos de la descomposición. Se designa como muestra 30% A , a aquella que fue templada y estudiada junto con las muestras concentradas, y como muestra 30% B a aquella recocida, templada y estudiada individualmente con posterioridad.

Es notoria claramente la diferencia de velocidades de precipitación. Las muestras concentradas prácticamente alcanzan la saturación en una hora, o poco más, mientras que la diluida parece no haberla alcanzado aún en todo el tiempo analizado. Surge claramente que las cinéticas de precipitación de Zinc en función de la composición de las aleaciones sufren

un cambio notorio entre el 30% y el 34% .

Comparando las curvas de intensidad de la línea de Zinc en función del tiempo se ve una efectiva diferencia entre la muestra 30% A y la 30% B , producto probablemente de la irreproducibilidad de las condiciones de templado. Ya hemos mencionado que en estas aleaciones una parte importante del proceso de descomposición se produce durante el templado, con la formación de las zonas de Guinier-Preston que constituyen núcleos sobre los cuales se desarrollan las fases sucesivas. De allí que dos templados distintos provoquen cinéticas ligeramente diferentes, ya que se observa que la forma de las curvas es similar y solo su intensidad difiere, salvo en el primer tramo (donde la curva A presenta una meseta), para luego proseguir con una pendiente similar a la de la curva B . Esta especie de meseta, entre las seis y las diez horas, lapso en que el proceso pareciera detenerse y luego continuar, puede estar vinculada a la presencia de las fases metaestables, y en el capítulo correspondiente a éstas discutiremos esta posibilidad.

Es preciso considerar que el tamaño de grano incide fuertemente en la velocidad de precipitación⁽²³⁾ . En nuestro caso, para poder comparar las curvas, procuramos que las tres aleaciones fueran sometidas exactamente a los mismos tratamientos térmicos, en cuanto a tiempos de homogeneización, templados , etc de forma de obtener tamaños de grano similares. La aparición de similares problemas de tamaño de grano en las tres aleaciones (ver capítulos III y V) indicaría que esto se cumple, pero un estudio metalográfico cuidadoso debería completar nuestras mediciones.

IV.1.2.2 Análisis cuantitativo

Es de interés tratar de establecer datos cuantitativos sobre la diferencia de cinéticas, en base a nuestras mediciones. Por tratarse de un fenómeno de saturación suponemos que la fracción transformada sigue una ley del tipo⁽⁴⁰⁾⁽⁴²⁾

$$X = 1 - e^{-\alpha \cdot t}$$

y tomando como valor de dicha fracción el cociente entre la intensidad registrada en cada caso, y la intensidad máxima observada, se obtiene:

$$I = I_{\max} \cdot (1 - e^{-\alpha \cdot t})$$

$$\ln \left(1 - \frac{I}{I_{\max}} \right) = -\alpha \cdot t$$

De esta manera, representando $-\ln \left(1 - \frac{I}{I_{\max}} \right)$ en función del tiempo, obtendríamos una recta cuya pendiente es α que sería la inversa de un tiempo de relajación, es decir el tiempo en que la fracción no transformada $(1 - X)$ se reduce en un factor e .

Para las muestras concentradas la intensidad máxima se tomó promediando los valores de intensidad hallados a partir del instante en que las curvas se estabilizan (420 minutos en la curva del 34% y 300 minutos en la del 38%). Para las muestras diluidas, como el crecimiento era lento pero ininterrumpido hasta la última medición se tomó como contaje máximo el de la última medición realizada.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla IV.2, y las curvas correspondientes en la figura IV.3. Como se ve, los puntos distan mucho de estar alineados sobre una recta, y se hace muy difícil por este método obtener un valor del tiempo de relajación. De todas maneras, a título ilustrativo, determinamos por cuadrados mínimos los valores de las pendientes, para los primeros noventa minutos, instante a partir del cual las desviaciones de la linealidad se hacen más notorias. Estos valores de pendientes se exhiben en la tabla IV.3 y son los representados en la figura IV.3.

Un análisis más exacto puede hacerse siguiendo el método utilizado por Rundman en su tesis doctoral ya citada, basado en un trabajo de Cahn(41) sobre la cinética de precipitación en bordes de grano, donde se plantea que la fracción transformada en función del tiempo, para un precipitado que crece con velocidad radial constante, es:

$$X = 1 - e^{-C_1 SG.t}$$

si el precipitado se produce en la superficie de contacto de dos granos,

$$X = 1 - e^{-C_2(SG.t)^2}$$

si se produce en la línea de contacto entre tres granos, y

$$X = 1 - e^{-C_3(SG.t)^3}$$

si se produce en el vértice de contacto entre cuatro granos. C_1 , C_2 , y C_3 son constantes de aproximadamente el mismo valor, G es la velocidad de crecimiento radial del grano, y S es la superficie de borde de grano por unidad de volumen. Estas ecuaciones se aplican para el caso de velocidades grandes de nucleación, comparadas con las de crecimiento, es decir cuando hay "saturación" de los lugares de nucleación.

Teniendo en cuenta que

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = \ln C_n (S.G)^n + n \cdot \ln t$$

si representamos $\ln \ln \frac{1}{1-X}$ en función del logaritmo del tiempo, la pendiente de la recta nos da un valor de n , que nos permite determinar que tipos de lugares son los que principalmente contribuyen a la nucleación. En caso de nucleación homogénea la teoría prevé $n = 4$.

Rundman, en su tesis aplica este método a las determinaciones de X realizadas mediante métodos metalográficos, pero señala que es, en principio, aplicable a los datos obtenidos difractométricamente, con algunos cuidados que ya mencionaremos.

Para cuantificar la velocidad de evolución, observamos que la ordenada al origen de la curva antes mencionada es $\ln C_n (SG)^n$, que exponenciando y tomando raíz n -ésima obtenemos $\sqrt[n]{C_n} \cdot SG$, que es algo análogo al tiempo de relajación antes mencionado.

En efecto, la fracción no transformada, $1 - X$, en el instante $(\sqrt{C_n \cdot SG})^{-1}$ será :

$$e^{-C_n (SG)^n (\sqrt{C_n \cdot SG})^{-n}} = e^{-1}$$

Es decir que el valor señalado es el tiempo en que la fracción no transformada cae de su valor inicial igual a 1, a un valor $1/e$. Las tablas de datos y los gráficos obtenidos se ilustran en la tabla IV.4 y la figura IV.4 respectivamente.

Podemos ver que para las aleaciones diluidas, un valor único puede ser asignado a la pendiente mediante el método de cuadrados mínimos; en cambio en las muestras del 34% y el 38%, la pendiente de la recta cambia alrededor de los sesenta minutos, notándose claramente la presencia de dos pendientes netamente diferenciadas. No está claro el porqué de esta variación de la pendiente en las muestras concentradas, es decir, porqué al cabo de sesenta minutos, pareciera ser otra la ley que comienza a regir la cinética de precipitación.

La conclusión que si surge con claridad es, una vez más, que las muestras del 34% y el 38% tienen un comportamiento muy similar, y completamente diferente del de las muestras de 30%-Zn.

Los valores de las pendientes y ordenadas al origen obtenidos se exhiben en la tabla IV.5. El valor de los exponentes hallados parecería indicar que las muestras diluidas tienen como sitio preferencial de nucleación las superficies de contacto entre dos granos, mientras que las aleaciones concentradas los precipitados nuclean principalmente en las líneas de intersección de las superficies de borde de grano.

Sin embargo, no debemos olvidar que en este caso nosotros no poseemos evidencias metalográficas de semejante comportamiento, sino el resultado indirecto que brinda la intensidad de las líneas de Zinc en un estudio por difracción de Rayos-X, y en éste aparecen sumados a los precipitados discontinuos en borde de grano, los precipitados coherentes nucleados sobre los nodulos de la fase intermedia α' , siendo imposible por este método determinar que fracción corresponde a cada modo de

precipitación. Incluso los trabajos realizados sobre monocristales⁽¹⁹⁾ indican claramente que el proceso de precipitación continua a esa temperatura es de gran importancia. Esto puede por lo tanto distorsionar completamente el análisis que acabamos de hacer.

Nosotros no hemos ahondado en un análisis más detallado de este tipo de determinaciones, y por ello el resultado a destacar sería la similitud entre los exponentes que caracterizan la precipitación de las muestras concentradas por un lado, y los que caracterizan las muestras diluidas por el otro. Deseamos señalar, no obstante, que Rundman en su tesis, para una aleación del 22% atómico de Zinc (aproximadamente 40% en peso del mismo metal) obtuvo $n = 2,35$ cuando evaluó X por métodos directos (metalográficos) , y al hacerlo por un método resistométrico, donde X es igual a $\frac{R(t) - R_{\text{inicial}}}{R_{\text{final}} - R_{\text{inicial}}}$ método que es conceptualmente análogo al de nuestras mediciones de intensidad, obtuvo $n = 1,88$, notoriamente similar a los valores obtenidos por nosotros.

El resultado obtenido sobre el " tiempo de relajación " es claramente demostrativo de la diferencia de cinéticas ya señalada. La discrepancia entre los valores de los tiempos de relajación de la muestra del 30% A y el 30% B se explica porque el error en la determinación del cociente entre la pendiente y la ordenada al origen se amplifica al exponenciar los resultados . Pero dichos cocientes (ver columna 5 de la tabla IV.5) son bastante coincidentes dentro de los errores experimentales.

Vemos que, tal como dijimos en el análisis cualitativo, la evolución de las muestras concentradas se produce en tiempos cortos (33,1 y 38,8 minutos respectivamente) , mientras que numerosas horas transcurren para la precipitación en las muestras diluidas . Existe, evidentemente, un orden de magnitud de diferencia entre los tiempos característicos de esos dos procesos. Los tiempos considerados son representativos de la duración del proceso , justamente porque son el tiempo en que la fracción X pasa de 0 al valor de $1 - 1/e$, que es del orden del 63% de la transformación total.

IV.2 Estado final de las aleaciones

Se procedió a obtener los diagramas completos de las muestras totalmente envejecidas, al finalizar el seguimiento de la cinética de precipitación,

Utilizando la línea (400) de la fase α , que es la de mayor valor angular entre las detectables, se determinó el parámetro de red de dicha fase en cada una de las aleaciones. El motivo de la utilización de la línea de más alto ángulo reside en que estas líneas dan lugar a un menor error relativo en la determinación de la distancia interplanar. Diferenciando la ley de Bragg se tiene, en efecto:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \cot \theta \cdot \Delta \theta$$

y por lo tanto

$$\lim_{\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}} \frac{\Delta d}{d} = 0 \quad \text{cuando} \quad \theta \longrightarrow \frac{\pi}{2}$$

Los datos obtenidos son los que se muestran en la tabla IV.6.

Utilizando los datos proporcionados por Ciach⁽⁴³⁾, o por Ellwood⁽⁴⁴⁾, se obtiene a partir de los valores de la tabla precedente un valor de 3,3% atómico de Zinc para la composición de la fase α , luego de la descomposición. Este valor es equivalente a 7,7% en peso de Zinc, y está en el orden (e incluso por debajo) de la composición límite prevista, según el diagrama de fases de la aleación para esa temperatura (ver figura 1.1).

Por ello se justifica nuestra suposición que la fase α está totalmente descompuesta, es decir que el proceso de precipitación ha sido analizado hasta el final, como sugiera la estabilización de las curvas de alta concentración. El hecho a destacar es que también en la aleación de baja concentración (30%-Zn) pareciera haberse arribado al fin del proceso de precipitación.

IV.3 Variación de la posición angular de las líneas de la matriz

Para efectuar este análisis se obtuvieron los datos correspondientes a la variación de la posición angular de la línea (200) de la fase α , en función del tiempo de envejecimiento a 200°, para las muestras del 34%, 38% y 30% respectivamente, en el período comprendido entre los quince a ciento cincuenta minutos.

Estos datos se obtuvieron con el graficador del difractómetro, a partir de los diagramas que ilustran el capítulo de fases metaestables (ver figuras V.1, V.2 y V.3), y por lo tanto no poseen gran precisión, porque no han sido obtenidos haciendo un contaje punto a punto del pico en cuestión.

El rasgo más notorio es que en las muestras concentradas se produce una clara disminución del valor angular durante la primera hora de envejecimiento, mientras que en la aleación diluida este fenómeno no se presenta, oscilando las mediciones registradas alrededor de un valor angular constante.

De la expresión de la ley de Bragg (ver capítulo II) vemos que una disminución del ángulo θ , cuando la radiación incidente es de longitud de onda constante, es un índice del aumento de la distancia interplanar d . Es decir que es el parámetro de red el que crece rápidamente en el caso de las aleaciones concentradas. El parámetro de red varía, precisamente, debido a la diferencia de tamaños atómicos entre el Aluminio y el Zinc. Para el caso de Aluminio puro es de 4,049 Å, y para el caso de fase α' que contenga 95% de Zinc el parámetro de red sería 3,96 Å (43) .

Por lo tanto, vemos que en las muestras concentradas hay signos de una rápida disminución del contenido en Zinc de la matriz, en el lapso de la primera hora de envejecimiento, mientras que en la muestra diluida, prácticamente el proceso de descomposición todavía no ha comenzado.

Este resultado es coincidente con las determinaciones hechas en base a la intensidad de las líneas de Zinc, donde las aleaciones concentradas en la primera hora de su envejecimiento alcanzan, en las líneas del Zinc, una intensidad de aproximadamente el 90% de la máxima, mientras que en la aleación diluida ésta no llega a un 20%.

Se procedió a calcular esquemáticamente la evolución de la posición angular de la línea (200) en la aleación más diluida, pero hasta los 2500 minutos, ya que en el lapso más restringido señalado antes, no presentaba grandes variaciones. Se nota que, coincidentemente con las mediciones anteriores, la curva no se estabiliza en períodos cortos de tiempo (como las aleaciones concentradas), sino que la variación prosigue durante todo el tiempo examinado.

Estas mediciones carecen de precisión y están afectadas de alto error, ya que solo son datos obtenidos tangencialmente al efectuar otras mediciones que se expondrán en el capítulo siguiente, y por lo tanto no puede atribuirseles la importancia de las mediciones sobre intensidad de Zinc discutidas precedentemente, ya que carecen de la misma confiabilidad.

Además es necesario tener en cuenta que la intensidad de las líneas de Zinc es altamente sensible a pequeñas variaciones de la fracción en volumen de Zinc presente en la muestra como fase β , mientras que la variación del parámetro de red de la matriz exige una transformación más global para ser detectada, siendo por lo tanto un método poco sensible a pequeñas variaciones de la precipitación del Zinc.

IV.4 Conclusiones

- 1) Las aleaciones concentradas (34% y 38% en peso de Zinc), luego de templadas, durante el envejecimiento a 200° sufren un proceso acelerado de precipitación de Zinc, en el cual el 90% del aumento de la intensidad de las líneas del Zinc se produce en los primeros 100 minutos de envejecimiento.

- 2) En la aleación más diluida (30%-Zn), en cambio, en los primeros 100 minutos la intensidad solo alcanza un 20% del valor máximo, y el crecimiento de la misma se prolonga a lo largo de los 2500 minutos en que fue estudiada, a pesar de las diferencias que puede introducir en la curva de variación el templado efectuado.
- 3) Los tiempos característicos de la precipitación revelan independientemente de como sean cuantificados, una diferencia de evolución de un orden de magnitud como mínimo, señalando claramente la existencia de dos tipos de cinéticas netamente distintas.
- 4) En el momento en que las curvas de precipitación se estabilizan, la matriz está completamente descompuesta, es decir que al cabo de ese tiempo, en todas las aleaciones estudiadas , el proceso está prácticamente concluido.
- 5) Los resultados obtenidos, siguiendo la variación del parámetro de red de la matriz, si bien son de poca exactitud, son razonablemente coincidentes con los señalados en los puntos anteriores, hecho que surge de comparar ambos tipos de gráficos para cada aleación.

CAPITULO V

FASES METAESTABLESV.1 Cinética de las fases metaestables

El objetivo de estas mediciones es comparar las cinéticas de evolución de las fases intermedias (R y α') que aparecen en el sistema Al-Zn antes de llegar al equilibrio, para concentraciones de 30%, 34% y 38% en peso de Zinc.

V.1.1 Aspectos experimentales

Las muestras fueron templadas en la forma ya señalada y sometidas a un envejecimiento a 200° . Durante este envejecimiento se registró sucesivamente el perfil de la línea (200) de la matriz, y de la línea (10 $\bar{1}$ 1) de la fase R , que aparece como una línea satélite (side-band) del lado de los ángulos mayores en 2θ . Esta última se convierte posteriormente en la línea (200) de la fase de transición α' . Se eligió esta línea porque es la que posee mayor intensidad entre las de la fase intermedia, y es por lo tanto más fácilmente medible.

La medición de la intensidad de la línea satélite presenta fundamentalmente dos dificultades: tanto la altura como la posición del pico no se pueden determinar con precisión puesto que éste aparece superpuesto con la "cola" de la línea correspondiente a la fase α (ver las figuras V.1, V.2 y V.3).

Para separar los dos picos se ha realizado una adaptación del método de Rachinger⁽⁴⁵⁾, que se utiliza para descontar la distribución de la línea $K\alpha_2$ a un pico de difracción. El método iterativo utilizado se desarrolla en el apéndice 3.

Aplicándolo a cada diagrama se obtuvo, en cada caso,

la curva del pico de la fase metaestable. Este seguimiento se realizó para cada aleación hasta producirse la desaparición del pico, hecho que ocurrió a los 90 minutos en el caso de la aleación de 34%, 150 minutos en la aleación del 38%, y en el caso de la muestra de 30% las mediciones se interrumpieron a los 2830 minutos cuando aún el pico no había desaparecido, pero ya poseía una intensidad muy pequeña.

V.1.2 Resultados y discusión

En la tabla V.1 se indican las alturas de los picos de la fase metaestable, para cada aleación, y las de los correspondientes picos de la matriz en el mismo diagrama. La figura V.4 representa la altura de los picos de la fase de transición en función del tiempo, y la figura V.5 la altura relativa, es decir el cociente entre la altura observada y la del pico correspondiente de la matriz.

Se puede apreciar claramente la necesidad de esta corrección, puesto que en la primera figura la dispersión de los valores es mucho más alta, hasta el punto de dificultar la interpretación de los resultados. Este hecho sería indicativo de la existencia de una precisa coherencia entre las dos fases (R y α), puesto que los picos metaestables acompañan a los de la matriz en sus fluctuaciones de intensidad. Estas variaciones de intensidad son provocadas por el tamaño del grano excesivo en la fase α , como ya se discutió anteriormente (ver capítulo III).

Se representó el tiempo en escala logarítmica debido a que la gran diferencia entre las velocidades de evolución casi imposibilita incluir en un mismo gráfico las curvas correspondientes a las muestras de 34% y 38% por un lado, y la de 30% por el otro, ya que la fase metaestable desaparece en las primeras en un tiempo aproximadamente veinte veces menor que el correspondiente en la muestra diluida.

El contraste entre las velocidades de evolución es en este caso mayor aún que en el de la precipitación del Zinc. Vemos que en las aleaciones concentradas al cabo de la primera hora prácticamente la fase intermedia está desapareciendo

mientras que en las diluidas esta desaparición se produce luego de más de 45 horas. Por otro lado en la muestra diluida la fase comienza su declinación aproximadamente a las 10 horas de envejecimiento, mientras que en las muestras concentradas esto se produce a los 20 minutos (aleación de 38%) y aún antes (aleación de 34%).

Es interesante tratar de dilucidar cual de estas dos hipótesis explica mejor la diferencia entre las curvas correspondientes a las aleaciones concentradas y diluidas:

- a) Son fenómenos regidos por la misma ley, solo que existe una diferencia cuantitativa en la velocidad de los procesos (es decir que en ambos casos el fenómeno comienza simultáneamente pero con distintas velocidades y por eso en un caso termina antes que en el otro) .
- b) En el caso de las aleaciones concentradas el crecimiento y desarrollo de la fase metaestable tiene lugar inmediatamente después del templado, o aún durante el mismo templado, mientras que en las aleaciones de 30%-Zn habría una especie de transitorio de manera que solo comenzaría la descomposición una vez que la muestra está a alta temperatura.

A favor de esta segunda hipótesis están los hechos siguientes:

- 1) La intensidad inicial ($t = 15$ minutos) es mucho mayor para las aleaciones concentradas.
- 2) En estas aleaciones la intensidad de las líneas de la fase de transición ha ya caído a un 10% de su valor máximo, para el tiempo en que en la aleación diluida este valor máximo no ha sido ni siquiera alcanzado

Esta posibilidad nos permitiría suponer que la diferencia de cinéticas observadas se debe a que el proceso que ambos tipos de aleaciones sufren durante el templado es distinto, como ha sido observado anteriormente en un estudio sobre la descomposición de estas aleaciones durante el enfriamiento continuo⁽¹¹⁾.

A favor de la primera hipótesis, en cambio, se observa que, pese a la enorme diferencia de velocidades y tiempos,

ambos tipos de curvas tienen una estructura similar, en el sentido que las fases metaestables tardan un cierto tiempo en comenzar su declinación, y un tiempo tres veces mayor aproximadamente en desaparecer (quince y cuarenta y cinco minutos respectivamente en las aleaciones concentradas, y diez horas y 35 horas en las aleaciones diluidas). Es decir que la forma de las curvas sería similar salvo un factor de escala en los tiempos.

Vemos que la curva correspondiente a la aleación diluida alcanza su máximo en una hora, y permanece sin disminuir su intensidad hasta las 10 horas, formando así la curva una especie de meseta. Sería muy interesante poder determinar si las aleaciones concentradas presentan también la misma meseta, durante los primeros tramos de su evolución. Esto exigiría poder estudiar con mucha precisión los primeros quince minutos de evolución. Nosotros no lo podemos hacer pues se precisaría un dispositivo para efectuar las mediciones a alta temperatura, es decir que la muestra reciba los tratamientos térmicos en el propio difractómetro, frente al haz de Rayos-X.

V.2 Comparación entre las cinéticas de precipitación de Zinc, descomposición de la matriz y evolución de fases metaestables

Las figuras V.7, V.8 y V.6 presentan las figuras obtenidas ya precedentemente, tanto en este como en el capítulo anterior, pero superpuestas para cada aleación.

Podemos observar que para el caso de las muestras concentradas, la cinética de precipitación de Zinc, y la de la evolución de la fase metaestable están íntimamente relacionadas. En el período en que la fase metaestable desaparece rápidamente, se produce la precipitación completa del Zinc, y una vez que aquella ha desaparecido definitivamente, solo siguen precipitando pequeñas cantidades de Zinc. Esto significa que la precipitación de Zinc está estrechamente relacionada con la presencia de la fase de transición.

Es decir que sería el modo de precipitación continuo el que predominaría. Inclusive las curvas de precipitación

de Zinc de las figuras V.7 y V.6 muestran que en los primeros instantes el proceso de precipitación es más lento (formando las curvas correspondientes una S con un punto de inflexión) que estimamos corresponde al período de formación del precipitado metaestable, durante el cual el proceso de precipitación continua de Zinc no contribuiría a la curva, y la única contribución estaría dada por los escasos precipitados discontinuos es bordes de grano.

El hecho de que el proceso de precipitación discontinua sea de escasa relevancia indicaría que la fase β solo surge como la continuación de la fase metaestable, y por eso la segregación del Zinc debe producirse en su totalidad en el momento de formación de las zonas de Guinier-Preston, sobre las cuales se forman las fases de transición (ver capítulo I). Este hecho apoyaría el modelo de dos densidades electrónicas de Guinier⁽⁶⁾.

Pero esto implicaría que la descomposición de la matriz, que observamos a través del aumento del parámetro de red de la misma, debe preceder a la aparición del gran aumento en intensidad de las líneas de Zinc, puesto que se produciría en el momento de formación de las fases de transición. Efectivamente, los gráficos de las figuras V.7 y V.6 muestran que la curva de variación del ángulo de las líneas de la matriz presenta su variación brusca antes que las de precipitación de Zinc e intensidad de la fase metaestable. De todas maneras la diferencia es muy pequeña, y ya señalamos que esas mediciones de posición angular fueron de carácter complementario, y no poseen para nosotros la confiabilidad que asignamos a las otras dos curvas.

Podemos concluir, de todos modos, que aunque la descomposición de la matriz se produzca antes que la precipitación intensa de Zinc, el lapso de tiempo que separa ambos fenómenos es de pocos minutos. En otras palabras, la fase metaestable es muy fugaz y al poco tiempo de su formación comienza su transformación en fase β .

En el caso de la aleación de 30% la interpretación es mucho más dificultosa. Si bien en líneas generales podemos decir que hay coincidencia en el hecho que todos los procesos

transcurren en tiempos mucho mayores que los correspondientes en las aleaciones concentradas, no se nota aquí tanta correlación entre el proceso de desaparición de la fase de transición y el de precipitación del zinc. Vemos que éste último ya es importante mucho antes de comenzar la desaparición de la fase metaestable, ya que las líneas de Zinc han alcanzado un 50% de su intensidad máxima en ese instante.

Sabemos que existen diferencias entre los procesos que se desarrollan durante el templado en ambos tipos de aleaciones analizadas⁽¹¹⁾. Sería factible que las vacancias retenidas en el caso de las aleaciones diluidas permitiesen que los precipitados discontinuos de Zinc, en bordes de grano, fuesen más intensos que en las aleaciones concentradas, y por lo tanto responsables en buena medida de la forma de la curva de precipitación.

Esta hipótesis explicaría la meseta que presenta dicha curva (ver figura V.8) de la siguiente manera: Esta no sería más que el tiempo que transcurre entre la culminación de la precipitación discontinua, y el comienzo de la continua que acompaña la disolución de la fase metaestable. Notese que justamente el final de dicha meseta coincide con el comienzo de la desaparición de la fase metaestable. Sin embargo debemos señalar que en la curva de 30% B, obtenida sobre la misma muestra en un templado posterior, esta meseta no se halla presente, como si el modo de precipitación discontinua fuese aquí aún más intenso e importante que en la otra.

De todos modos, los hechos planteados en estos últimos dos párrafos no pasan de ser hipótesis cuya aclaración exige estudios más cuidadosos.

Se observa que la fase metaestable no es tan fugaz como en las aleaciones concentradas, y subsiste aproximadamente unas diez horas, antes de iniciar su transformación en Zinc, y que ésta se produce muy lentamente comparada con las aleaciones concentradas.

V.3 Posición angular de las líneas de la fase metaestable

Utilizando los gráficos de las figuras V.1, V.2 y V.3 se registró la variación de la posición angular de la línea de la fase metaestable. También aquí es válida la observación de que estas mediciones no son de gran precisión como en el caso de la posición angular de las líneas de la matriz, puesto que no se realizó un conteo punto por punto del pico, que permitiese determinar el máximo con gran precisión, sino que se utilizaron los gráficos de las mediciones anteriores. Inclusive en este caso en que el pico estudiado es débil y aparece superpuesto sobre la "cola" de un pico de la matriz los errores son aún más altos. Esto se debe a que a los errores ya presentes, se suma la imprecisión en la posición exacta del máximo, puesto que el método de separación de los picos tiene su cuota de error, y no toma en cuenta el desdoblamiento en K_{α_1} y K_{α_2} del pico metaestable.

La fluctuación es tan grande que impide observar el comportamiento de la curva en el tiempo. Sólo podemos afirmar que no hay gran variación del parámetro de red, durante el tiempo de evolución, y si hubiera una pequeña variación quedaría totalmente enmascarada por las fluctuaciones.

Esta falta de variación era de esperar, ya que se trata de una fase cuya composición no se modifica, sino que simplemente se va disolviendo al formarse el precipitado estable.

Tomando el promedio de los valores registrados se puede obtener una idea aproximada del espaciado de los planos que dio origen a la línea detectada, y hacer una identificación de dicha línea a través del mismo. Los resultados obtenidos son los siguientes: para la muestra de 34% la posición angular es de $26,6516^\circ$, para el 38% es de $26,6416^\circ$ y para el 30% es de $26,6334^\circ$. Estas posiciones angulares corresponden a espaciados de $1,9955 \text{ \AA}$, $1,9962 \text{ \AA}$ y $1,9967 \text{ \AA}$.

Existen trabajos detallados⁽³⁸⁾ sobre los espaciados interplanares de la fase R, y es sencillo calcular los de la fase α' , a partir del parámetro de red, por ser una fase cúbica. Krishna Rao da como valor del espaciado interplanar correspondiente a la línea (0112) de la fase R el valor $1,99557 \text{ \AA}$,

que se aproxima mucho al de nuestros resultados. Si tomamos como parámetro de red de la fase α' el valor $3,992 \text{ \AA}$ (17), resulta que la línea (200) de dicha fase tiene un espaciado interplanar de $1,996 \text{ \AA}$, también muy similar a nuestros resultados.

Vemos que es imposible discernir si la línea en cuestión es un pico de la fase α' o de la fase R, y pensamos que es muy difícil llegar a determinarlo ya que la transición entre ambas fases es sumamente difusa, pues la pérdida de coherencia que involucra es muy gradual.

El hecho de que se mantenga una relación tan estrecha entre los granos de la fase metaestable y los de la matriz, como fue señalado al comienzo del capítulo, sería un elemento a favor de la presencia de la fase R, puesto que ésta, como sabemos, conserva un plano de coherencia con la matriz.

Notemos que las distancias interplanares halladas corresponden, si se trata de una fase cúbica, a las siguientes composiciones de fase: En la aleación del 34%, 78,5% de Zinc, el la del 38%, 77,6% de Zinc, y en la del 30%, 76,7% de Zinc. Estos valores se aproximan al valor de 80% que la mayoría de los autores citan como composición aproximada de las zonas de Guinier-Preston y las fases metaestables subsiguientes.

V.4 Conclusiones

- 1) La fase metaestable presenta una velocidad de evolución totalmente diferente para las aleaciones concentradas (culmina en quince minutos y desaparece en una hora) y las aleaciones diluidas, donde es menos fugaz (permanece diez horas y desaparece en más de 45 horas). La diferencia de velocidades es en este caso más grande que en el de la precipitación de Zinc.
- 2) Se observa que en las aleaciones concentradas existe una fuerte correlación entre la disolución de las fases de transición, y la precipitación de la fase β . El mecanismo de precipitación de Zinc estaría basado en la

transformación directa, continua, de las fases de transición en fase β .

- 3) En las muestras más diluidas en cambio, la correlación entre ambos procesos es mucho menos evidente, lo cual hace pensar en un proceso de precipitación distinto y más complejo, donde el rol desempeñado por los precipitados incoherentes es de primera magnitud.
- 4) Esto todo nos inclina a pensar que no se trata meramente de una simple diferencia de velocidades en los procesos de precipitación y evolución de fases metaestables, sino que los resultados deben ser interpretados en función de la existencia de leyes distintas que gobiernan la descomposición de las aleaciones concentradas y diluidas.

CAPITULO VI

EXPERIENCIAS FOTOGRAFICASVI.1 Detalles experimentales

Las experiencias fotográficas con la cámara de Guinier se realizaron con el objeto de estudiar tanto la presencia de fases intermedias como la precipitación de Zinc, en fase β , en las muestras de 34% y 38%-Zn, a través de una técnica distinta a la empleada anteriormente, a fin de detectar nuevas diferencias entre las cinéticas de las aleaciones concentradas que pudieran no haber sido observadas con el difractómetro.

La cámara de Guinier presenta la ventaja de ser más sensible frente a pequeñas cantidades presentes de una fase, pero para la medición exacta de intensidades se hace necesario la utilización de un microdensitómetro, cosa que nosotros no hicimos.

Los diagramas fueron obtenidos en la forma ya señalada en las mediciones preliminares, pero con un mayor tiempo de exposición (240 minutos en lugar de 120), y la película fue tratada en la misma forma que en dichas experiencias.

Se utilizaron tiempos más cortos de envejecimiento precisamente para observar las líneas de las fases metaestables, que no pudieron ser vistas en las experiencias anteriores. Se tomaron lapsos de envejecimiento progresivamente crecientes (de cinco en cinco minutos durante la primera media hora, de diez en diez minutos la media hora siguiente y luego se obtuvieron diagramas a los 80, 100, 120, 150, 180, 225, y 300 minutos) para ambas aleaciones.

VI.2 Resultados y discusión

La figura VI.1 muestra las exposiciones obtenidas, en orden

creciente de tiempos (a la izquierda 38%, y a la derecha 34%)

VI.2.1 Precipitación de Zinc

Se ve que en ambas aleaciones ya a los cinco minutos aparece en forma muy tenue la línea más intensa del Zinc (la línea ($10\bar{1}1$)). En ambas aleaciones la intensidad de dicha línea crece rápidamente entre los 15 y los 50 minutos, de acuerdo con lo hallado en las mediciones difractométricas.

Ya desde los primeros minutos en la aleación del 38% se nota mayor intensidad en el precipitado de Zinc. Esto es esperable de acuerdo con la teoría clásica de la nucleación, pues la sobresaturación de Zinc de la matriz es mayor en las muestras más concentradas⁽⁴²⁾.

Sin embargo, en nuestro caso en la aleación del 38% la intensidad de la línea ($10\bar{1}1$) sigue aumentando hasta hacerse comparable con la de las líneas de la matriz, mientras que en la aleación del 34% esto no sucede (ver. los diagramas correspondientes a 225 minutos y 300 minutos).

Algo similar sucede con la línea (0002) del Zinc, que en la aleación más concentrada llega a los 50 minutos a ser una línea neta, mientras que en la otra aleación nunca deja de ser una línea tenue. La línea ($10\bar{1}0$) es la que nos muestra más claramente esta tendencia. En el caso de la muestra más concentrada se convierte en una línea neta y bien resuelta con respecto a la línea (111) de la matriz a los 50 minutos de envejecimiento, mientras que en la aleación del 34% este hecho solo se produce a los 180 minutos. Hasta ese instante la línea es poco visible por su escasa intensidad, y por no resolverse con respecto a la línea de la matriz.

VI.2.2 Fases intermedias

La decisión de iniciar el estudio para tiempos tan tempranos se vio plenamente justificada puesto que ya en el primer diagrama a los cinco minutos aparece la línea de la fase metaestable, como un halo por detrás de la línea

(200) de la matriz, si bien la línea señalada en el caso de la aleación más concentrada evoluciona más rápidamente.

Resumimos en el siguiente cuadro los principales pasos del proceso de evolución de la línea de la fase metaestable y los tiempos en que estos transcurren en cada una de las aleaciones:

F E N O M E N O	Tiempo (minutos)	
	34%	38%
Aparición del halo	5	5
Disminución de la intensidad entre el halo y la línea de la matriz	15	10
Separación de la línea	40	25
Comienzo de la disminución del ancho de la línea	80	40
Disminución máxima del ancho	120	60
Comienzo de la atenuación	100	50
Línea muy tenue	300	120
Casi desaparición	-	180
Desaparición total	-	300

En la muestra del 38%-Zn todos los procesos se producen prácticamente al doble de velocidad que en la del 34%. Los tiempos típicos de duración de la fase, los podemos considerar los del comienzo de la atenuación, y son de 50 y 100 minutos, respectivamente.

Se nota, una vez más, una estrecha correlación entre la evolución de la fase β y la fase metaestable, lo que reafirma nuestra idea de que aquella se forma a expensas de esta esencialmente, en el caso de las aleaciones concentradas.

Podemos observar que el hecho de que la precipitación de Zinc sea más intensa en la aleación más concentrada (38%)

es coincidente con lo observado en las mediciones difractométricas, mientras que lo relativo a la más rápida evolución de la fase metaestable en esta muestra, parecería no serlo, puesto que (ver figura V.5) las mediciones difractométricas indicarían que en la aleación del 34% esta fase culmina más rápidamente.

Sin embargo en esa misma figura se ve que la parte final de la curva, que se registró solo hasta los 90 minutos, tiene una pendiente más suave que la de la curva del 38%, y es factible que de haber podido seguir con las mediciones hasta instantes posteriores, habríamos visto que en la aleación del 38% la fase metaestable culmina antes.

En los diagramas obtenidos con la cámara de Guinier se consigue una relación línea-fondo mucho mayor que en el difractómetro, y por lo tanto la parte final de la curva, luego de los sesenta minutos, puede ser estudiada con mucha más exactitud, poniéndose en evidencia el rasgo que hemos señalado.

También se observa la presencia, en particular en los diagramas correspondientes a los 15 y 20 minutos, de un halo entre las líneas (111) y (200) de la matriz, coincidente con las observaciones realizadas por Carpenter y Garwood⁽²¹⁾ en un estudio de la fase R. Sin embargo su intensidad es muy pequeña y no es más detectada en diagramas posteriores.

Esto es muy interesante porque en esa posición angular no hay ninguna línea de la fase α' , ya que estas aparecen por detrás de la línea correspondiente de la matriz. Esto podría indicarnos que al menos hasta los veinte minutos la fase metaestable presente es la fase R .

Si tenemos en cuenta la opinión de varios autores⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ que afirman que las tensiones de coherencia entre la fase R y la matriz son las responsables del ensanchamiento de las líneas de dicha fase, podría interpretarse el estrechamiento de la línea como la ruptura de coherencia en la dirección normal al plano de coherencia de la fase R, provocando la transición $R - \alpha'$. Esto indicaría que dicha transición se produce entre los 40 y los 60 minutos en la aleación del 38% y entre los 80 y 120 minutos en la del 34% .

Es decir que la transformación de la fase R en α' coincidiría con el comienzo de la atenuación de las líneas de la fase metaestable, y la máxima intensidad de dichas líneas correspondería a la fase R.

Por esta vía indirecta también podríamos determinar aproximadamente el instante en que se produce la transición R - α' , en la muestra de 30%-Zn, de evolución lenta, que sería aproximadamente a las diez horas.

Es de notar (vease la figura V.4) que es justamente durante el crecimiento y culminación de la fase, el período en que la dispersión de los valores es más acentuada, debido a que las mediciones sufren las fluctuaciones de intensidad de los picos de la matriz, por ser la fase R coherente con esta, mientras que a partir de ese momento, en que sería la fase α' la presente, las fluctuaciones apuntadas disminuyen notoriamente.

VI.3 Conclusiones

- 1) Las aleaciones estudiadas presentan un rápido crecimiento de la precipitación estable, coincidentemente con lo determinado por difracción, siendo más intenso y rápido en la aleación del 38%, aproximadamente en un factor 2.
- 2) Este proceso de precipitación estable se desarrolla simultáneamente, y aparentemente correlacionada con la precipitación de la fase metaestable, su culminación y desaparición.
- 3) Este segundo proceso también es más veloz en la aleación del 38%, siendo su tiempo característico de 50 minutos en la aleación más concentrada y de 100 minutos en la aleación de 34%.
- 4) El comienzo de la declinación de la fase metaestable coincidiría con la transformación R - α' , por ruptura de coherencia con la matriz.
- 5) Técnicas cuantitativas basadas en la utilización de la Cámara de Guinier parecieran ser las más indicadas para estudiar estas fases metaestables, debido a la atenuación casi total del fondo.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La conclusión más saliente del presente trabajo es que, independientemente de la técnica particular utilizada en cada caso (difractometría, cámara de Guinier), o del aspecto de la evolución de las aleaciones considerado (descomposición de la matriz, precipitación de la fase estable, evolución de la fase metaestable), una profunda diferencia existe entre los procesos que sufren las aleaciones concentradas (Al-34% Zn y Al-38% Zn) y las aleaciones diluidas (Al-30% Zn) .

La velocidad de los procesos es del orden de veinte veces mayor en el primer caso que en el segundo, aproximadamente (dependiente del rasgo de la evolución de las muestras analizado en cada caso) .

Además, numerosos hechos parecen indicar que no solo es la diferencia cuantitativa de velocidades el rasgo que diferencia a ambos tipos de aleaciones, sino que esta diferencia de velocidades pareciera ser la manifestación de una diferencia cualitativa en los tipos de procesos (distinta cinética de aniquilación de vacancias durante el templado, distinta relación entre precipitados coherentes e incoherentes, distinta relación entre la desaparición de las fases metaestables y la aparición de la fase estable).

Nuestras experiencias señalan que las posibilidades que brinda la cámara de Guinier, cuando sus mediciones son interpretadas con la ayuda de un microdensitómetro, permitirán precisar cuantitativamente mucho mejor gran parte de los fenómenos aquí analizados.

Existe la necesidad de complementar las mediciones realizadas a través de las distintas técnicas de Rayos-X, con otros métodos (metalografía, microscopía electrónica) que permitan, por ser más directos, aclarar muchos aspectos del problema.

Por último, la profundización en el estudio de las diferencias de comportamiento de estas aleaciones durante el enfriamiento continuo, y su evolución a temperaturas subambientes, que unida a las mediciones a alta temperatura, permitirá ir elaborando una explicación más acabada del fenómeno en el marco de las teorías de las transformaciones de fase.

APENDICE I

ALEACIONES (40)(46)

A.1.1 Sistemas unicomponentes

En todo sistema termodinámico aislado que evoluciona espontáneamente se verifica la desigualdad de Clausius

$$T dS \geq dQ$$

que se puede escribir, utilizando la expresión del calor que proporciona la primera ley de la Termodinámica

$$T dS \geq dE + P dV$$

Si el proceso, en particular, se desarrolla a temperatura y presión constantes, tenemos:

$$d(E + PV - TS)_{T,P} \leq 0$$

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

Por ello, en toda transformación espontánea que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes, la energía libre de Gibbs del sistema decrece. Este evolucionará de forma tal de disminuir su energía libre de Gibbs (de acá en más simplemente escribiremos energía libre) hasta llegar a un mínimo. Precisamente la existencia de este mínimo de la energía libre es uno de los criterios para reconocer un estado de equilibrio.

En el caso de estudiar un sistema unicomponente, por ejemplo un metal, que puede presentar distintas fases alotrópicas, que se distinguen por su estructura cristalina (tanto por el tipo de estructura como por las dimensiones de la cel-

da unitaria), lo cual les otorga distintas propiedades mecánicas, coloración, resistividad, etc, se suele determinar la variación de la energía libre molar de cada fase en función de la temperatura (a la presión a la cual nos interesa estudiar el sistema) .

Esta información se obtiene de una determinación del calor específico molar en función de la temperatura, determinación que es siempre factible cuando la transición de fase es lo suficientemente lenta.

Teniendo en cuenta que

$$G = H - TS$$

$$H = H_0 + \int_0^T dH$$

$$S = \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

y que a presión constante

$$dH = dQ = C_p dT$$

resulta finalmente

$$G = H_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

La resolución de esta ecuación integral permite hallar la energía libre molar de cada fase en función de la temperatura, si es conocida para cada fase la función $C_p (T)$.

En la figura A.1.1 se exhiben las curvas obtenidas para las fases blanca y gris del estaño, a la presión atmosférica. Podemos concluir que a temperaturas inferiores a 286 °K la fase presente es la gris, que a dicha temperatura se produce la transición, y por encima de la misma la fase más estable es la fase blanca.

A.1.2 Entropía de mezcla

En el caso de un sistema bicomponente, como una aleación metálica, debemos tener en cuenta la disminución en la energía libre del sistema, debida a la mezcla de ambas sustancias, pues es sabido que si, por ejemplo, en un vaso de agua colocamos una gota de tinta esta tiende espontáneamente a disolverse, distribuyéndose uniformemente en el agua. Este hecho está relacionado con el aumento de la entropía del sistema en el caso totalmente desordenado, (gota totalmente disuelta en nuestro ejemplo) frente al caso totalmente ordenado (gota concentrada en un punto).

Tratemos de calcular el aumento de entropía que se produce en un sólido que tiene N posiciones atómicas, cuando en vez de tener la configuración

A A A A A A A A A

(que representa el caso de un metal puro), posee esta otra :

A B A A B A B B A A . . . A

que representa una solución sólida de los metales A y B .

Si recordamos que la entropía de un estado está relacionada directamente con la probabilidad microscópica de ese estado, a través de la relación

$$S = k \cdot \ln p$$

resulta que

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$

y el cociente de las probabilidades de esas configuraciones es igual al cociente del número de microestados accesibles:

$$\Delta S = k \ln \frac{n_2}{n_1}$$

En el caso del metal puro (considerando los átomos indistinguibles) $n_1 = 1$. En el caso de la solución sólida resulta

$n_2 = \binom{N}{r}$, si N es el número total de átomos en la solución y r el número de átomos del metal A .

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{r! (N-r)!}$$

y haciendo el reemplazo

$$m! = m \ln m - m$$

resulta

$$\Delta S = k [N \ln N - r \ln r - (N-r) \ln (N-r)]$$

$$\Delta S = k [N \ln \frac{N}{N-r} - r \ln \frac{r}{N-r}]$$

$$\Delta S = k [-N \ln \frac{N-r}{N} + r \ln \frac{N-r}{N} - r \ln \frac{r}{N-r} - r \ln \frac{N-r}{N}]$$

$$\Delta S = -k [(N-r) \ln \frac{N-r}{N} + r \ln \frac{r}{N}]$$

$$\Delta S = -k N [\frac{N-r}{N} \ln \frac{N-r}{N} + \frac{r}{N} \ln \frac{r}{N}]$$

y si el número total de átomos N , es igual al número de Avogadro, es decir que hay un mol de solución, resulta

$$\Delta S = -R (C_A \ln C_A + C_B \ln C_B)$$

donde C_A y C_B son las concentraciones atómicas de los metales A y B, respectivamente. El término dentro del paréntesis es siempre negativo, y por lo tanto la entropía de mezcla es siempre positiva.

A.1.3 Soluciones ideales

Calculemos la forma en que esta entropía de mezcla afecta a la energía libre de la solución sólida. Si esta puede ser considerada ideal, es decir si no existe una mayor o menor tendencia de los átomos del metal A, a atraer a los del metal B, que a los de su misma especie, entonces la energía libre de la solución será la de los átomos del metal A, más la de los átomos del metal B, disminuida en el término correspondiente a la entropía de mezcla.

$$G = C_A G_A^\circ + C_B G_B^\circ - T \Delta S_m$$

donde G_A° y G_B° representan las energías libres molares de los elementos puros, respectivamente.

$$G = C_A G_A^\circ + C_B G_B^\circ + RT (C_A \ln C_A + C_B \ln C_B)$$

$$G = C_A (G_A^\circ + RT \ln C_A) + C_B (G_B^\circ + RT \ln C_B)$$

Los términos entre paréntesis suelen llamarse energías libres molares parciales y se notan

$$G = C_A \bar{G}_A + C_B \bar{G}_B$$

En la figura A.1.2 puede observarse la influencia de cada uno de estos términos. La línea punteada superior representa la energía libre del sistema si los dos metales no se mezclaran y permaneciesen segregados. La línea punteada inferior representa el término correspondiente a la entropía de mezcla, que aumenta en valor absoluto con la temperatura,

y tiene un mínimo para una composición atómica de 0,5 . La línea llena representa la energía libre de la solución. Si se tiene una aleación de una composición atómica dada, la energía libre molar es b en el caso de solución sólida , y a en el caso de no miscibilidad. El segmento ab representa, pues, en descenso en la energía libre molar cuando ambos metales se mezclan.

Para una solución sólida ideal, por lo tanto, siempre es más estable el estado de solución sólida homogénea, que el de ambos metales segregados. Al unir los dos metales se producirá el fenómeno de difusión.

Se puede observar en esta misma figura que si en lugar de unir dos metales puros para constituir la aleación de composición c_0 , uno dos aleaciones de composiciones c_1 y c_2 respectivamente, de forma de obtener la misma composición nominal, nuevamente la solución sólida homogénea presenta una energía libre menor que ambas aleaciones originales segregadas; y por ello la difusión también se producirá en este caso hasta llegar a la solución homogénea.

Vemos, pues, que la condición de concavidad hacia arriba de la curva de energía libre en función de la composición es suficiente para garantizar que cualquier inhomogeneidad que se produzca en el seno de la aleación (donde una parte se enriquezca en una de las sustancias a expensas de otra, debido a una fluctuación) tenderá a disolverse y volver al equilibrio.

A.1.4 Soluciones reales

Los sistemas binarios reales difieren de las soluciones ideales, por cuanto los átomos de dos metales cualesquiera no suelen tener exactamente la misma tendencia a atraer a los átomos del otro metal, que a los de su mismo tipo.

En general, predomina una de estas dos tendencias, y por ello la disminución de la energía libre cuando entran en solución difiere de la que calculamos antes.

$$\Delta G_A = \bar{G}_A - G_A^\circ \neq RT \ln c_A$$

Para conservar en forma la expresión anterior, se define la actividad de un metal en una aleación de manera que

$$\Delta G_A = RT \ln a_A$$

$$\Delta G_B = RT \ln a_B$$

En general, la discrepancia entre a_a y c_a da una idea del comportamiento de la solución. Si a_a se desvía positivamente de c_a y lo mismo hace a_b respecto de c_b , esto implica que

$$RT (c_A \ln a_A + c_B \ln a_B) > RT (c_A \ln c_A + c_B \ln c_B)$$

Como ambos son negativos, resulta la disminución de la energía libre menor que la que ocurriría si la solución fuera ideal. Hay menor tendencia a difundir. Existe una atracción mayor entre átomos iguales que entre átomos distintos. En el caso de desviaciones negativas es al revés. Existe mayor tendencia a atraerse entre átomos de distinto tipo, que entre los átomos del mismo metal.

A.1.5 Regla de las fases

Para sistemas donde está presente más de una fase es preciso tener en cuenta la condición de equilibrio entre las fases. Teniendo en cuenta que el diferencial de energía libre se expresa

$$dG = V dp - S dT + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} dn_i$$

tomando como variables n_i los números de átomos de cada componente, y entonces $\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i$ es el potencial químico del elemento correspondiente. Si en cambio esas variables representan las fracciones molares de cada componente, las derivadas parciales representan la energía libre molar parcial de cada componente $\bar{G}_i$.

Si el sistema evoluciona a temperatura y presión constantes, es

$$dG)_{T,P} = \sum \mu_i dn_i \quad \text{ó} \quad \sum \bar{G}_i dc_i$$

Si en el equilibrio una pequeña cantidad del elemento A pasa de la fase I a la fase II, el cambio en la energía libre será

$$dG = dG^I + dG^{II}$$

que se puede expresar como

$$dG = \frac{\partial G^I}{\partial n_A^I} dn_A^I + \frac{\partial G^{II}}{\partial n_A^{II}} dn_A^{II}$$

puesto que suponemos que no hay transferencia de átomos de los otros elementos, entre las fases, y por lo tanto

$$dn_B^I = dn_B^{II} = dn_C^I = dn_C^{II}$$

Pero como $dn_A^I = -dn_A^{II}$, resulta

$$dG = \left(\frac{\partial G^I}{\partial n_A^I} - \frac{\partial G^{II}}{\partial n_A^{II}} \right) dn_A^I$$

Pero por estar el sistema en el equilibrio el diferencial de energía libre debe anularse, para cualquier valor de dn_A , y resulta

$$\frac{\partial G^I}{\partial n_A^I} = \frac{\partial G^{II}}{\partial n_A^{II}}$$

es decir que en el equilibrio los potenciales químicos, o las energías libres parciales de un elemento, deben igualarse en todas las fases. Esto es razonable, puesto que el potencial químico es la energía que absorbe el sistema al añadirsele un átomo del elemento correspondiente, y una diferencia entre los potenciales químicos de un mismo elemento en fases distintas, implicaría que el sistema aún puede disminuir su energía transfiriendo átomos de una fase a la otra, lo cual significaría que el sistema está fuera del equilibrio.

Esta condición de equilibrio hallada conduce directamente a la regla de las fases, la cual dice que el número de variables de un sistema con n componentes y f fases (que son temperatura , presión y la composición atómica de $n - 1$ componentes en cada una de las fases, es decir $2 + (n - 1)f$) se ve disminuido por las relaciones de igualdad entre los potenciales químicos de cada componente en todas las fases. Estas relaciones son del tipo

$$\mu_A^I = \mu_A^{II} = \dots \dots \mu_A^f$$

es decir $f - 1$ por cada componente. Por lo tanto las variables independientes son en realidad

$$2 + (n - 1)f - (f - 1)n = 2 + n - f$$

En un sistema bicomponente y bifásico son dos. Por ello, al fijar la temperatura y presión de un sistema de esta naturaleza, cada fase tendrá una composición perfectamente definida.

Esta propiedad puede verificarse de otra forma completamente distinta. En la figura A.1.3 se halla graficada la energía libre de una solución en función de la composición de la misma. Para una aleación de composición c_0 la energía libre molar es la señalada. Si se desea calcular las energías libres parciales $\bar{G}_A$ y $\bar{G}_B$ basta con trazar la tangente por X a la curva de energía, y esta intersectará a los ejes en los valores buscados. Esto se debe a que el segmento $\overline{XB}$ se puede expresar como la suma del segmento $\overline{OB}$ (que es igual a $\bar{G}_B$) y el segmento $\overline{XO}$, que en base a la semejanza de los triángulos LXO y LMN , resulta igual a $(\bar{G}_A - \bar{G}_B) \cdot c_A$

$$\overline{XB} = \bar{G}_B + (\bar{G}_A - \bar{G}_B) \cdot c_A$$

$$\overline{XB} = \bar{G}_B (1 - c_A) + \bar{G}_A c_A$$

$$\overline{XB} = \bar{G}_B c_B + \bar{G}_A c_A = G$$

Sin embargo, esta propiedad la verificaría cualquiera de todas las rectas que pasan por el punto X. Debemos elegir la tangente porque la energía libre parcial, es la derivada de la energía libre con respecto a C_A , y como en nuestro gráfico se representa la energía libre no en función de la cantidad absoluta de componente A, sino de la fracción molar, esta derivada debe ser, en lugar de $\bar{G}_A$, $\bar{G}_A - \bar{G}_B$. Precisamente, en el gráfico puede verse que $\bar{G}_A - \bar{G}_B$ es numéricamente igual a la tangente del ángulo, es decir la pendiente de la recta trazada.

En la figura A.1.4 se representan las curvas de energía libre en función de la composición, para las dos fases de un sistema bicomponente. A la temperatura T_1 (figura a) la energía libre de la fase β es mayor que la de la fase α en todo el rango de concentraciones, y por lo tanto la única fase presente en el equilibrio será ésta última. En cambio a la temperatura T_2 (figura b) las curvas se intersectan y es posible la coexistencia de ambas fases. Sin embargo la composición de estas no puede ser arbitraria. Si las composiciones de las fases fueran c_1 y c_2 (ver figura A.1.5.a) resultaría, de acuerdo con lo visto anteriormente que las energías libres parciales para el componente A serían G_A^α y G_A^β , y para el componente B, G_B^α y G_B^β , respectivamente. Esta situación que ilustra la figura, contradice el criterio de equilibrio entre fases. La única posibilidad es la que se ilustra en la figura A.1.5.b, en que las composiciones de ambas fases son tales que las tangentes a las curvas en esos puntos coincidan.

Este es nuevamente el resultado hallado previamente; A una temperatura y presión fijas, dos fases de un sistema binario no pueden tener una composición arbitraria, sino que ésta queda determinada al elegir la temperatura y la presión.

A.1.6 Diagramas de fases : Regla de la palanca

En un diagrama de fases se representa en el eje de las ordenadas la temperatura, y en el de las abscisas, la composición (ya sea en fracción atómica o másica). De manera que cada uno de los ejes verticales representa un metal

puro. Todo el diagrama se toma a una presión fija (generalmente la atmosférica). Cada punto del mismo representa una posible aleación. En el diagrama están indicadas las zonas en que el sistema es monofásico, y las zonas en que es bifásico. En este último caso se representa la composición de cada una de las fases con un punto. Por lo tanto si en un diagrama (ver figura A.1.6) el punto representativo del sistema (punto y) cae en una zona bifásica, es necesario trazar una línea que pase por dicho punto, paralela al eje de las abscisas. Esta interceptará a las líneas representativas de las dos fases en dos puntos cuyas abscisas indican la composición de dichas fases (puntos m y n).

Si la composición de la aleación es c_0' , es decir que el punto representativo es y' (a la misma temperatura), aplicando la regla anterior vemos que la composición de cada una de las fases es la misma que en el caso anterior. Esto está de acuerdo con nuestra afirmación de que dichas composiciones solo dependen de la temperatura y la presión del sistema y no de la composición de la aleación.

Lo que si se modifica en este caso es la cantidad de aleación que está en cada una de las dos fases. Cuanto más se acerque la composición nominal de la aleación a la composición de equilibrio de una de las fases, esta fase se hallará presente en una proporción mayor. Se puede calcular la fracción de la masa total de la aleación que se halla en cada fase de la siguiente manera: Sea M la masa total de la aleación y M_x la masa de la fase β , a determinar. La masa total de metal B será $M \cdot c_0$. Por otro lado será igual a la masa de metal B en la fase β ($M_x \cdot c_2$) más la masa de metal B en la fase α , ($(M - M_x) \cdot c_1$)

$$M c_0 = M_x c_2 + (M - M_x) c_1$$

$$c_0 = \frac{M_x}{M} c_2 + \left(1 - \frac{M_x}{M}\right) c_1$$

$$c_0 = \frac{M_x}{M} (c_2 - c_1) + c_1$$

$$1 - \frac{M_x}{M} = \frac{c_2 - c_0}{c_2 - c_1}$$

y la fracción en la fase β es análogamente

$$\frac{M_x}{M} = \frac{C_0 - C_1}{C_2 - C_1}$$

Estas relaciones se suelen llamar regla de la palanca, puesto que en el diagrama de la figura A.1.6 se ve que las proporciones en que están presentes las fases, son las que guardan entre sí los segmentos c_1c_0 i c_2c_0 de la palanca ABC

A.1.7 Sistemas unifásicos y bifásicos

Se ha visto que en el caso en que la curva de energía libre tenga concavidad hacia arriba en todo el rango de composiciones, siempre será más estable la solución sólida homogénea que una división en fases.

Pero existen factores que pueden modificar la forma de esta curva. Estos factores, algunos de los cuales hemos mencionado al hablar del concepto de actividad, son : afinidad química entre los elementos del metal A y el metal B , diferencia de tamaños atómicos (que provoca tensiones por deformación de la red) etc. Ellos pueden provocar que la curva de energía libre en función de la composición presente una zona de concavidad hacia abajo, como se ilustra en la figura A.1.7.

En este caso, si bien es cierto que en todo el rango de composiciones la energía libre de la solución homogénea es menor que la de los metales segregados (línea a), una combinación de dos fase de composiciones C_1 y C_2 tiene una energía libre aún más baja (línea b). Las composiciones de las fases son tales que, de acuerdo con lo mencionado anteriormente, las tangentes a la curva en esos puntos son coincidentes.

Es interesante observar que si se tiene una solución sólida de composición c_0 , y esta se separa localmente en dos zonas de concentraciones un poco superior e inferior, a causa de una fluctuación, esto disminuye la energía libre de la solución. Es por ello que esta fluctuación no tiende a desaparecer, sino a desarrollarse hasta que toda la aleación

se segrega en dos fases de composiciones c_1 y c_2 .

Esto mismo se producirá en cualquier aleación cuya composición nominal se encuentre entre c_a y c_b , puntos caracterizados por la condición

$$\frac{d^2 G}{d c_b} = 0$$

El conjunto de puntos caracterizados por esa condición, en las curvas correspondientes a las distintas temperaturas, constituye la espinodal química del sistema. Esta curva separa las zonas donde la solución sólida es completamente inestable, (y cualquier fluctuación hace descender la energía del sistema), que es la zona de adentro, de las zonas donde la fluctuación debe vencer una barrera de potencial, puesto que la derivada segunda de la energía libre es positiva (vease el segmento MN de la figura) y las fluctuaciones pequeñas al aumentar la energía libre del sistema se disuelven y no dan lugar a la segregación.

APENDICE II

SISTEMA ALUMINIO-ZINC⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾

A.2.1 Precipitación y preprecipitación

En el caso de esta aleación se puede ver en el diagrama de fases (ver figura 1.1) que a alta temperatura el sistema se presenta como una solución sólida homogénea, debido a que el término de entropía, en la energía libre, es lo suficientemente grande en magnitud (y negativo), como para compensar el aumento de energía provocado en la red por la deformación de la misma a causa de la presencia de los átomos de Zinc.

Pero a medida que la temperatura desciende, el término de entropía (que es proporcional a ella) disminuye en magnitud; existe una temperatura crítica, por abajo de la cual la energía libre de la solución sólida es mayor que la de la mezcla de una fase rica en Aluminio (fase α), y una fase muy rica en Zinc (fase β). Entonces se produce el fenómeno de precipitación, que consiste en que del seno de la fase madre α , se separa la fase β , que posee una estructura cristalina distinta, (la fase α es f.c.c y la fase β es h.c.p.) y distinta composición.

Si, en cambio, desde la temperatura en que la aleación está en estado de solución sólida, ésta es violentamente enfriada (proceso de templado), a una temperatura inferior a la temperatura crítica, el comportamiento es netamente diferente.

Para formarse la fase β en el seno de la fase madre necesita vencer una cierta barrera de potencial, correspondiente al trabajo que debe realizar para desarrollarse en el seno de una estructura diferente. Si luego del templado la muestra evoluciona a una temperatura baja, esta barrera no puede vencerse, y entonces, pese a que el sistema bifásico es la configuración de más baja energía libre, la precipitación no se produce. La solución permanece sobresaturada y evoluciona

lentamente de forma de disminuir su energía libre, con cambios distintos a los del proceso de precipitación. Este proceso se conoce con el nombre de preprecipitación.

Las características de dicho proceso, como los rasgos estructurales de las fases que pueden aparecer, dependen de la temperatura a la cual el sistema evolucione. Pero son rasgos habituales de todo proceso de preprecipitación en cualquier aleación binaria, el que el sistema evolucione mediante procesos de difusión de corto alcance (los únicos factibles a baja temperatura) y el hecho de que las estructuras formadas tengan similitud con la estructura madre, de manera de disminuir la barrera de potencial asociada con la interfase entre solución y preprecipitados.

En el caso de las aleaciones de Aluminio-Zinc, juega un rol determinante el hecho que los tamaños atómicos de ambos elementos sean bastante similares. Esto hace que cuando los átomos de zinc se congregan, siempre que conserven la estructura de la fase rica en Aluminio, pocas tensiones elásticas sean introducidas en el cristal. A esto se debe la formación de zonas esféricas, ricas en Zinc, coherentes con la matriz, llamadas zonas de Guinier-Preston.

Si los tamaños atómicos son muy distintos, como en el caso Aluminio-Cobre, la distribución de los átomos de cobre en la preprecipitación debe producirse en orientaciones tales que minimicen la energía elástica asociada con las tensiones de deformación. En este caso se forman zonas de Guinier-Preston en forma de plaquitas paralelas a los planos (100) de la matriz.

A.2.2 Gap o laguna de miscibilidad

Una de las fases presentes a alta temperatura, la fase α' , constituye junto con la fase α , rica en aluminio, lo que se denomina un gap de miscibilidad. Es de utilidad mencionarlo puesto que, si bien este gap se encuentra por arriba de los 300°C en el diagrama de fases, condiciona el comportamiento de las fases metaestables a temperaturas inferiores, hasta tal punto que hoy es opinión generalizada, el que existe una prolongación metaestable de dicho gap, en la

zona de bajas temperaturas, donde hemos desarrollado nuestras experiencias (5).

Un gap de miscibilidad se forma en un sistema, cuando existen dos fases de diferente composición, pero cuya estructura cristalina es muy similar. En el caso de Aluminio-Zinc la fase α y la fase α' son fases de estructura f.c.c. con parámetros de red 4,04 Å y 3,992 Å respectivamente, que difieren en su composición. Una puede ser considerada una solución de Zinc en Aluminio, y la otra una solución de Aluminio en Zinc.

Lo que caracteriza al gap es que las líneas de solvus, es decir las que determinan la cantidad máxima de uno de los elementos que el otro puede disolver, a medida que aumenta la temperatura se van acercando (aumento de la solubilidad mutua) hasta unirse por abajo de la línea de solidus (línea que limita la región de solución sólida de la de sólido y líquido en equilibrio). En cambio en el caso normal, las líneas de solvus no se unen sino que llegan separadamente hasta la línea de solidus.

APENDICE III

METODO PARA SEPARAR LOS PICOS DE LA FASE METAESTABLE EN LOS DIAGRAMAS DIFRACTOMETRICOS

- a) Se calcula el intervalo angular entre los máximos correspondientes a K_{α_1} y K_{α_2} ($\Delta \theta$).
- b) Se hace una lectura de la intensidad de la curva experimental para valores angulares menores que el máximo de K_{α_1} , a intervalos regulares de $\frac{\Delta \theta}{2}$, a la derecha del máximo.
- c) Se supone que en esa zona de la curva, el pico de la fase metaestable no contribuye y por lo tanto los valores leídos son las contribuciones de K_{α_1} y K_{α_2} reunidos.
- d) Utilizando la suposición de Rachinger, que el pico K_{α_2} tiene una intensidad exactamente igual a la mitad del pico K_{α_1} , y está corrido con respecto a este en una distancia $\Delta \theta$, se calcula a partir de los valores hallados en b) la contribución de K_{α_2} , usando la fórmula iterativa

$$I_n^{(\alpha_2)} = \frac{1}{2} I_{n-2}^{(\alpha_1)}$$

- e) Los valores obtenidos en d) se restan de los leídos sobre la curva, de forma de obtener el perfil de K_{α_1} solamente.
- f) Se supone que el pico K_{α_1} es simétrico, y por lo tanto podemos afirmar que los valores hallados en e) coinciden uno a uno con los valores que este pico posee a distancias equivalentes, en la zona de angulos mayores que el máximo.
- g) Obtenida de esta forma el otro perfil de K_{α_1} , volvemos a aplicar el método iterativo señalado en el punto d) de forma de obtener el perfil, para valores angulares mayores que el máximo, de K_{α_2} .
- h) Si este perfil obtenido en g) es adicionado al obtenido en f) se obtiene el perfil correspondiente a la contri-

bución de $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ reunidos, es decir el perfil del pico de la matriz.

- i) Se hace una lectura de los valores de la intensidad en la curva experimental, pero esta vez para los puntos ubicados a la izquierda del máximo, es decir en la zona de mayores valores angulares, también a distancias regulares $\frac{\Delta \theta}{2}$ a la izquierda del máximo.
- j) La diferencia entre los valores resultantes de la lectura i) y el cálculo h) es la contribución del pico de la fase metaestable buscada.

R E F E R E N C I A S

- 1 - A.Guinier, Journal of Physical Radium 8, 124 (1942) .
- 2 - G.D.Preston, Proc. Royal Society A 167 , 526 (1938) .
- 3 - A.Guinier, Solid State Physics vol. 9 , Academic Press (1959) .
- 4 - C.B. Walker y A. Guinier, Acta Metallurgica 1, 568 (1953) .
- 5 - V. Gerold, Physica Status Solidi 1, 37 (1961) .
- 6 - A.Bonfiglioli y A.Guinier, Acta Metallurgica 14, 1213 (1966) .
- 7 - V. Syneček , Contribución a la Conferencia Internacional sobre la Estructura de Soluciones Sólidas Metálicas Orsay 1962 .
- 8 -V. Gerold y W. Schweitzer, Z. Metallkunde 52, 76 (1961) .
- 9 - K. B. Rundman y H. E . Hilliard, Acta Metallurgica 15, 1025 (1967) .
- 10 - R. J . Acuña y A. Bonfiglioli, Acta Metallurgica 22, 399 (1974) .
- 11 - R. J. Acuña y F. Alvarez Rojas, trabajo presentado en el IV Congreso del Grupo Iberoamericano de Cristalografía (1973)
- 12 - J.W. Cahn, Acta Metallurgica 10, 179 (1962) .
- 13 - E. L. Huston, J. W. Cahn y H. E. Hilliard, Acta Metallurgica 14, 1053 (1966) .
- 14 - R. J. Acuña, Tesis doctoral presentada en la Universidad de Córdoba, Argentina (1971) .
- 15 - R. D. Garwood, A. L. Davies y G. L. Richards, J. Institute of Metals 88, 375 (1959-1960) .
- 16 - R. Graf y B. Genty, Comptes Rendues 251, 2517 (1960) .
- 17 - G. L. Richards y R. D. Garwood, J. Institute of Metals 93, 393 (1964) .

- 18 - K. Krishna Rao y H. Herman, J. Institute of Metals 94,
420 (1965) .
- 19 - M. Simerská y V. Syneček, Acta Metallurgica 15, 223 (1967).
- 20 - V. Gerold y N. Merz y T. R. Anatharaman, Physica Status Solidi 8, K 5 (1965).
- 21 - G. J. C. Carpenter y R. D. Garwood, Metal Science Journal 1,
202 (1967) .
- 22 - K. Krishna Rao, L. E. Katz y H. Herman, Material Science and
Eng. 1, 263 (1966) .
- 23 - K. B. Rundman, Tesis presentada en la NORTHWESTERN UNIVERSITY
Evanston, Illinois U.S.A.
- 24 - R. M. Bozorth y F. E. Haworth, Physical Review 53, 538 (1938).
- 25 - T. Johansson, Z Phys. 82, 507 (1933) .
- 26 - A. Guinier, Theorie et Technique de la Radiochristallographie
Dunod, Paris, (1964) .
- 27 - A. Guinier, Annalen der Physik 12, 61 (1939) .
- 28 - C.G.R. Documentation Technique. Principe et Emploi du Monochromateur 9621 - 3 - 401 .
- 29 - H. Klug y L. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, John Wiley
and Sons, New York (1954) .
- 30 - W. Parrish y T. R. Kohler, Review of Scientific Instruments 27,
695 (1956) .
- 31 - Kaelbe, Handbook of X-Rays Mc Graw-Hill (1968) .
- 32 - Philips. Supplementary Set for Wide Range Goniometer PW 1050/25.
- 33 - Philips. Proportional Detector Probe PW 1965/20 93772.69.1.01 .
- 34 - A. Bonfiglioli, Manual de Cristalografía y Rayos X del VI
Curso Panamericano de Metalurgia Buenos Aires
(1971) .
- 35 - L. I. Schiff y P. A. Evans, Review of Scientific Instruments
Z 456, (1936) .
- 36 - L. Alexander, H. P. Klug y E. Kummer, Journal of Applied Physics
10, 57 (1959) .

- 37 - E.A.Calner y C.J.B.Clews, Philosophical Magazine 41 , 1085
(1950) .
- 38 - K. Krishna Rao, H. Herman y E. Parthé, Material Science and
Eng l, 263 (1966) .
- 39 - A. Guinier, X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals
and Amorphous Bodies W.H.Freeman and Co. , San
Francisco 1963 .
- 40 - R. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Van Nostrand
Company, Princeton-New Jersey (1970)
- 41 - J. W. Cahn , Acta Metallurgica 4, 449 (1956) .
- 42 - M. Fine, Introduction to Phase Transformation in Condensed
Systems Mc. Millan Company New York.
- 43 - R. Ciach, Scripta Metallurgica 2, 575 (1968) .
- 44 - E. C. Ellwood, Journal of the Institute of Metals 80,
217 (1952) .
- 45 - B. E. Warren, X-Ray Diffraction, pag. 260 Addison Wesley
New York (1973) .
- 46 - Gordon, Principles of Phase Diagrams y Materials Systems,
Mc. Graw Hill New-York (1969) .
- 47 - A. Bonfiglioli, Tesis doctoral presentada en la Universidad
de Cuyo, Argentina (1964) .

INDICE DE FIGURAS

- Figura I.1 : Diagrama de fases del sistema Aluminio-Zinc a presión atmosférica, según la publicación del Profesor G.V.Raynor, The Institute of Metals, London.
- Figura II.1 : Cámara de Guinier de la Compagnie Générale de Radiologie. a) Monocromador. b) Ventana de salida del haz monocromatizado. c) Portamuestras giratorio. d) Portafilm. (figura tomada de la referencia 26) .
- Figura II.2 : Geometría de focalización de la cámara de Guinier. (figura tomada de la referencia 26) .
- Figura II.3 : Influencia del ángulo de tallado del cristal con respecto a los planos cristalinos. a) $\alpha = 0$, monocromador simétrico. b) $\alpha \neq 0$, monocromador asimétrico. (figura tomada de la referencia 26) .
- Figura II.4 : Marcha de rayos en la cámara de Guinier en el montaje " en forma de S " .
- Figura II.5 : Esquema de la marcha de rayos en el difractómetro.
- Figura II.6 : Geometría de focalización del difractómetro. Puede verse la variación del diámetro del círculo de focalización, al desplazarse el detector.
- Figura II.7 : Definición del haz en un difractómetro Philips PW 1050/25
 V: Ventana del tubo de rayos-x. S_1 : Ranura Soller.
 R_1 : Ranura de divergencia. M: Muestra. E: Eje del goniómetro. F: Ranura de dispersión. S_2 : Ranura Soller.
 R_2 : Ranura de recepción. D: Detector. (figura tomada de la referencia 32) .
- Figura II.8 : Diagrama en block del sistema de detección del difractómetro utilizado.
- Figura II.9 : Análisis espectral del haz emitido por el tubo de Rayos-X póniendo en evidencia la radiación principal Co K y sus armónicos. El haz ha sido atenuado con un filtro de hierro conveniente, aproximadamente unas mil veces. (Figura tomada de la referencia 47) .
- Figura II.10 : Numero de cuentas requerido para obtener un cierto error porcentual, para distintos valores del cociente radiación total - fondo (figura tomada de la referencia 29) .

- Figura II.11 : Dependencia de la fluctuación cuadrática media en las intensidades de difracción con el tamaño de los cristales difractantes, para distintos valores del coeficiente de absorción lineal (figura tomada de la referencia 29) .
- Figura III.1 : Diagramas fotográficos de la aleación Al-30% Zn
a) recién templada b) envejecida 100 horas a temperatura ambiente. Tiempo de exposición : 120 minutos.
- Figura III.2 : Diagramas fotográficos de las aleaciones Al-30% Zn y Al-34% Zn envejecidas a 200° C y obtenidas en las mismas condiciones experimentales de la figura III.1 .
- Figura III.3 : Intensidad de la línea ($10\bar{1}0$) de la fase β en función del tiempo de envejecimiento para las aleaciones Al-34% Zn y Al-38% Zn.
- Figura III.4 : Diagramas difractométricos de la línea (311) de la matriz, y de la línea ($11\bar{2}3$) de la fase metaestable durante el envejecimiento isotérmico de la aleación Al-30% Zn, obtenidos en las mismas condiciones experimentales que los picos de Zinc de la figura III.3 (400 cuentas/segundo a fondo de escala, y velocidad de barrido: 1°/ minuto en 2θ) .
- Figura III.5 : Intensidad relativa de la línea ($11\bar{2}3$) de la fase metaestable R en función del tiempo de envejecimiento para la aleación Al-30% Zn. (Cociente entre la intensidad de dicha línea y la de la línea (311) de la matriz, en la misma medición) .
- Figura IV.1 : Intensidad integrada de la línea (1011) de la fase β en función del tiempo de envejecimiento a 200°, para las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn.
- Figura IV.2 : Detalle de los primeros 360 minutos del gráfico de la figura IV.1 .
- Figura IV.3 : Logaritmo de $(1 - \frac{I}{I_{\max}})$ en función del tiempo de envejecimiento, para las tres aleaciones estudiadas, y las rectas que ajustan a dichos puntos por el método de los cuadrados mínimos.

Figura IV.4 : Logaritmo del logaritmo de $(1 - \frac{I}{I_{\max}})$ en función del logaritmo del tiempo, para todas las aleaciones estudiadas, y las rectas que ajustan a dichos puntos por el método de los cuadrados mínimos. Para las aleaciones concentradas (34% y 38%) se buscó la recta que ajusta a los puntos correspondientes a los primeros 60 minutos de envejecimiento.

Figura V.1 : Diagramas difractométrico de la línea (200) de la matriz, y la línea de la fase R (01 $\bar{1}$ 2) superpuestos, en la aleación Al-34% Zn, para tiempos crecientes de envejecimiento. a) 15, 20, 25 y 30 minutos b) 40, 50, 60, 70, 80 y 90 minutos.

Figura V.2 : Diagramas difractométricos de la línea (200) de la matriz, y la línea (01 $\bar{1}$ 2) de la fase R superpuestos, en la aleación Al-38% Zn, para tiempos crecientes de envejecimiento. a) 15 y 20 minutos b) 25, 30 y 40 minutos c) 50 60, 70, 80, 90, 105, 120 y 150 minutos.

Figura V.3 : Diagramas difractométricos de la línea (200) de la matriz, y la línea (01 $\bar{1}$ 2) de la fase R superpuestos, en la aleación Al-30% Zn, para tiempos crecientes de envejecimiento a) 0, 5, 10, 15 y 20 minutos b) 25, 30, 40 y 50 minutos c) 60, 70 y 80 minutos d) 90, 105 y 120 minutos e) 150, 180 y 210 minutos f) 240, 270, 300 y 330 minutos g) 360, 420 y 480 minutos h) 540, 600, 660 y 730 minutos i) 840, 960, 1080 y 1200 minutos j) 1350, 1500, 1680, 1860, 2040, 2250 y 2500 minutos.

Figura V.4 : Altura del pico de la fase metaestable en función del tiempo de envejecimiento a 200° para las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn. El tiempo se representa en escala logarítmica.

Figura V.5 : Altura relativa del pico de la fase metaestable, en función del tiempo de envejecimiento a 200°, para las mismas aleaciones (cociente entre el pico de la fase metaestable y el pico de la matriz al que aparece superpuesto) .

- Figura V.6 : Superposición de las curvas de precipitación de Zinc, Posición angular de la línea (200) de la matriz, y evolución del pico de la fase metaestable en función del tiempo, para la aleación Al-34% Zn, tomadas de los gráficos de las figuras IV.4 , IV.8 y V.5
- Figura V.7 : Superposición de las curvas de precipitación de Zinc, posición angular de la línea (200) de la matriz, y evolución del pico de la fase metaestable en función del tiempo, para la aleación Al-38% Zn, tomadas de los gráficos de las figuras IV.4, IV.9 y V.5 .
- Figura V.8 : Superposición de las curvas de precipitación de Zinc, y evolución del pico de la fase metaestable en función del tiempo para la aleación Al-30% Zn, tomadas de los gráficos de las figuras IV.4 (curvas 30% A y 30% B) y V.5 .
- Figura VI.1 : Diagramas fotográficos de las aleaciones Al-34% Zn y Al-38% Zn para tiempos crecientes de envejecimiento a 200° (a la izquierda 38% , a la derecha 34%) . Tiempo de exposición: 240 minutos . 1) 5 minutos 2) 10 minutos 3) 15 minutos 4) 20 minutos 5) 25 minutos 6) 30 minutos 7) 40 minutos 8) 50 minutos 9) 60 minutos 10) 80 minutos 11) 100 minutos 12) 120 minutos 13) 150 minutos 14) 180 minutos 15) 225 minutos 16) 300 minutos .
- Figura A.1.1 : Energía libre molar en función de la temperatura, para la fase blanca y gris del estaño. (figura extraída de la referencia 40) .
- Figura A.1.2 : Energía libre molar de una solución ideal en función de la composición (a temperatura fija). (figura extraída de la referencia 40) .
- Figura A.1.3 : Energía libre de una solución en función de la composición de la misma, exhibiendo el método para la determinación gráfica de las energías libres parciales. (figura extraída de la referencia 40) .
- Figura A.1.4 : Energía libre de ambas fases (α y β) de un sistema bicomponente, en función de la composición a) a temperatura T_1 en la que predomina una fase b) a temperatura T_2 donde ambas fases coexisten.

- Figura A.1.5 : Energía libre de ambas fases de un sistema bicomponente en función de la composición. a) situación fuera del equilibrio donde las energías libres parciales de cada elemento en las distintas fases no coinciden. b) Situación de equilibrio donde cada elemento está caracterizado por una única energía libre parcial.
- Figura A.1.6 : Diagrama de fases de un sistema bicomponente, simplificado para exhibir las consideraciones que permiten establecer la regla de la palanca.
- Figura A.1.7 : Energía libre en función de la composición para un sistema que se divide en fases, mostrando las composiciones de los puntos de la espinodal química a esa temperatura (c_a y c_b).

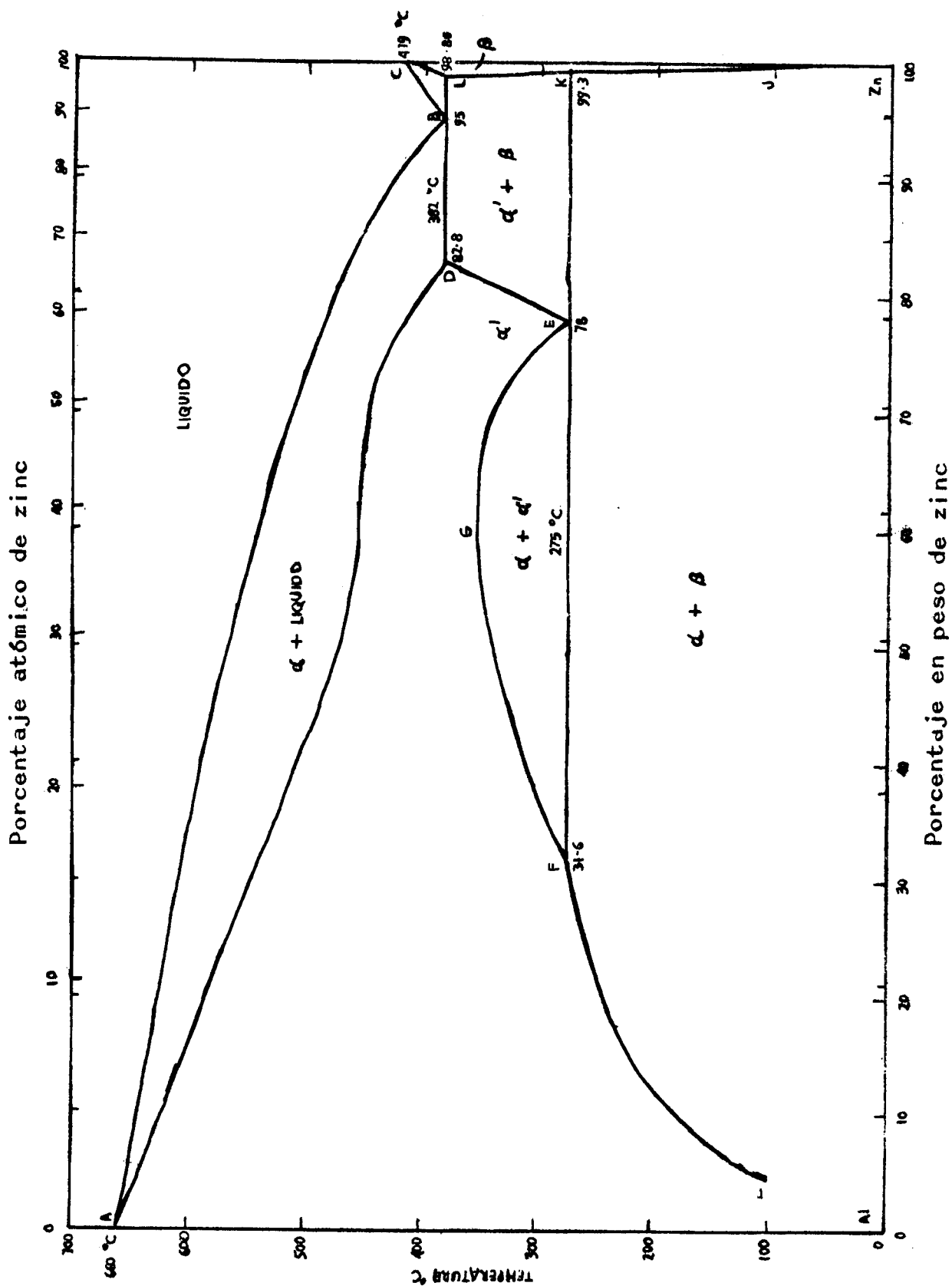


FIGURA I.1

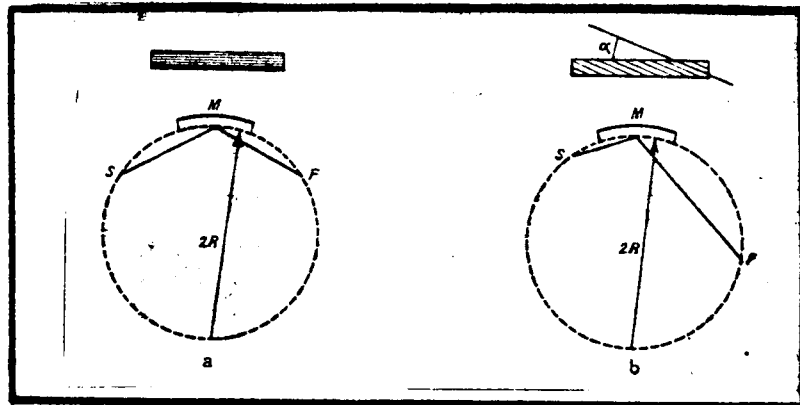


FIGURA 11.3

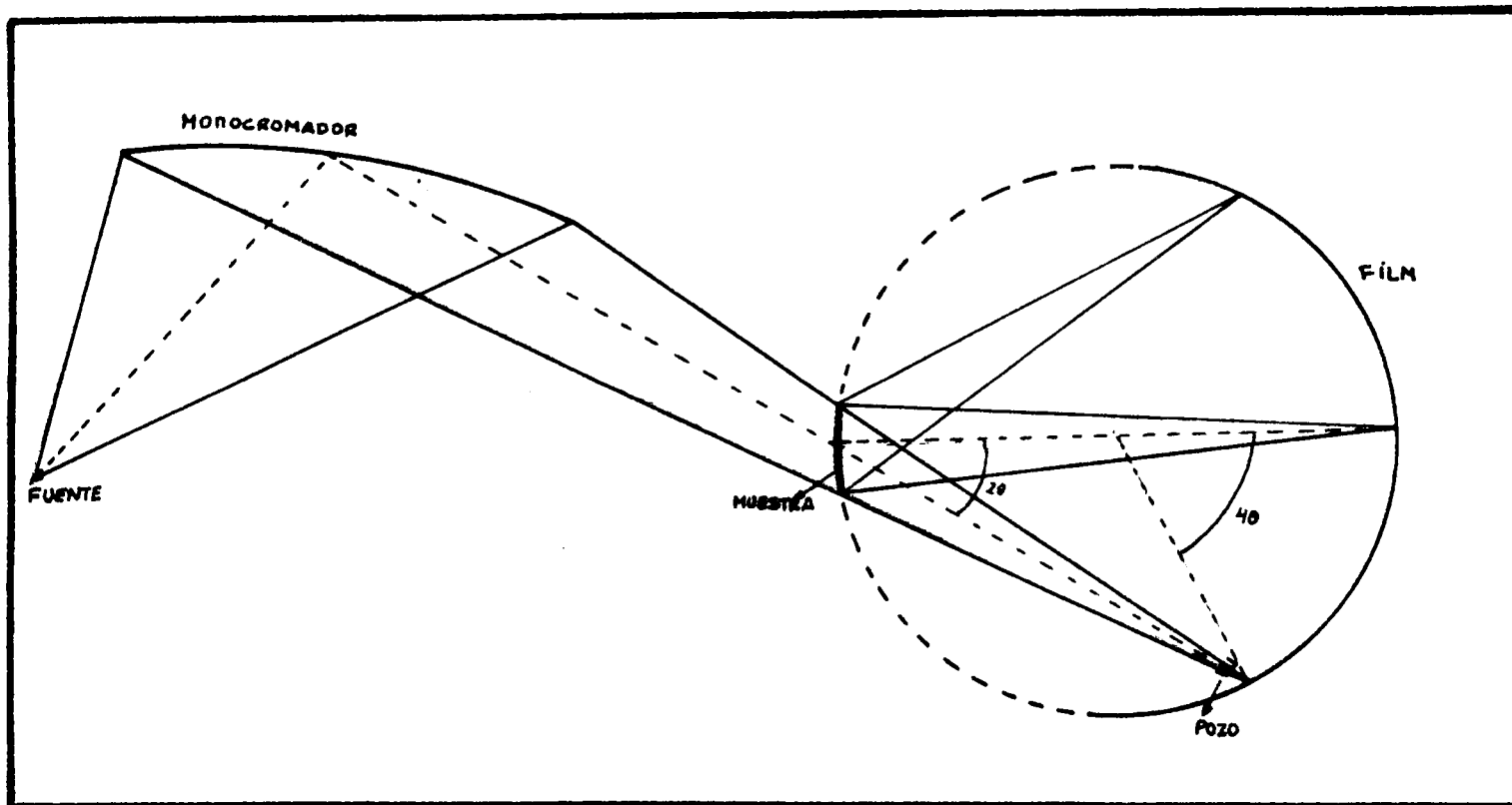


FIGURA 11.4

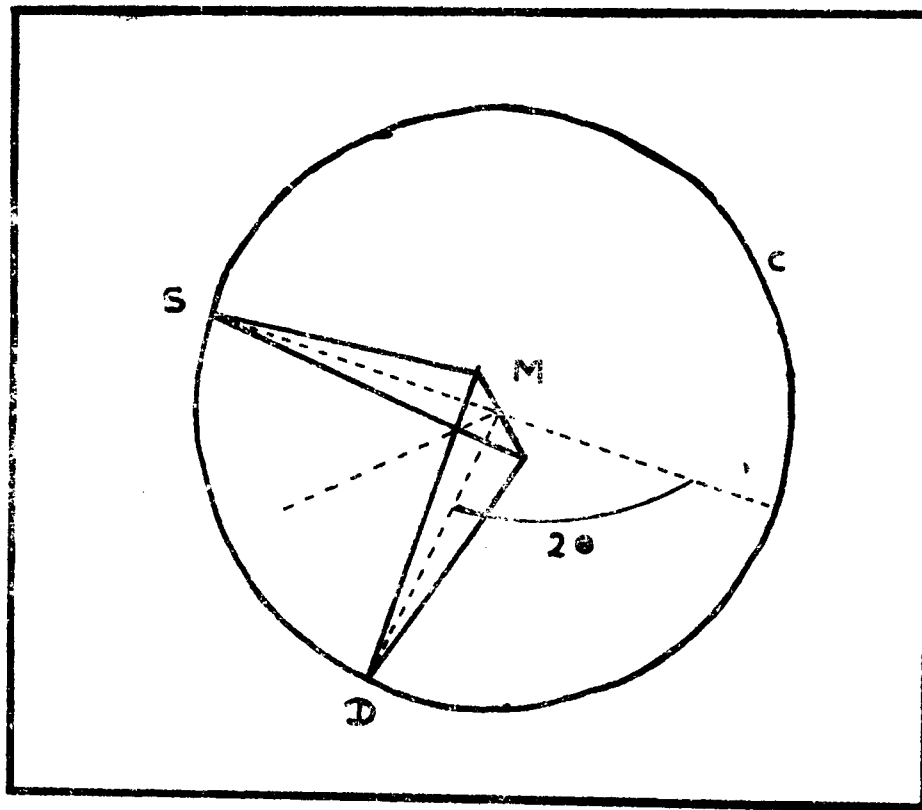


FIGURA 11.5

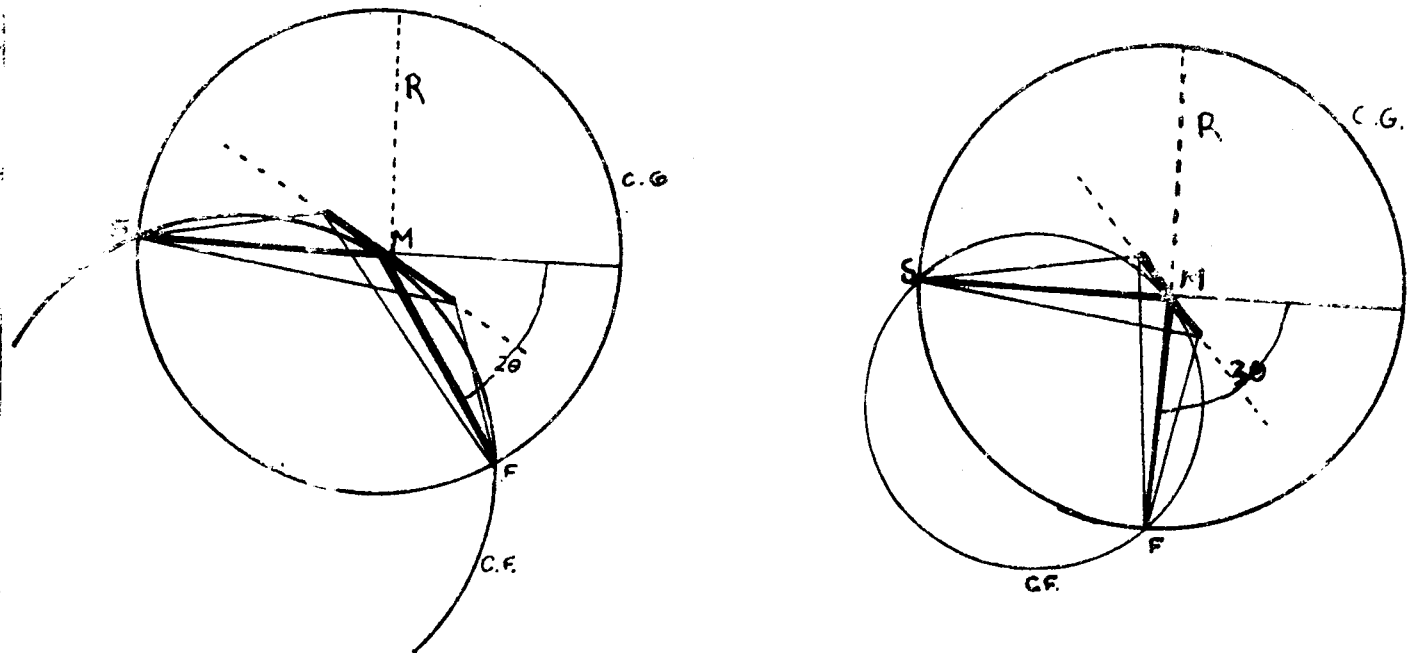


FIGURA 11.6

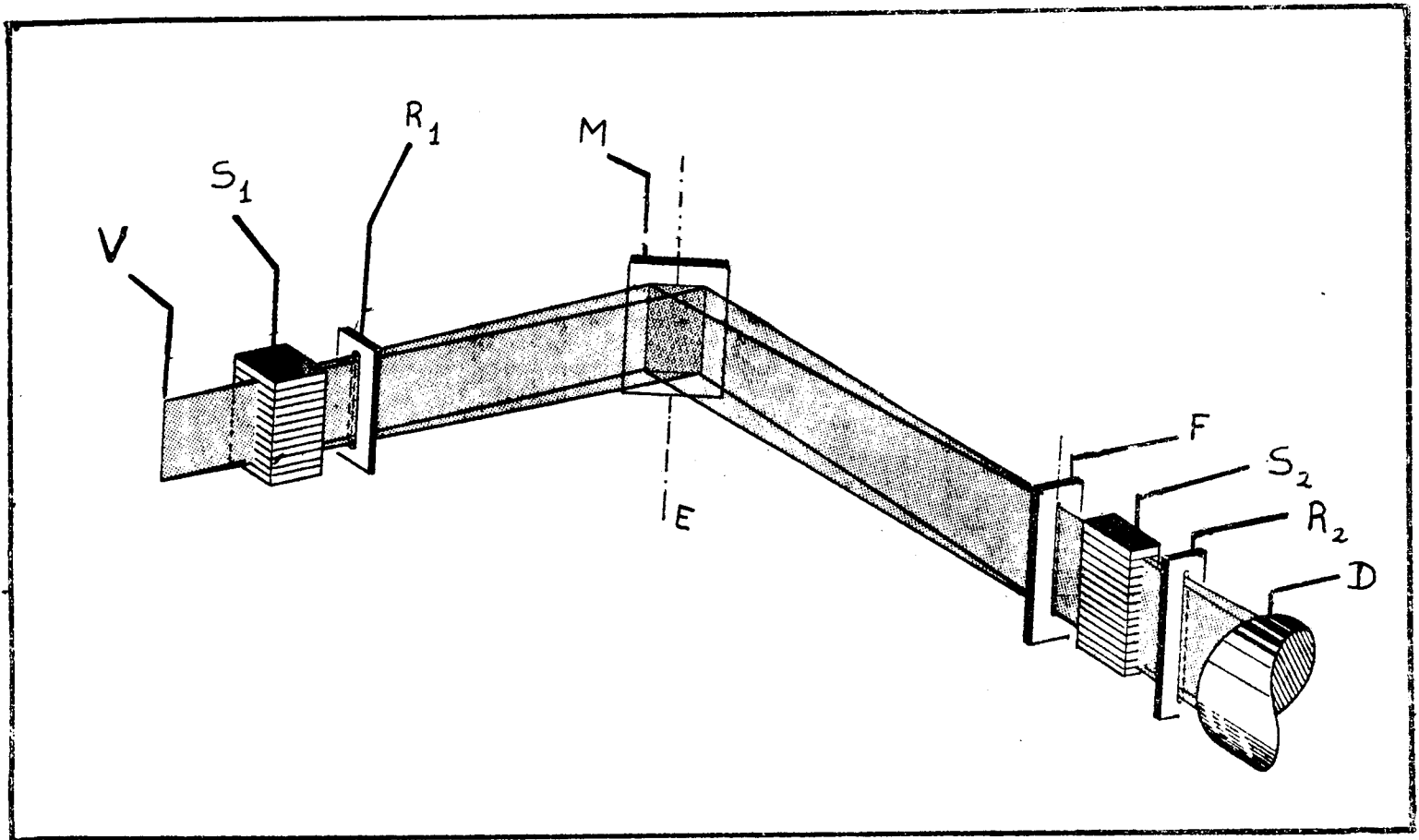
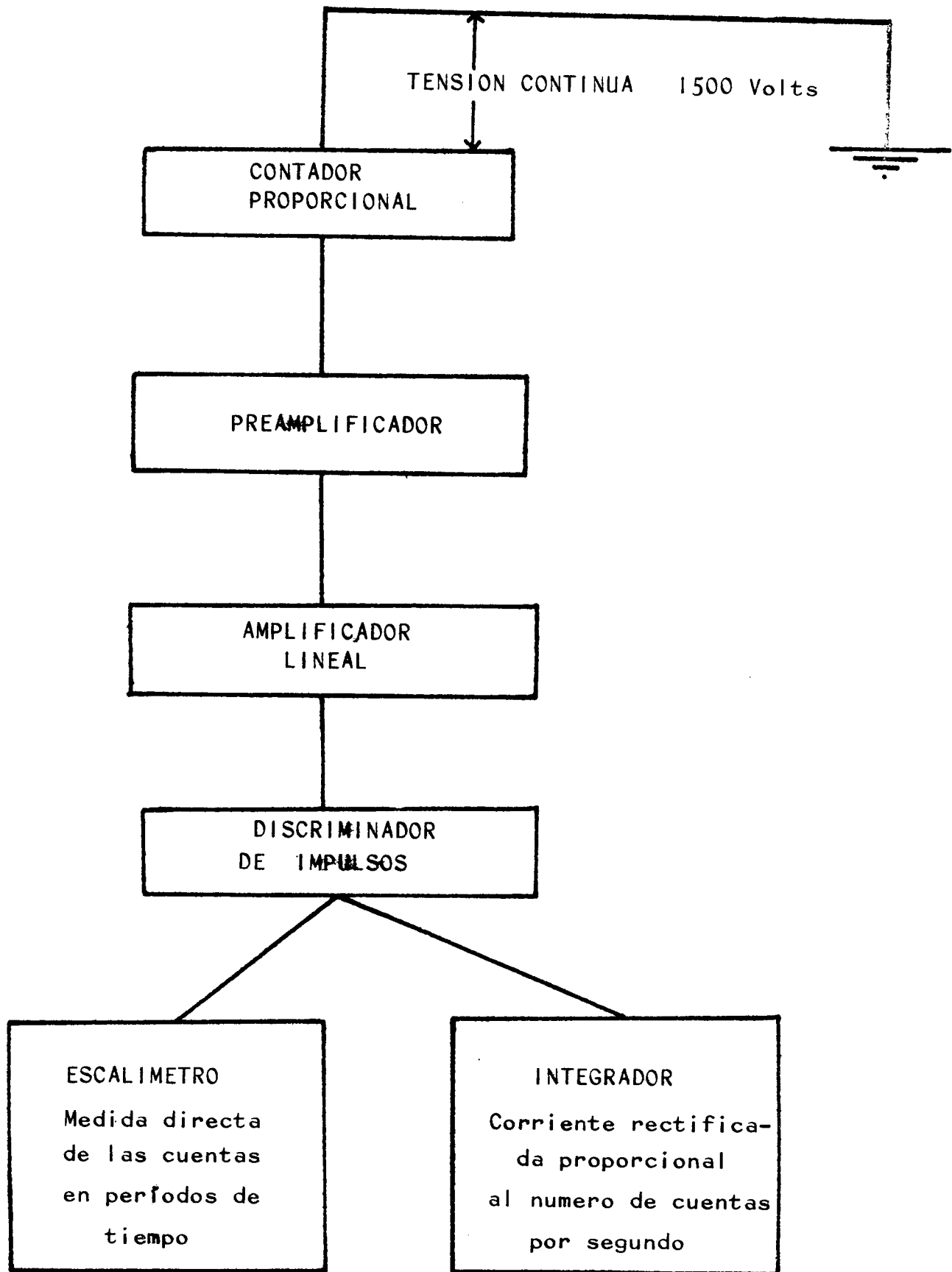


FIGURA 11.7

FIGURA 11.8

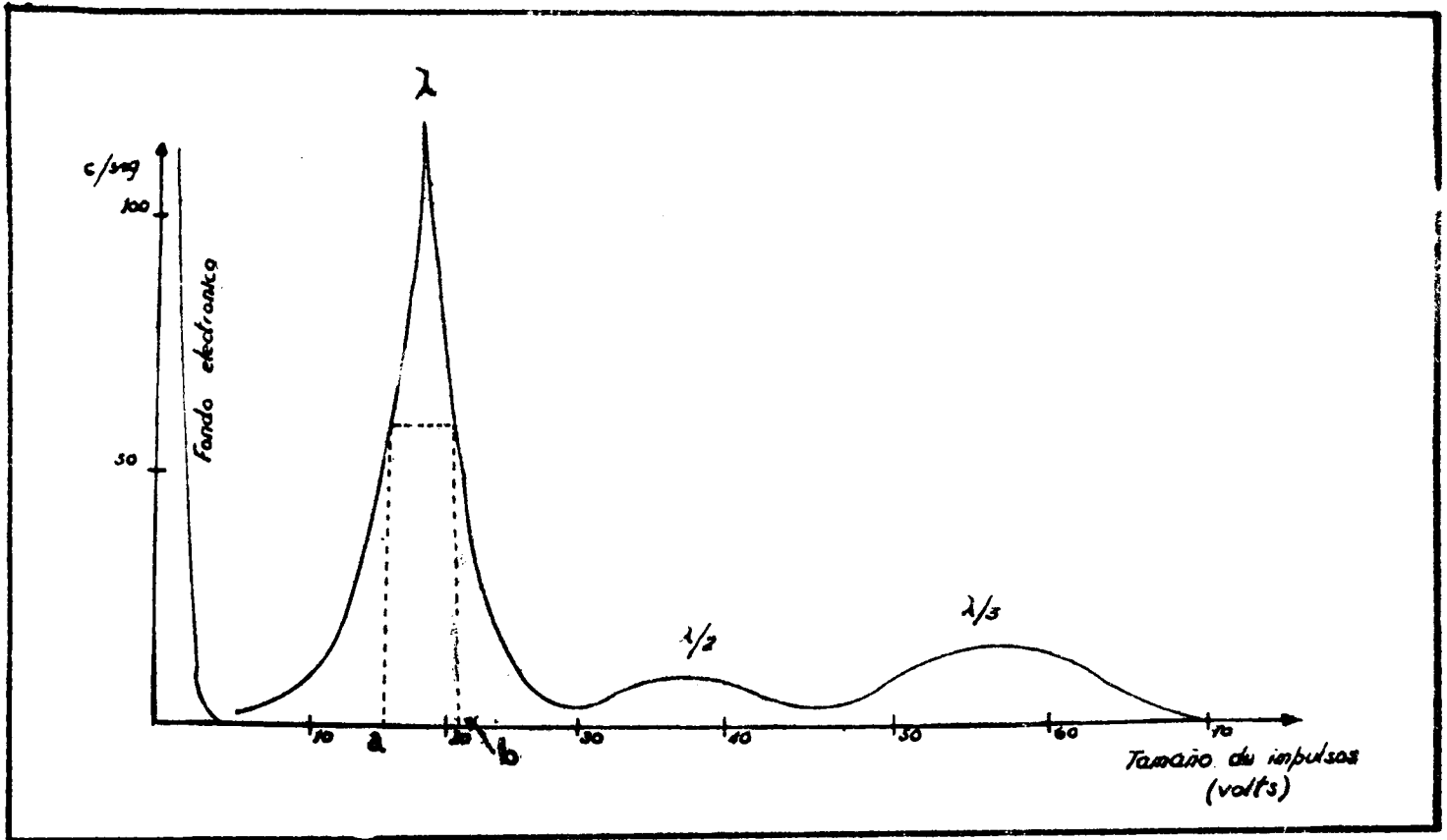


FIGURA 11.9

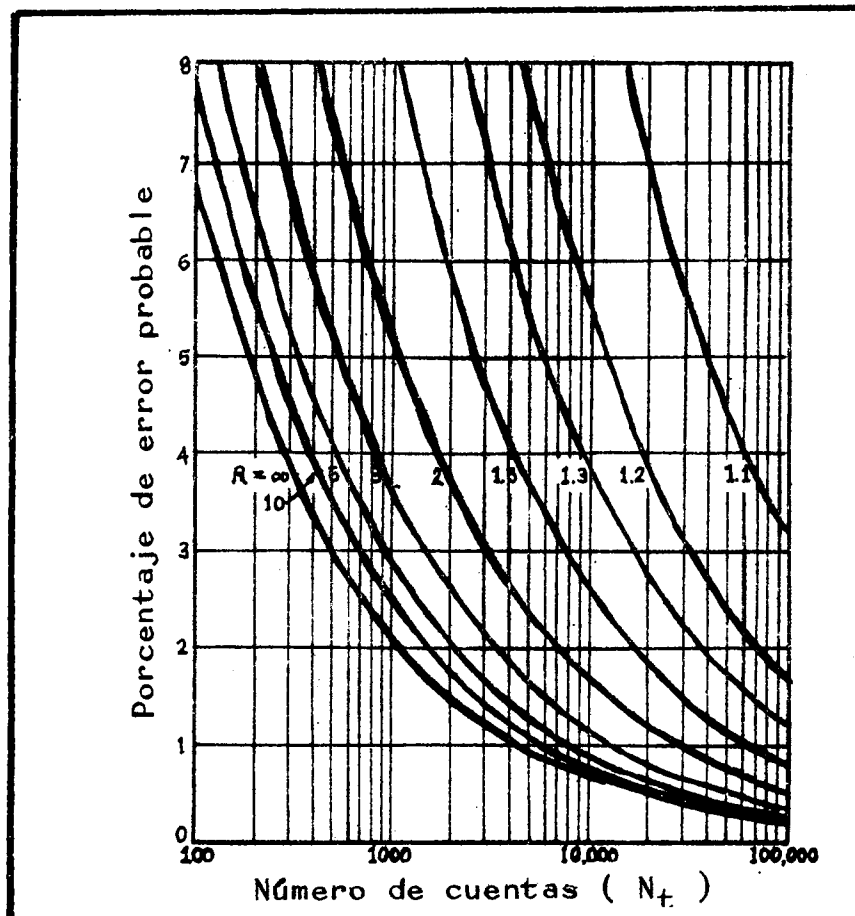


FIGURA 11.10

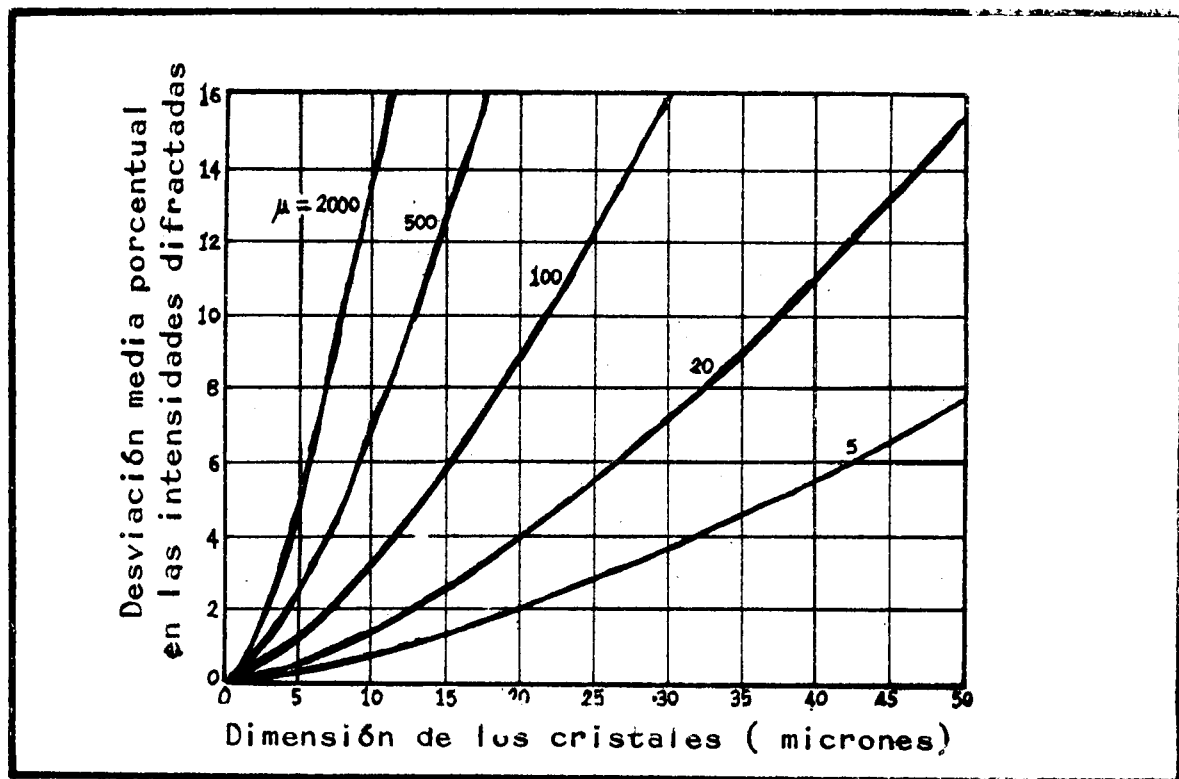


FIGURA 11.11

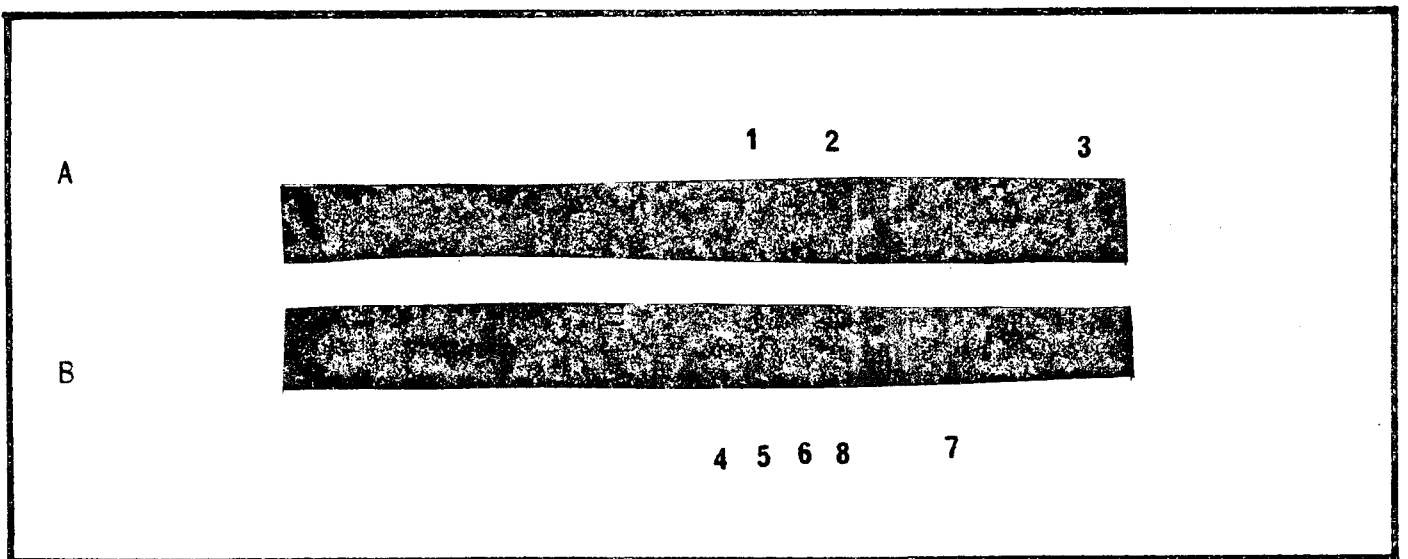


FIGURA III.1

- (1) Línea (111) de la fase α
- (2) Línea (200) de la fase α
- (3) Línea (220) de la fase α
- (4) Línea (0002) de la fase β
- (5) Línea ($10\bar{1}0$) de la fase β
- (6) Línea ($10\bar{1}1$) de la fase β
- (7) Línea ($10\bar{1}2$) de la fase β
- (8) Línea de la fase metaestable

34 %

30 %

0°

30°

60°

120°

180°

240°

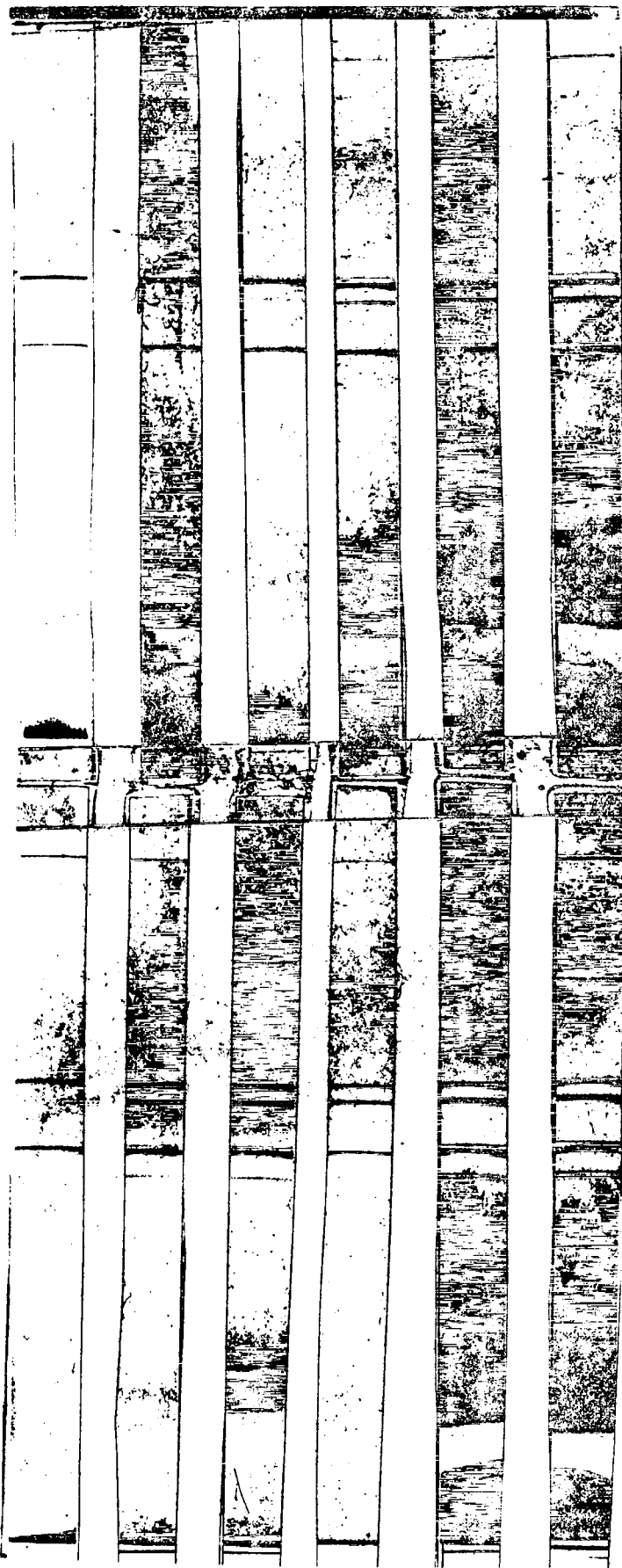


FIGURA 111.2

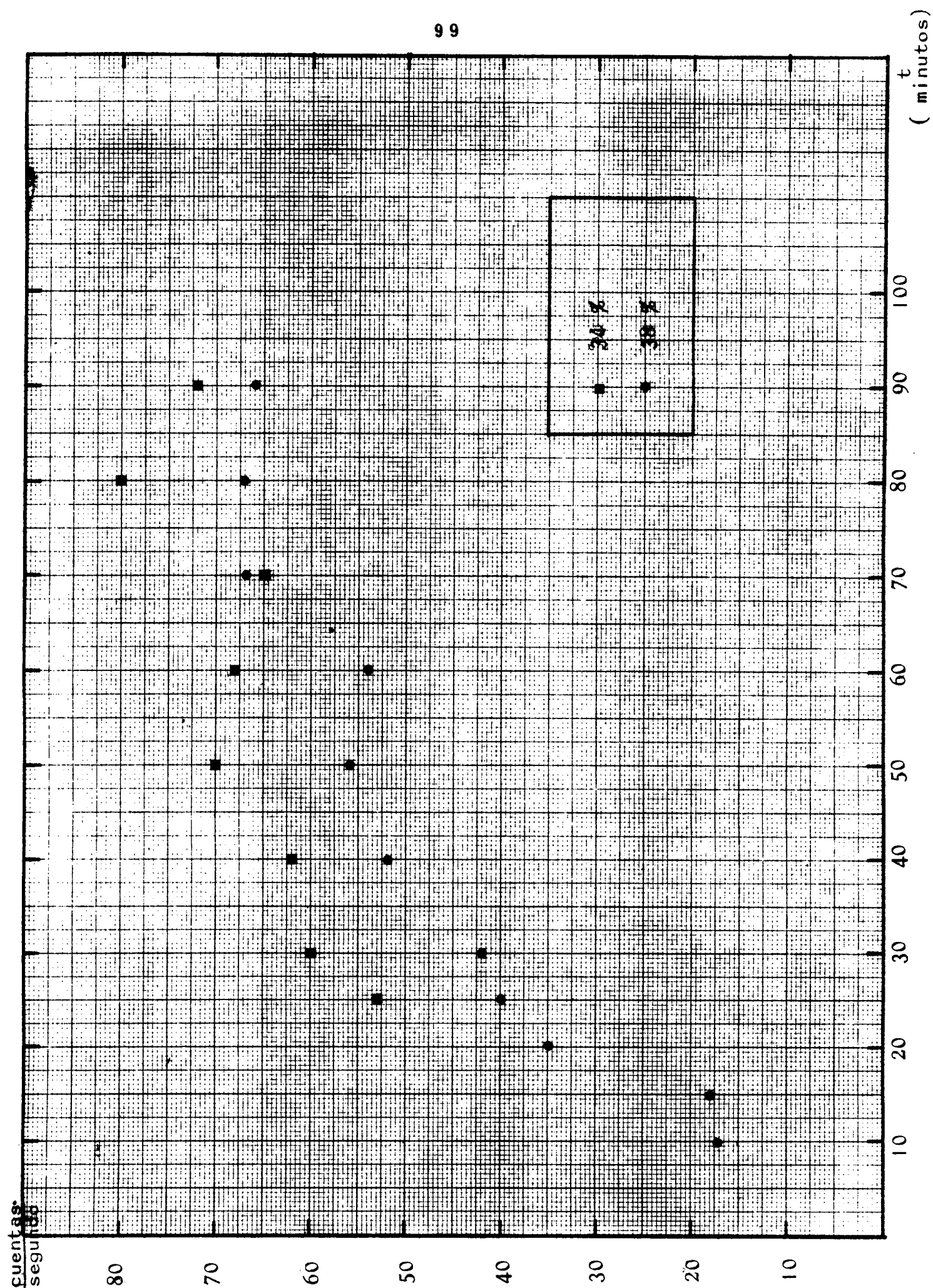


FIGURA III - 3

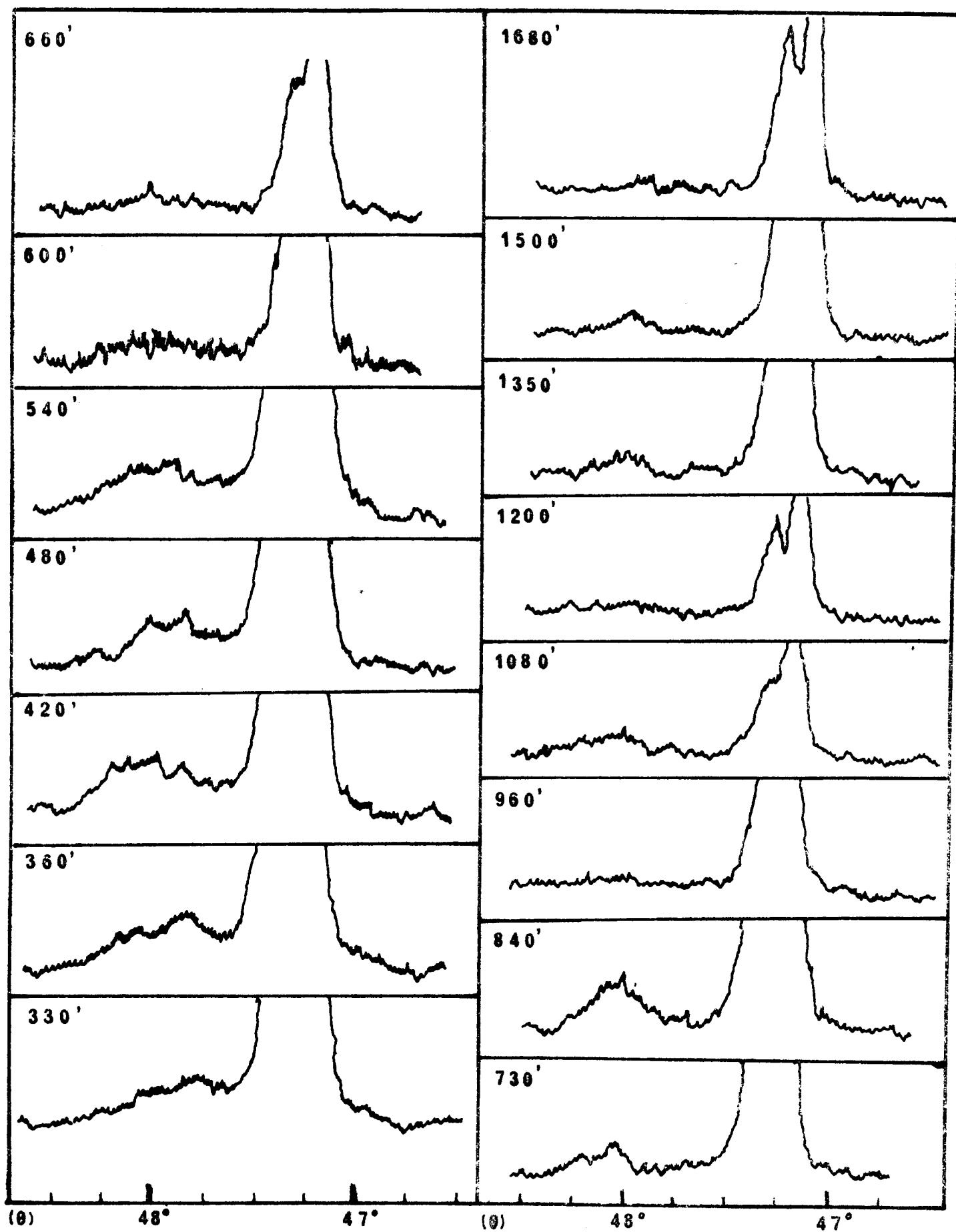


FIGURA III.4

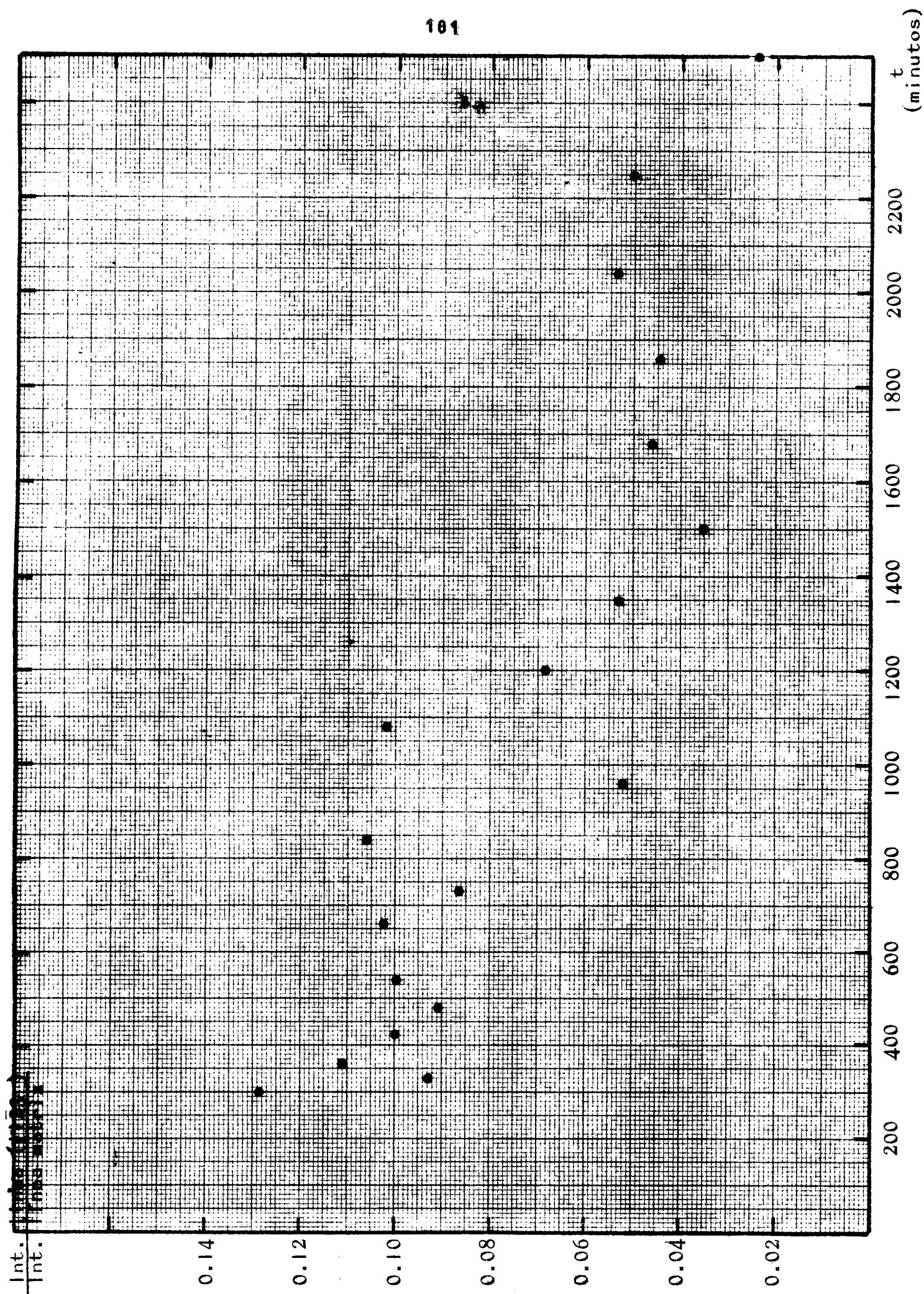


FIGURA 111.5

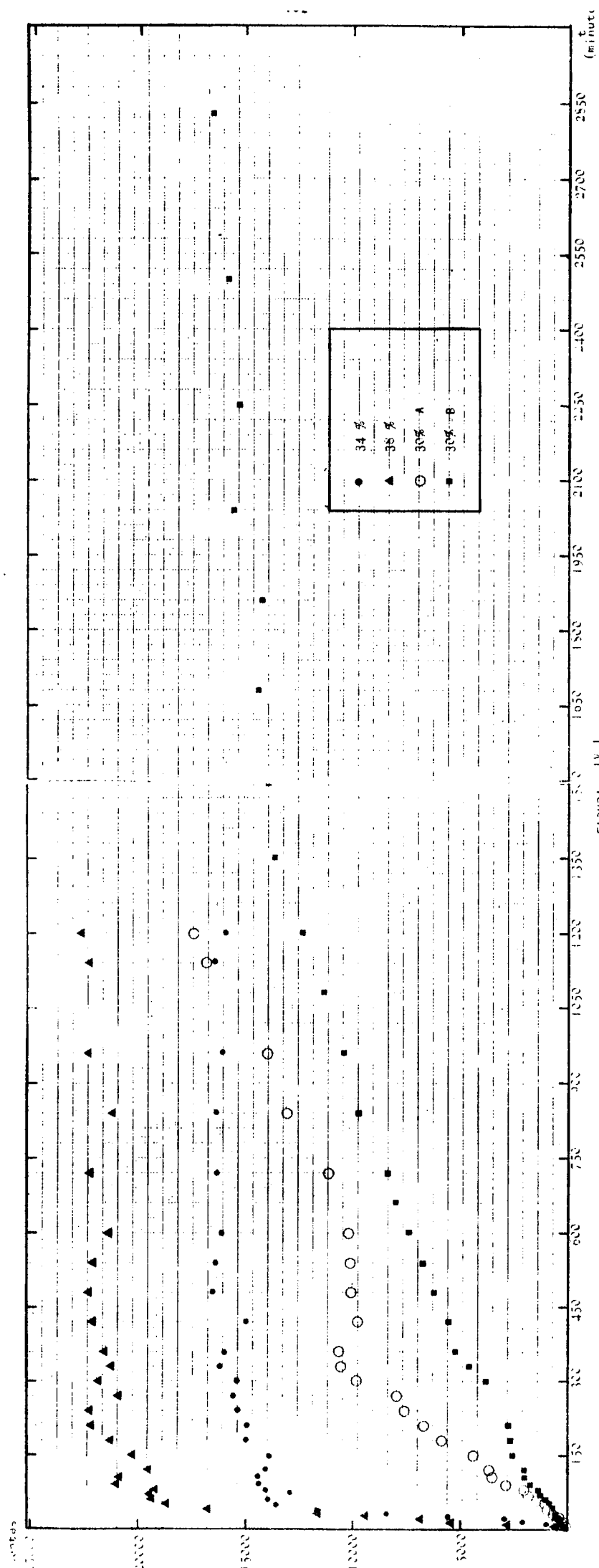


FIGURA IV.1

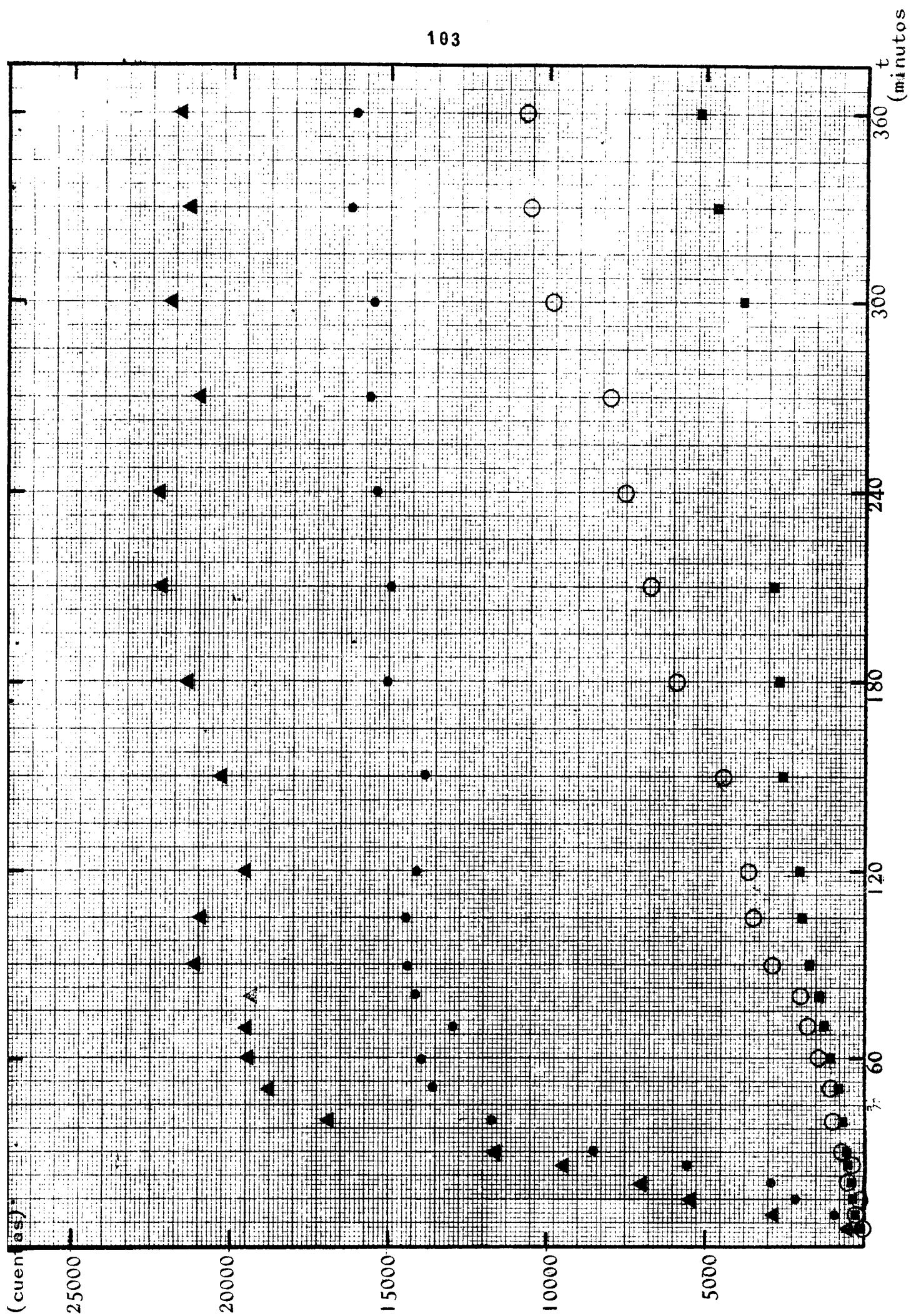


FIGURA IV.2

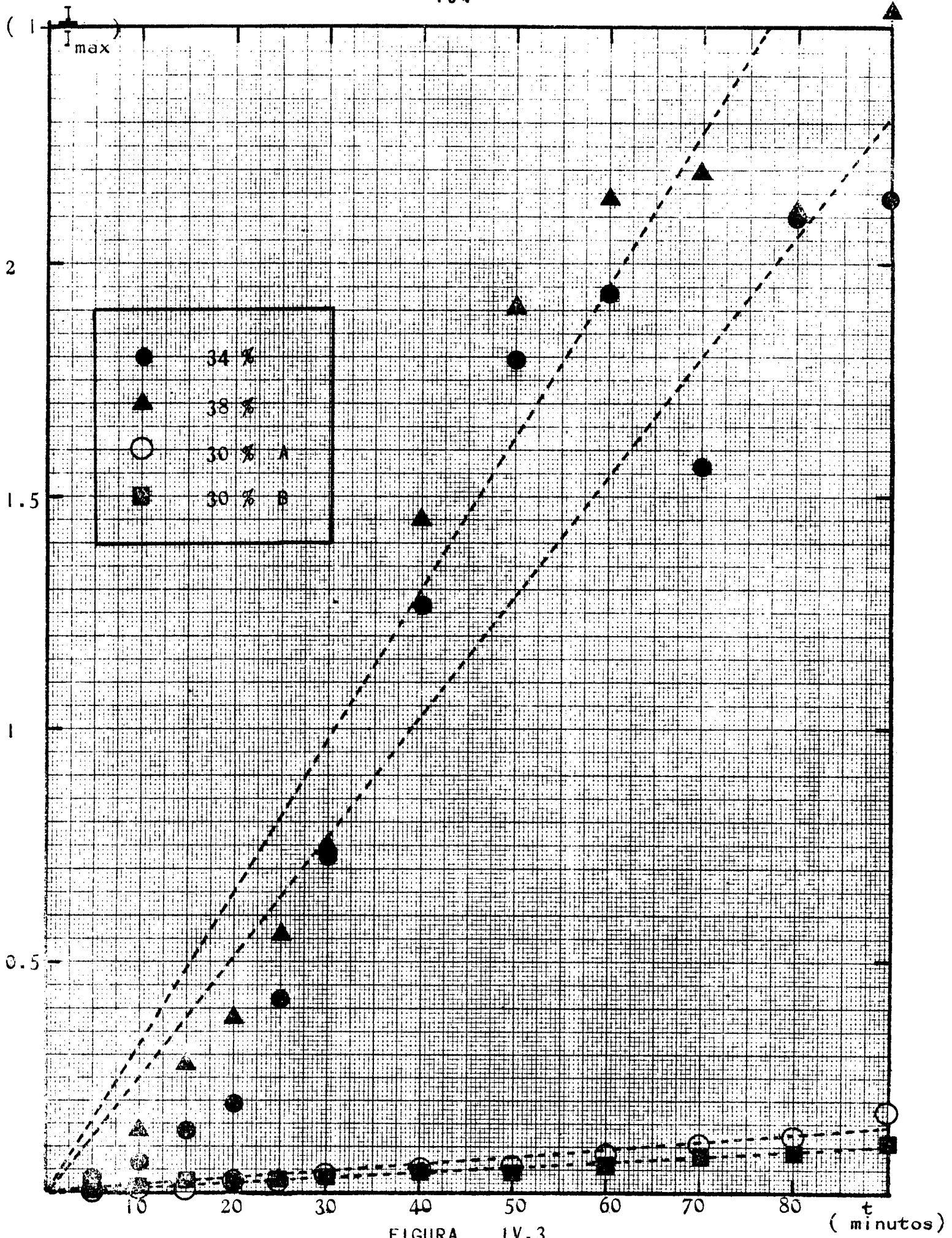


FIGURA IV.3

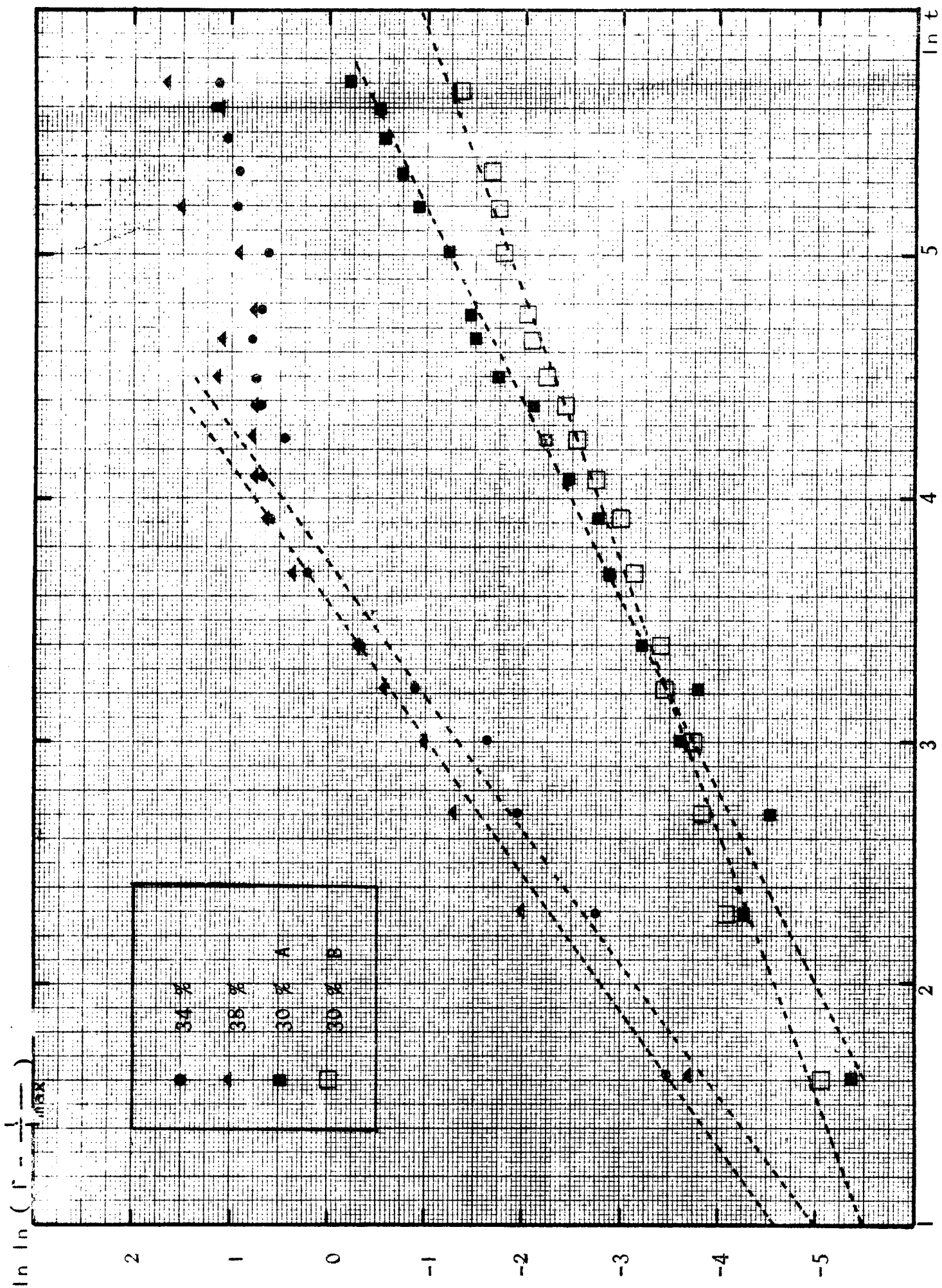
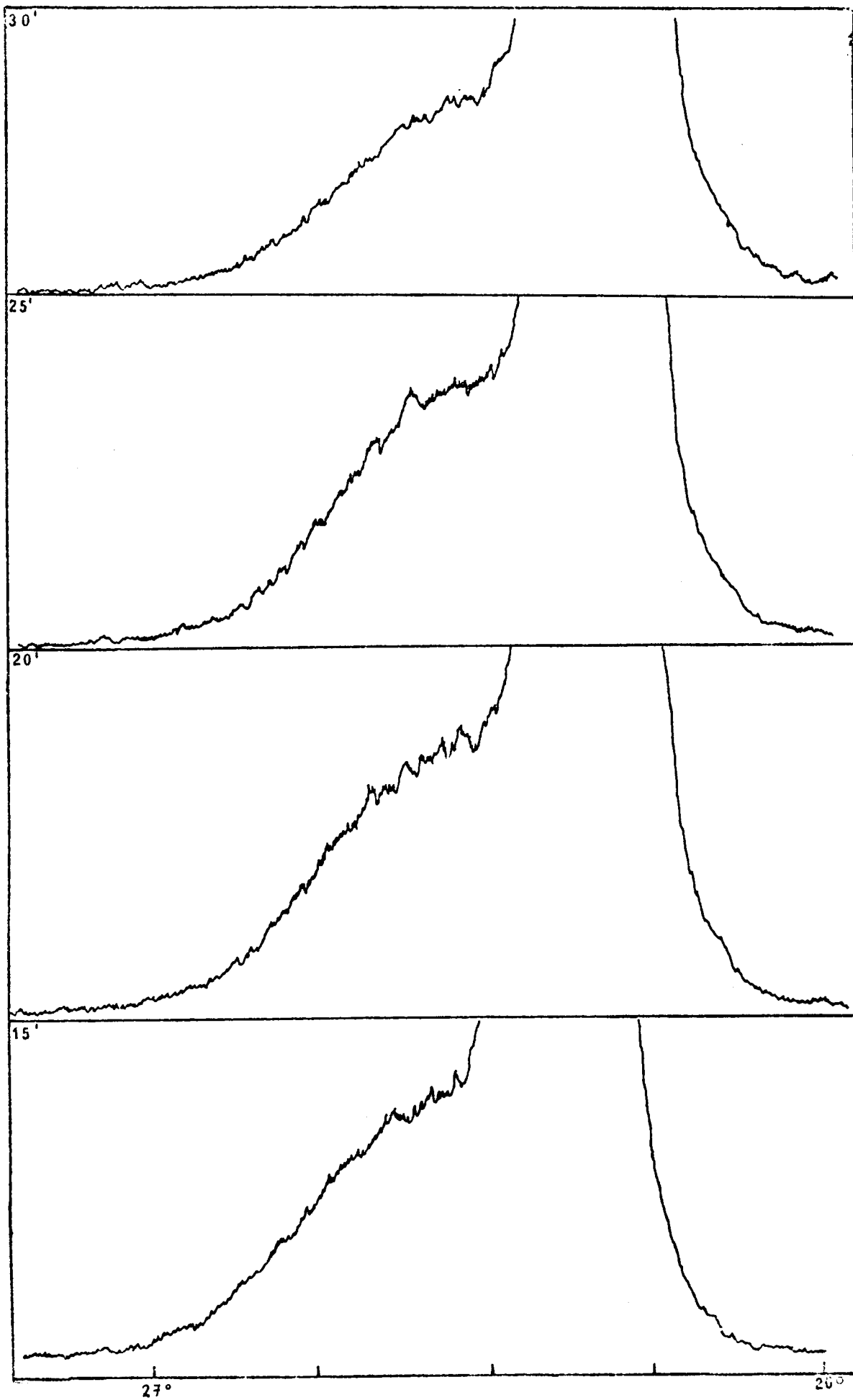


FIGURA IV.4

FIGURA V.1 (a)

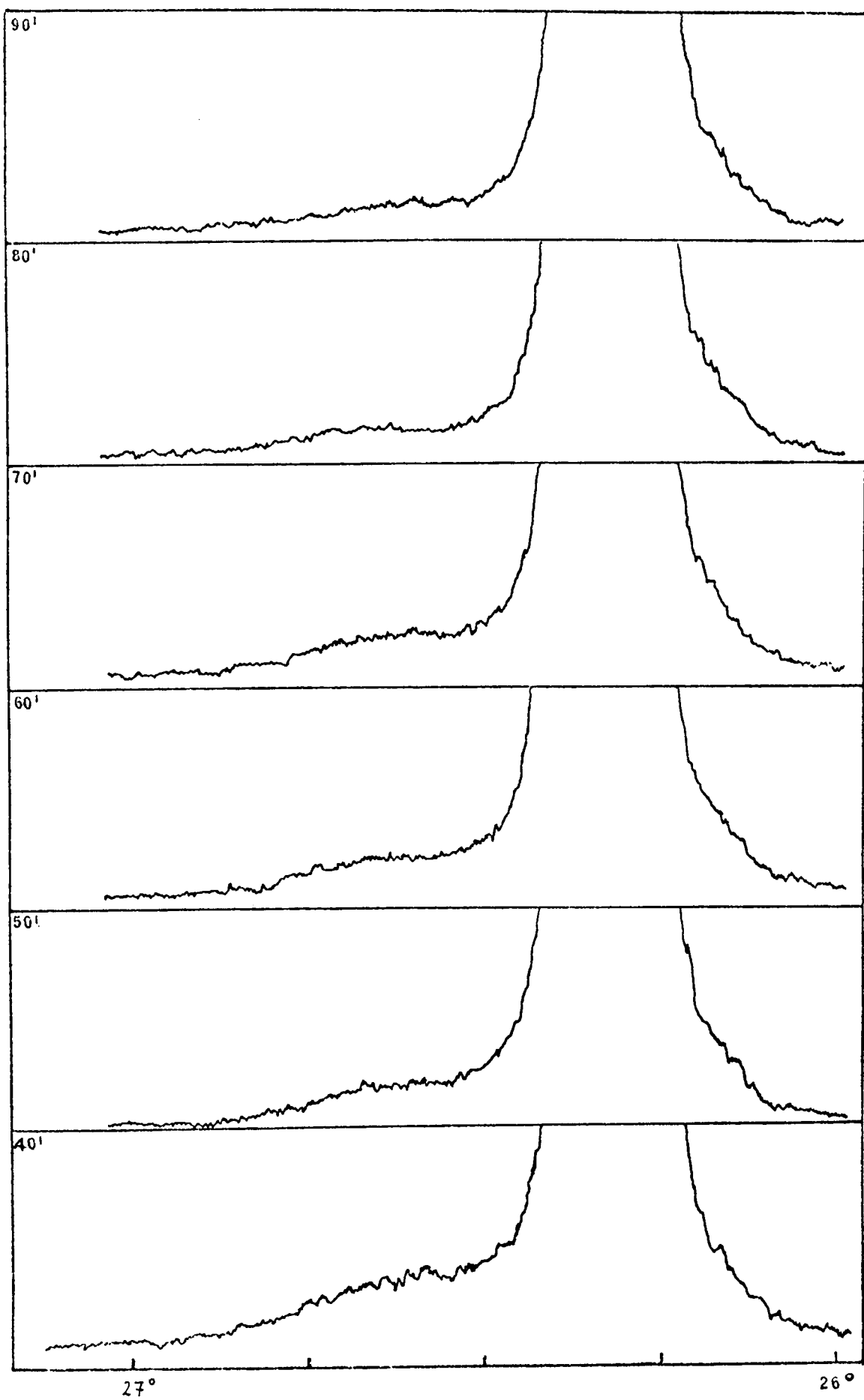
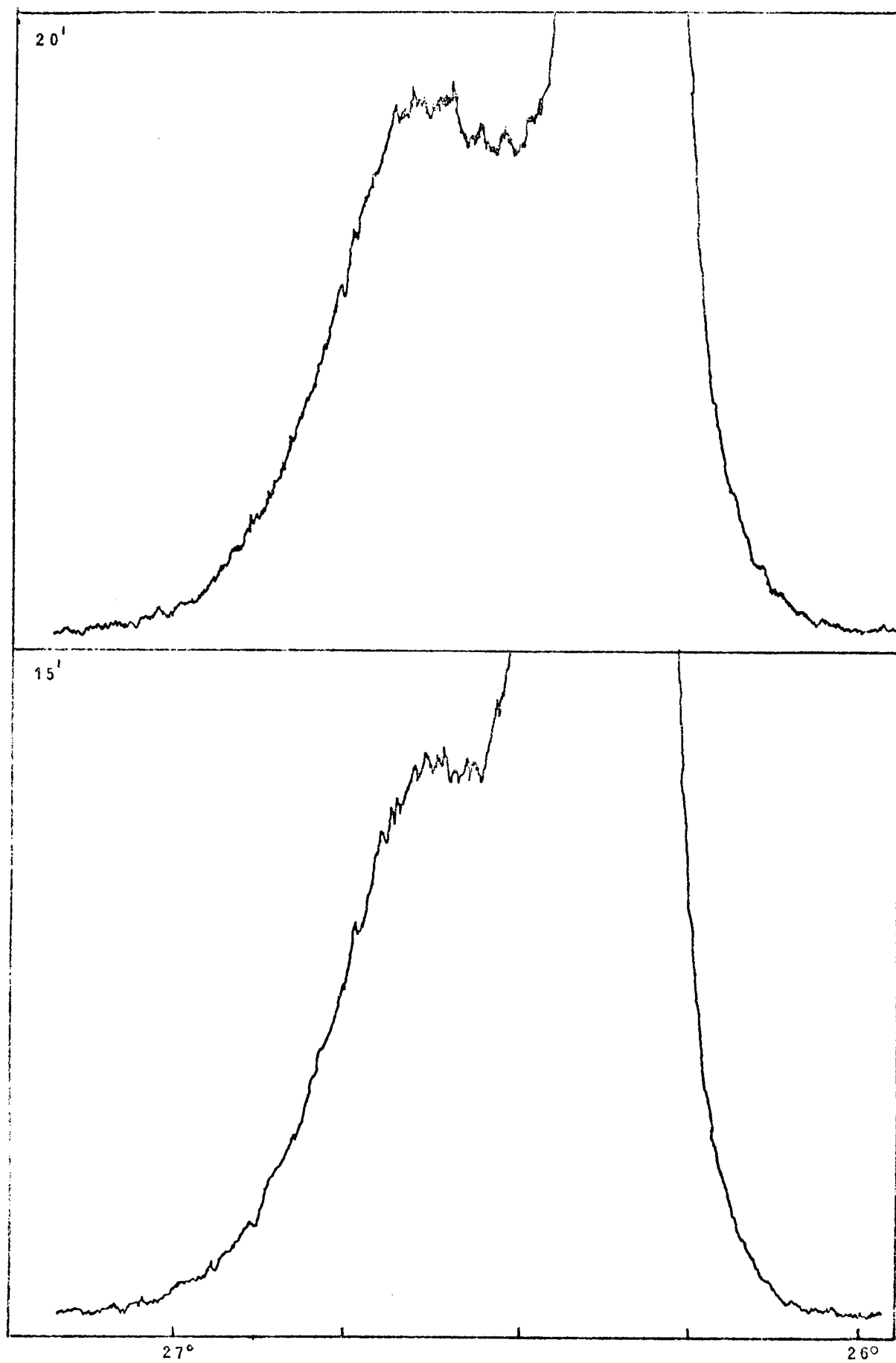
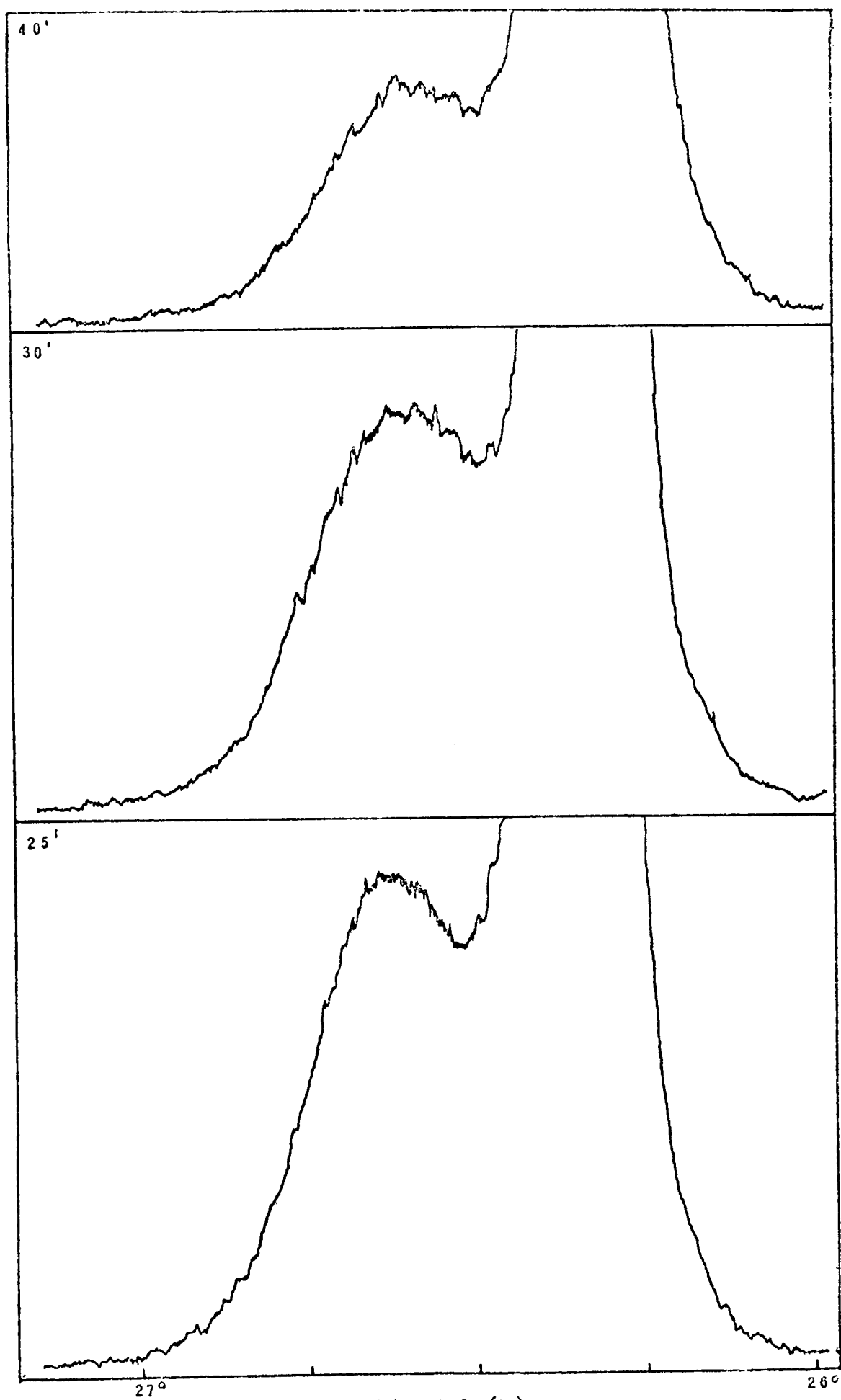


FIGURA V.1 (b)

FIGURA V.2 (a)

FIGURA V.2 (b)

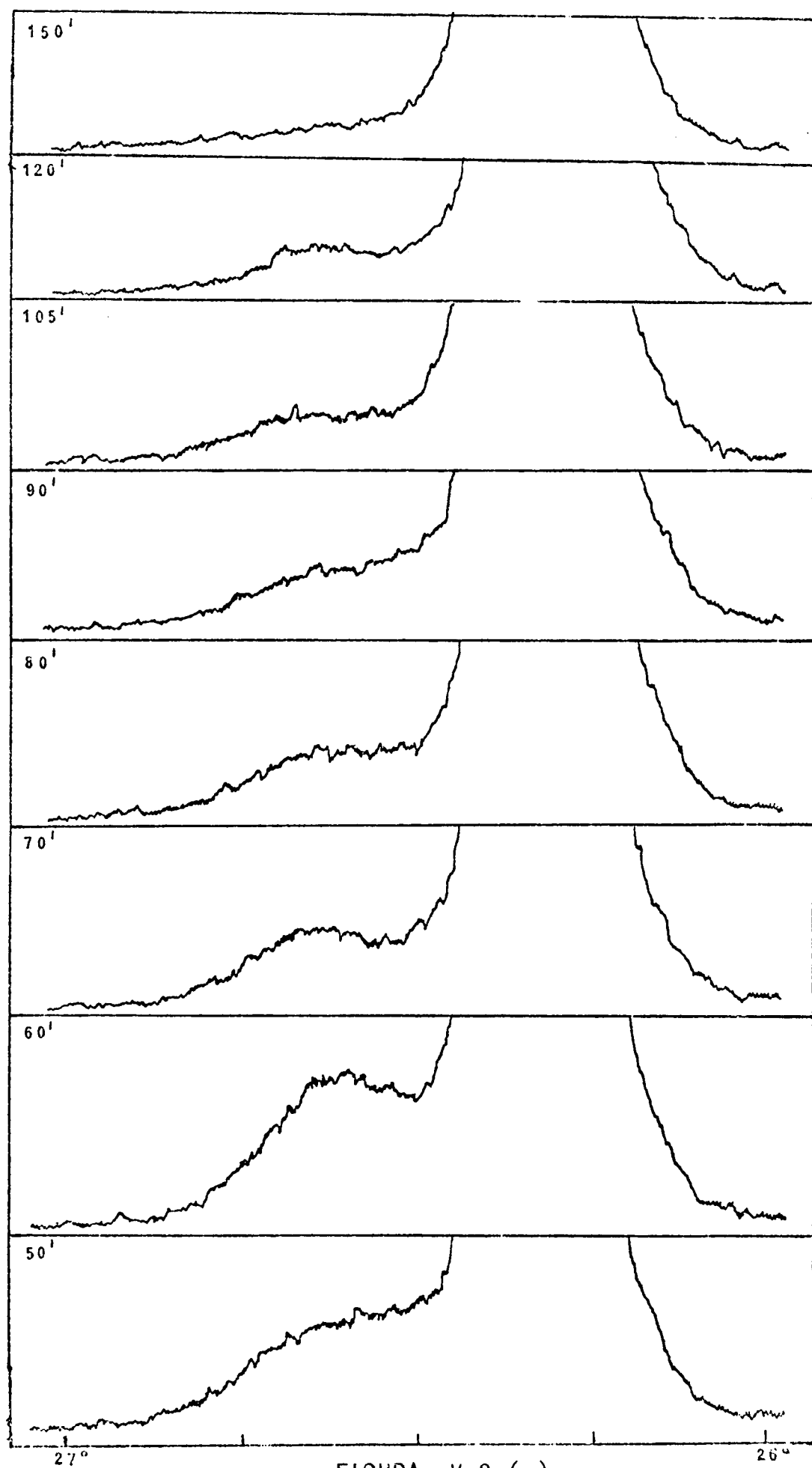
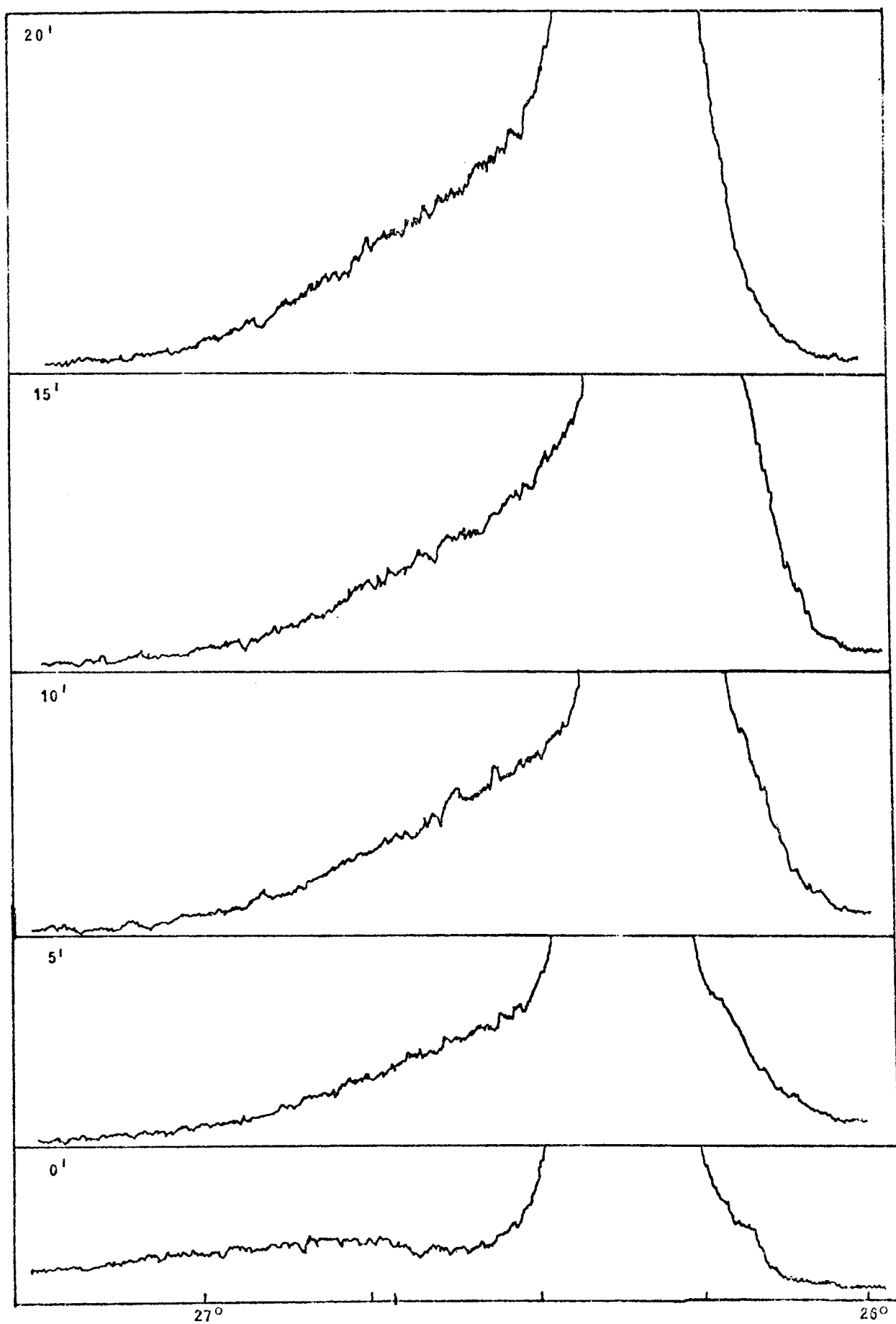


FIGURA V.2 (c)

FIGURA V.III (a)

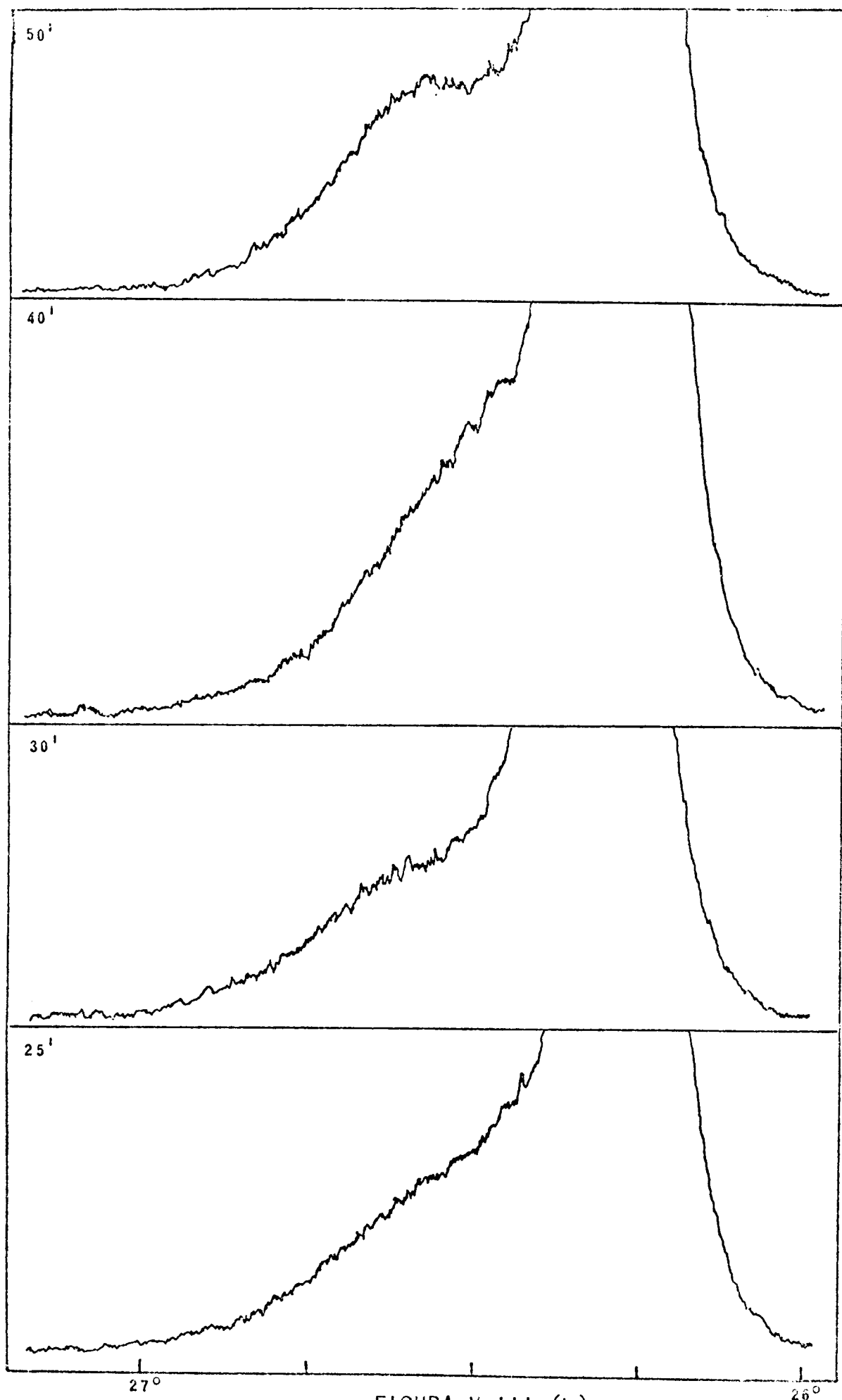
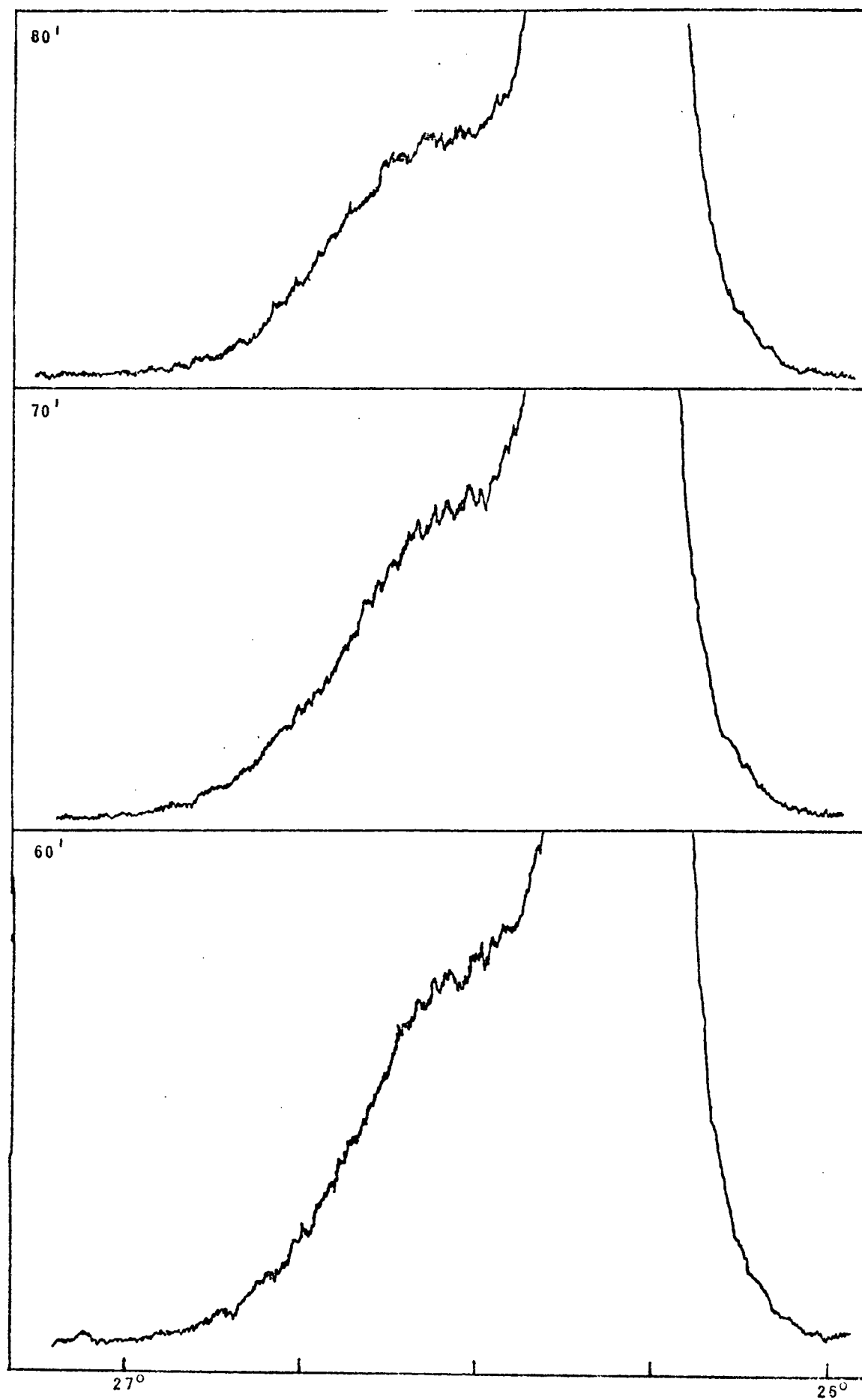
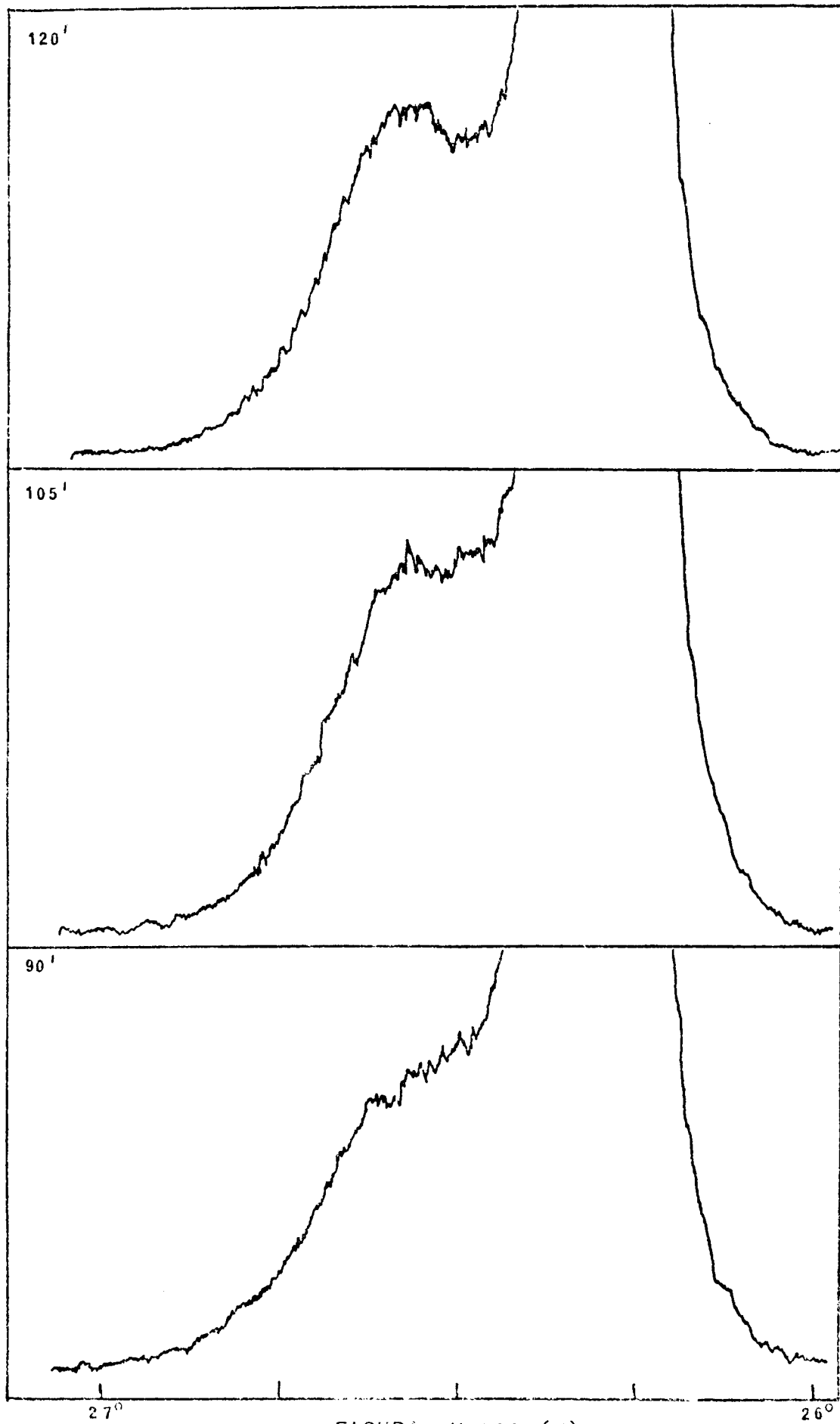
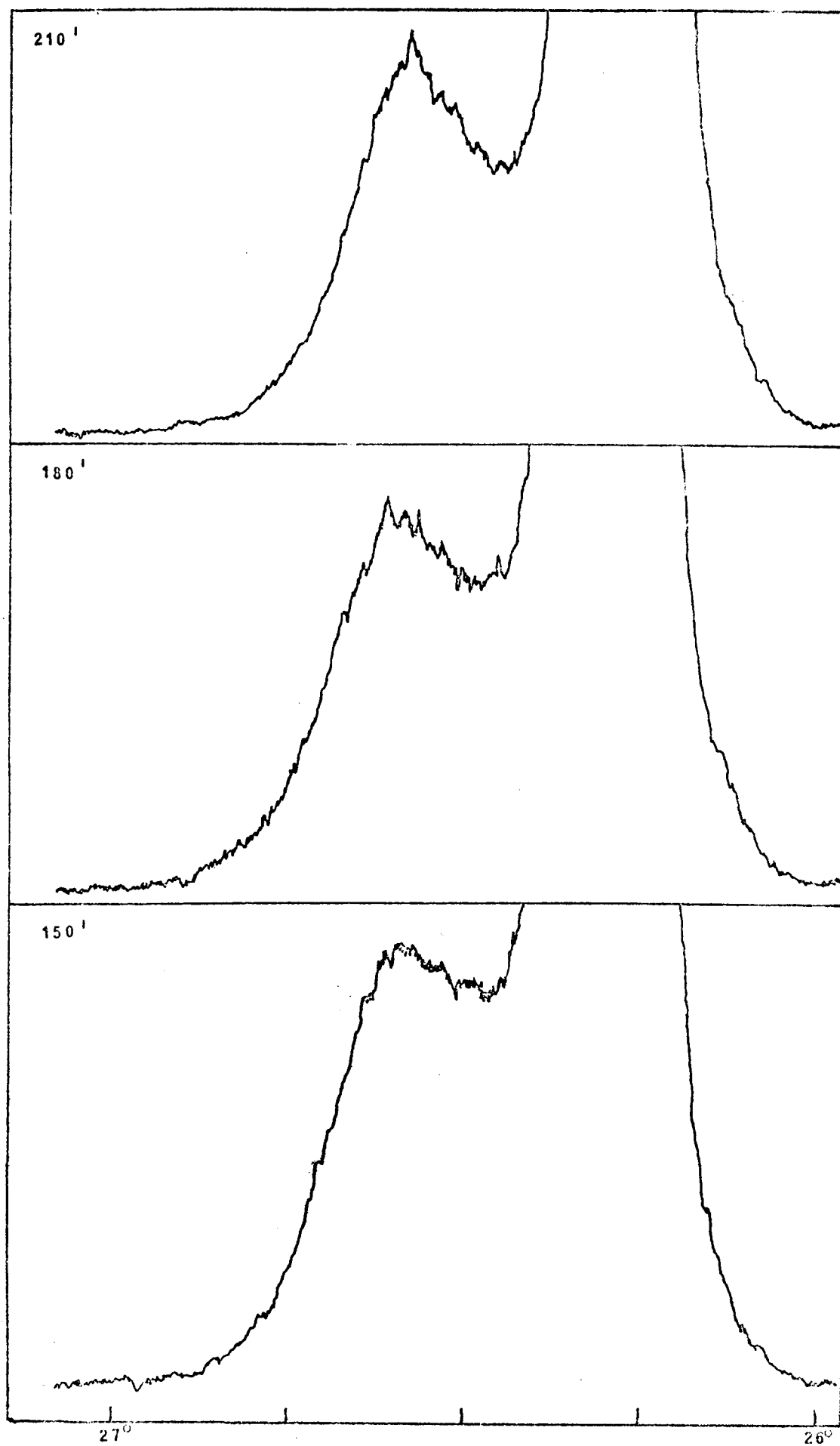
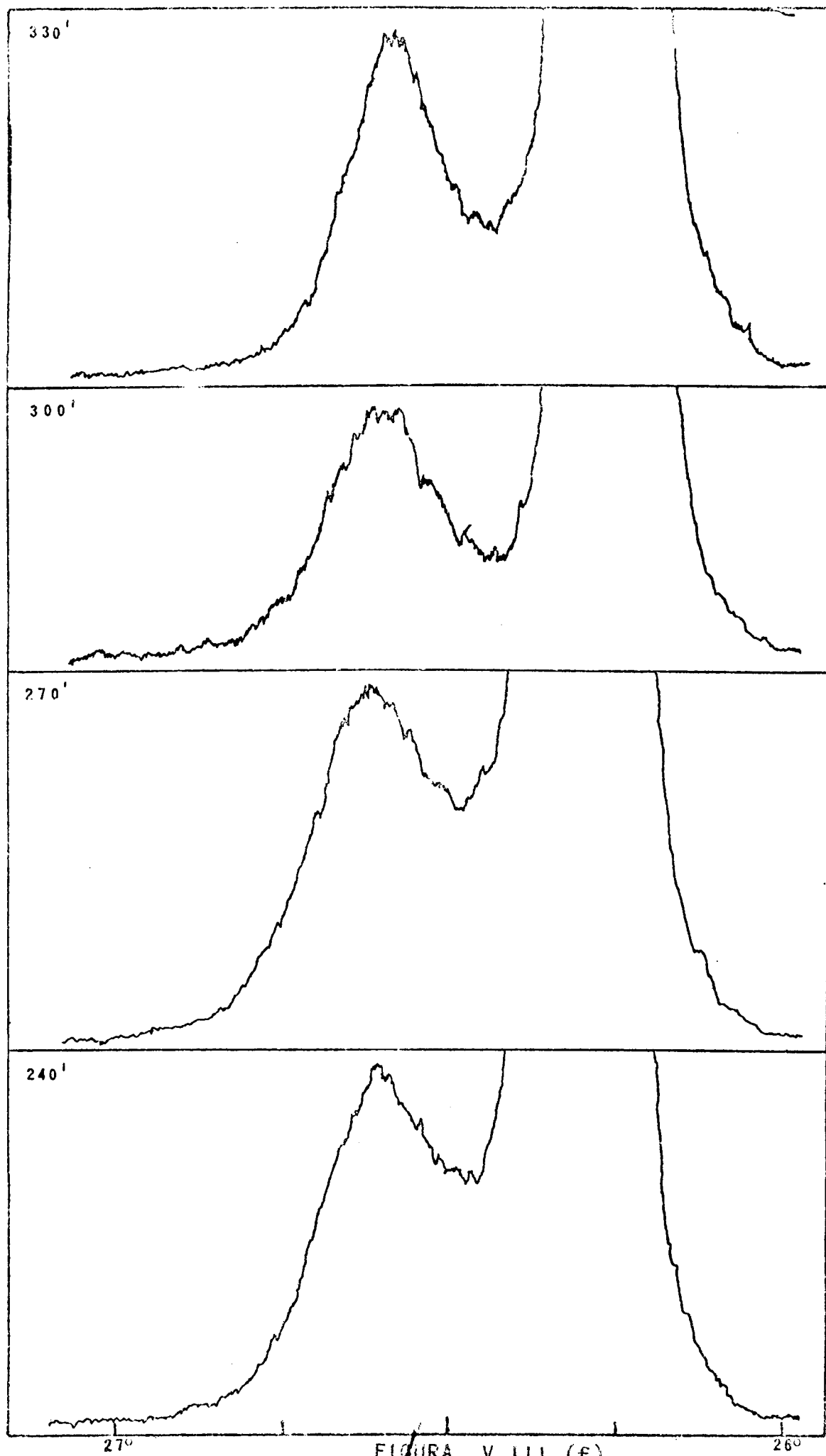


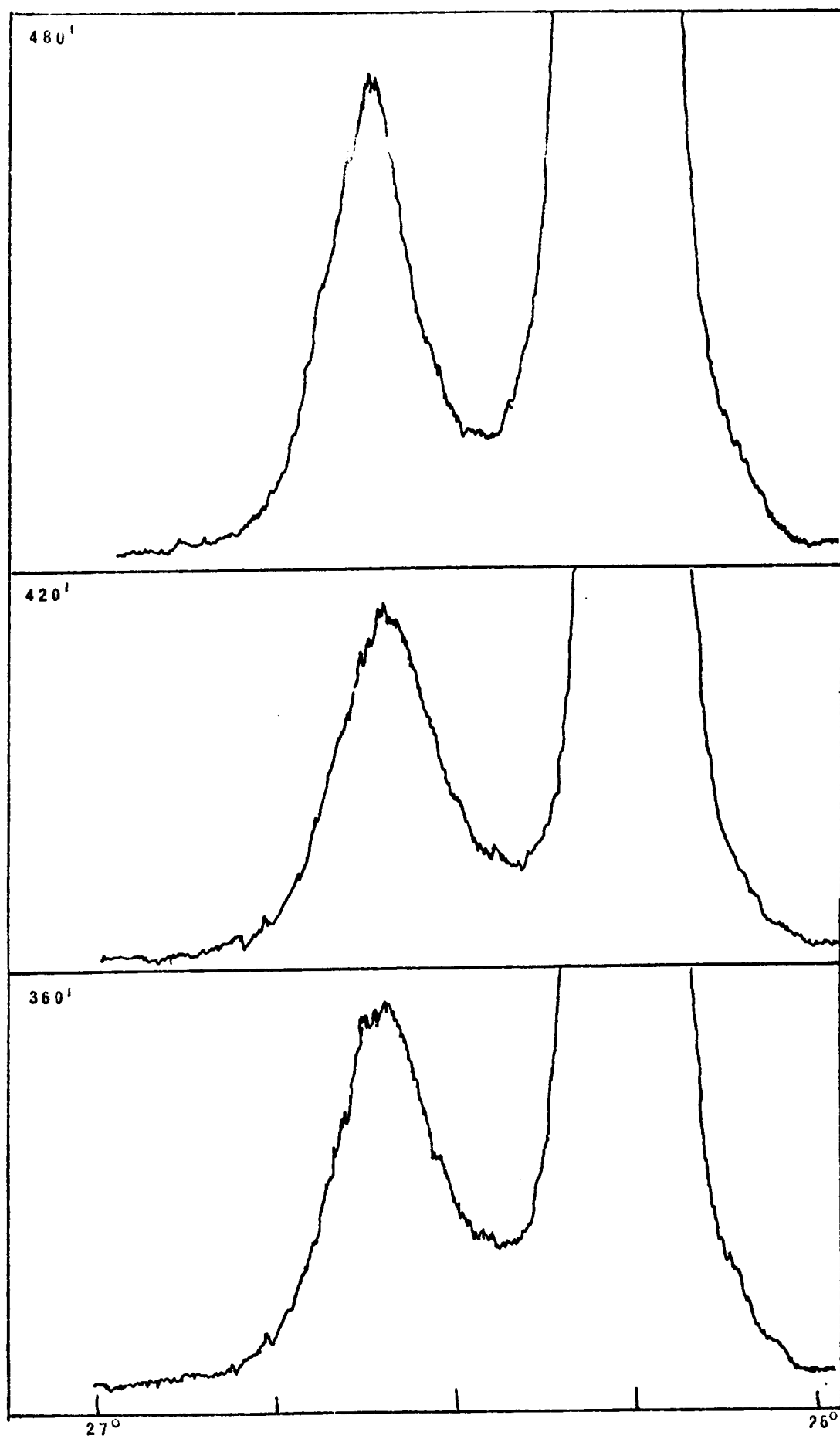
FIGURA V.III (b)

FIGURA V.III (c)

FIGURA V.III (d)

FIGURA V.III (e)



FIGURA V.III (g)

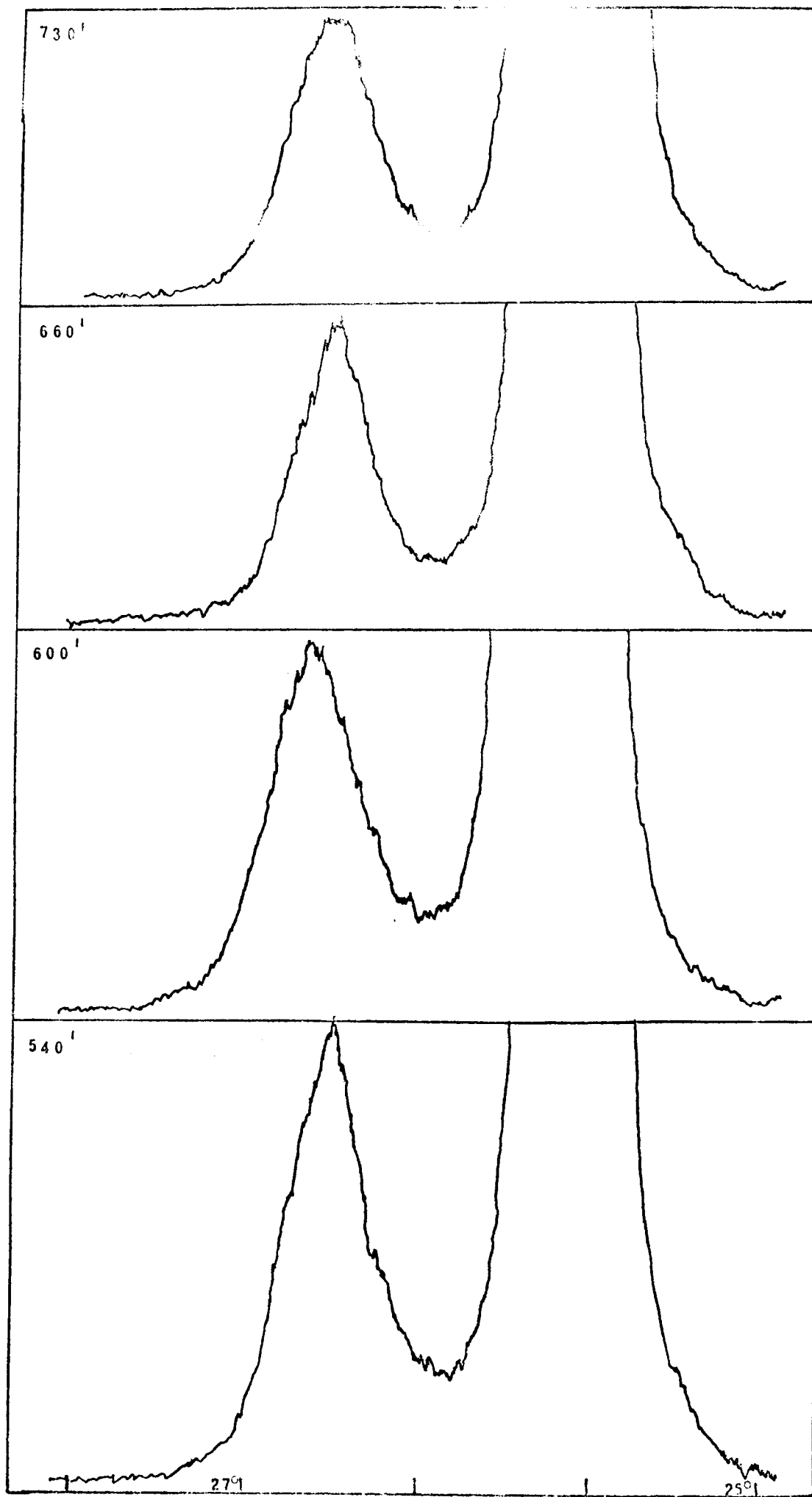


FIGURA V.III (h)

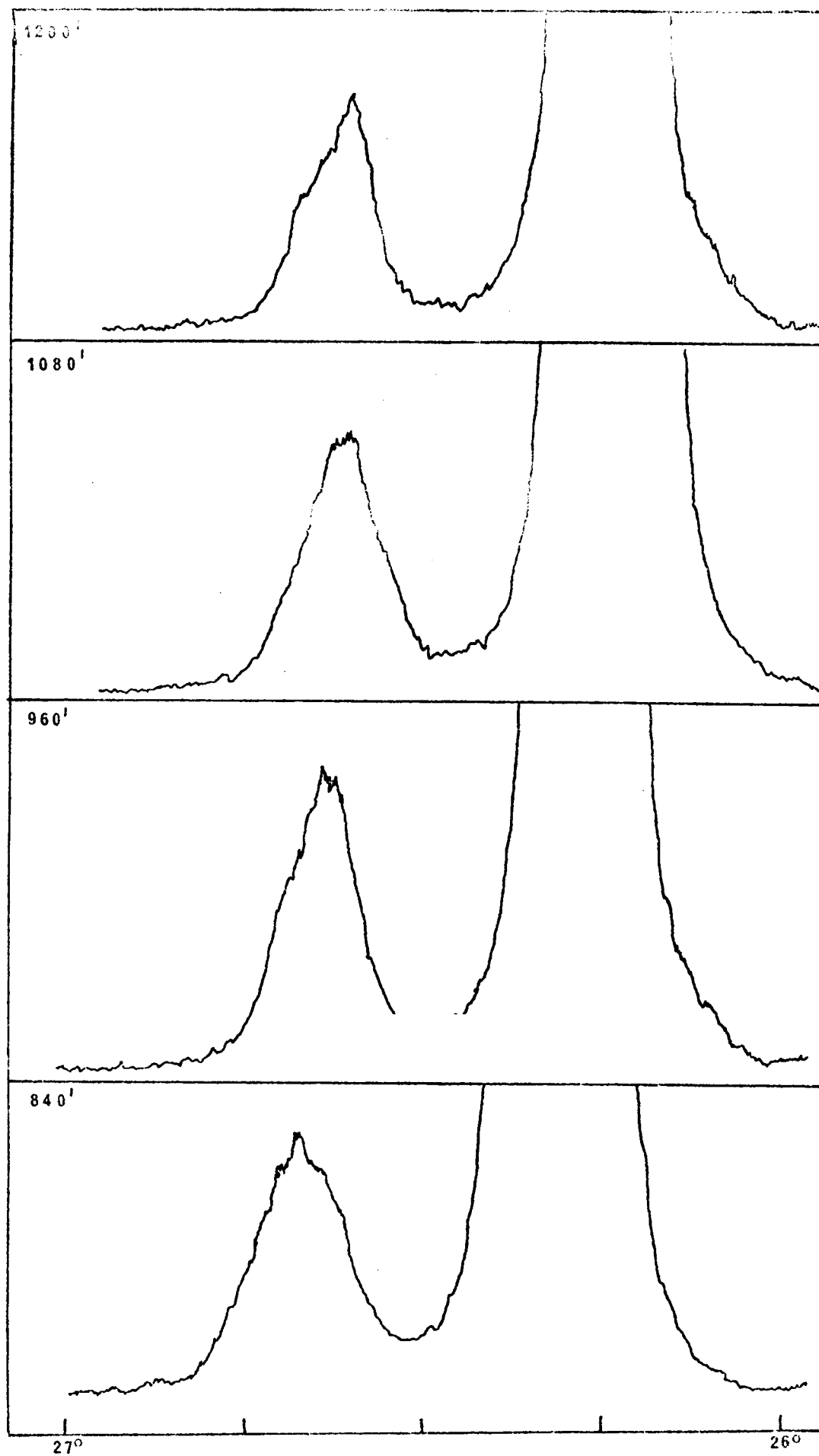


FIGURA V.III (i)

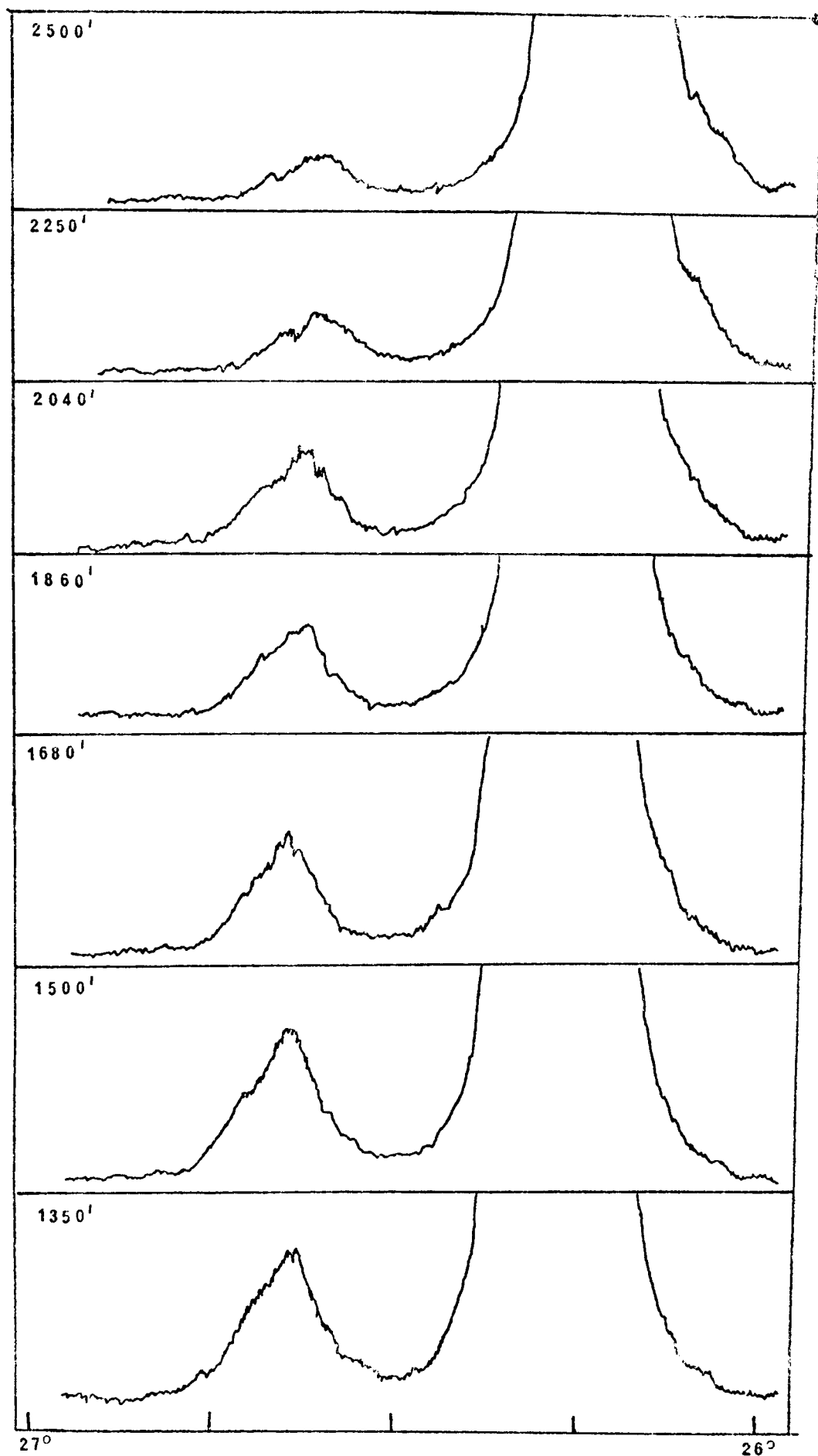


FIGURA V.III (j)

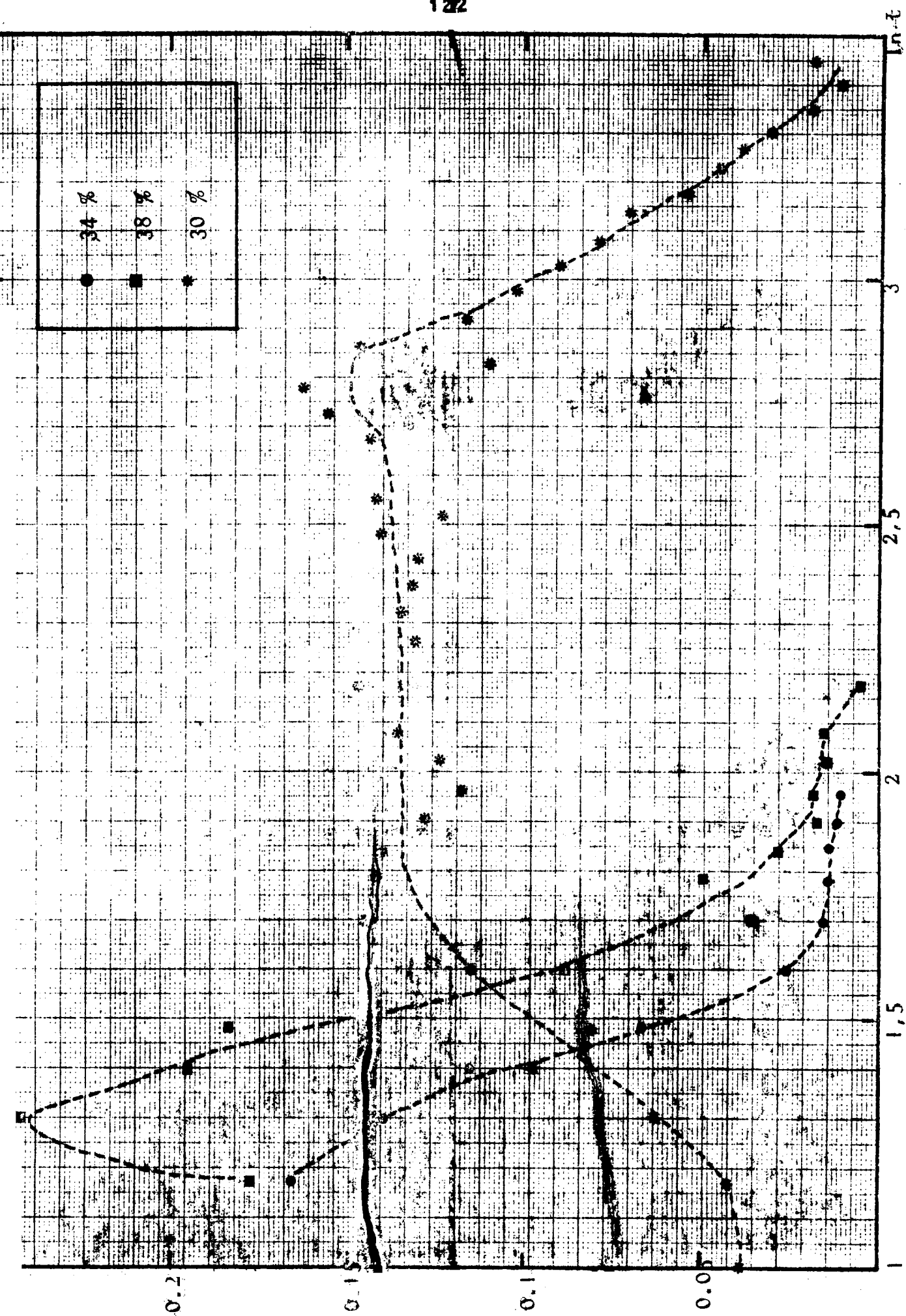


FIGURE 1

cuentas
segundo

FIGURA V.5

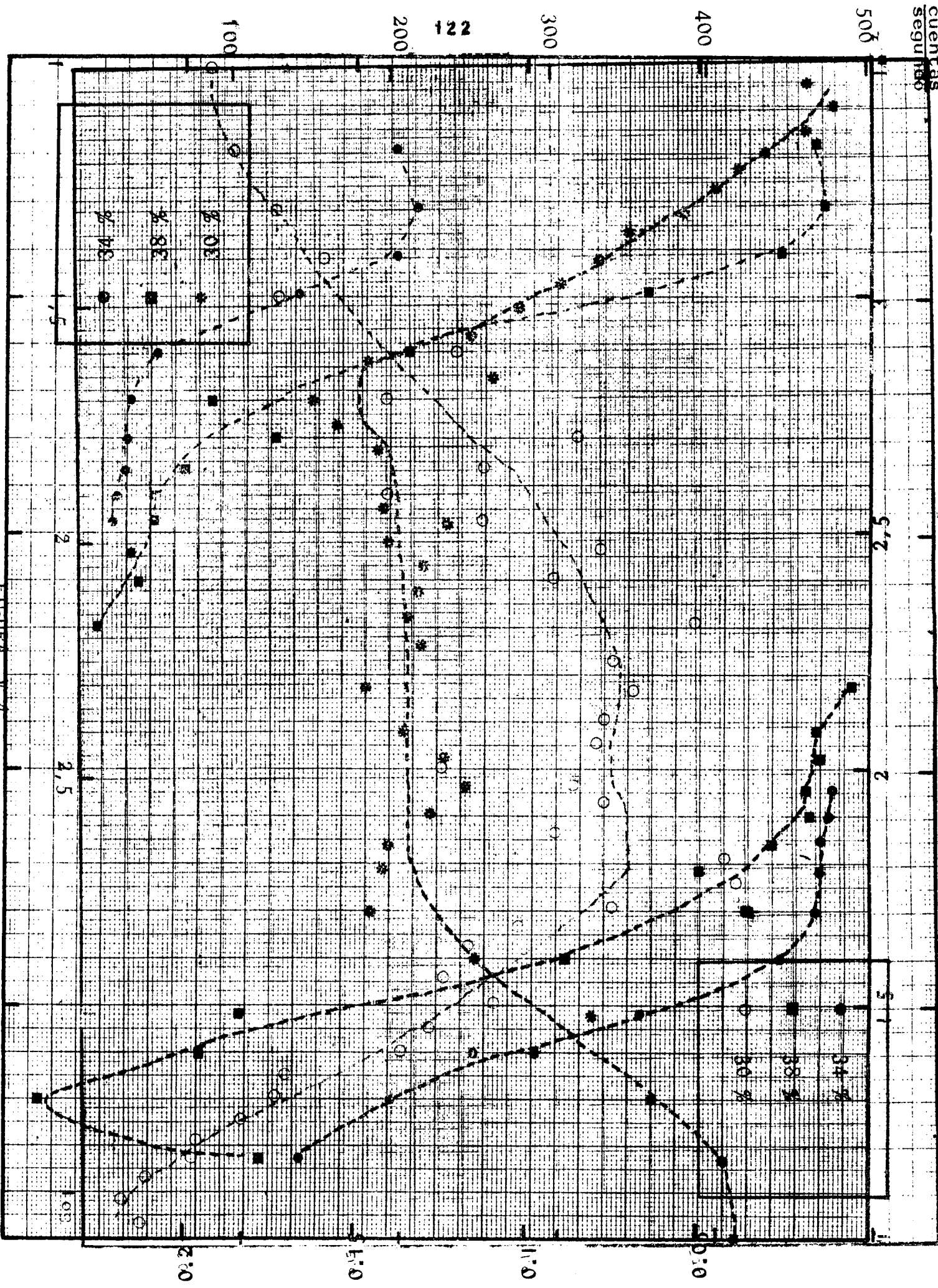


FIGURA V.4

Int. linea matriz

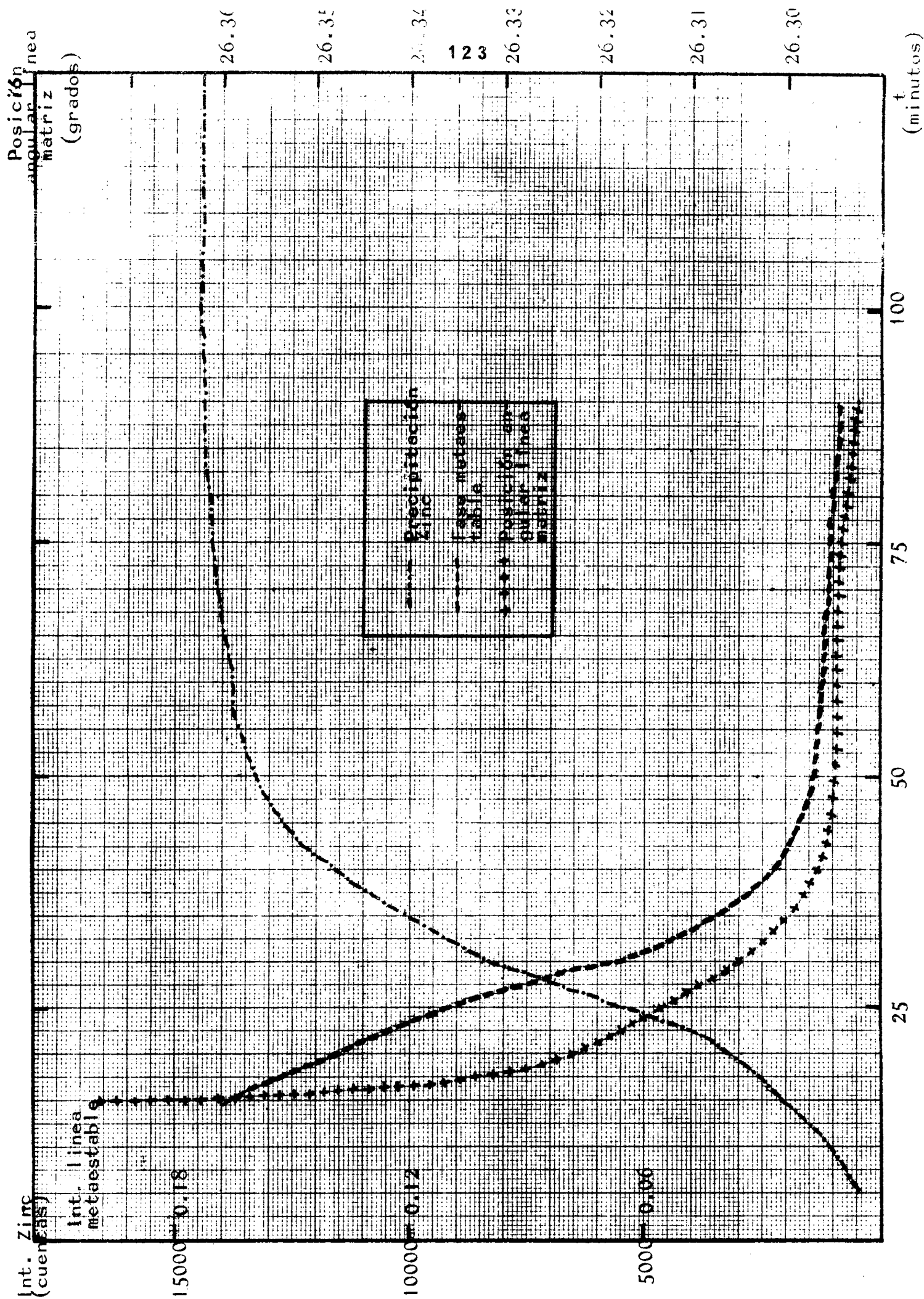
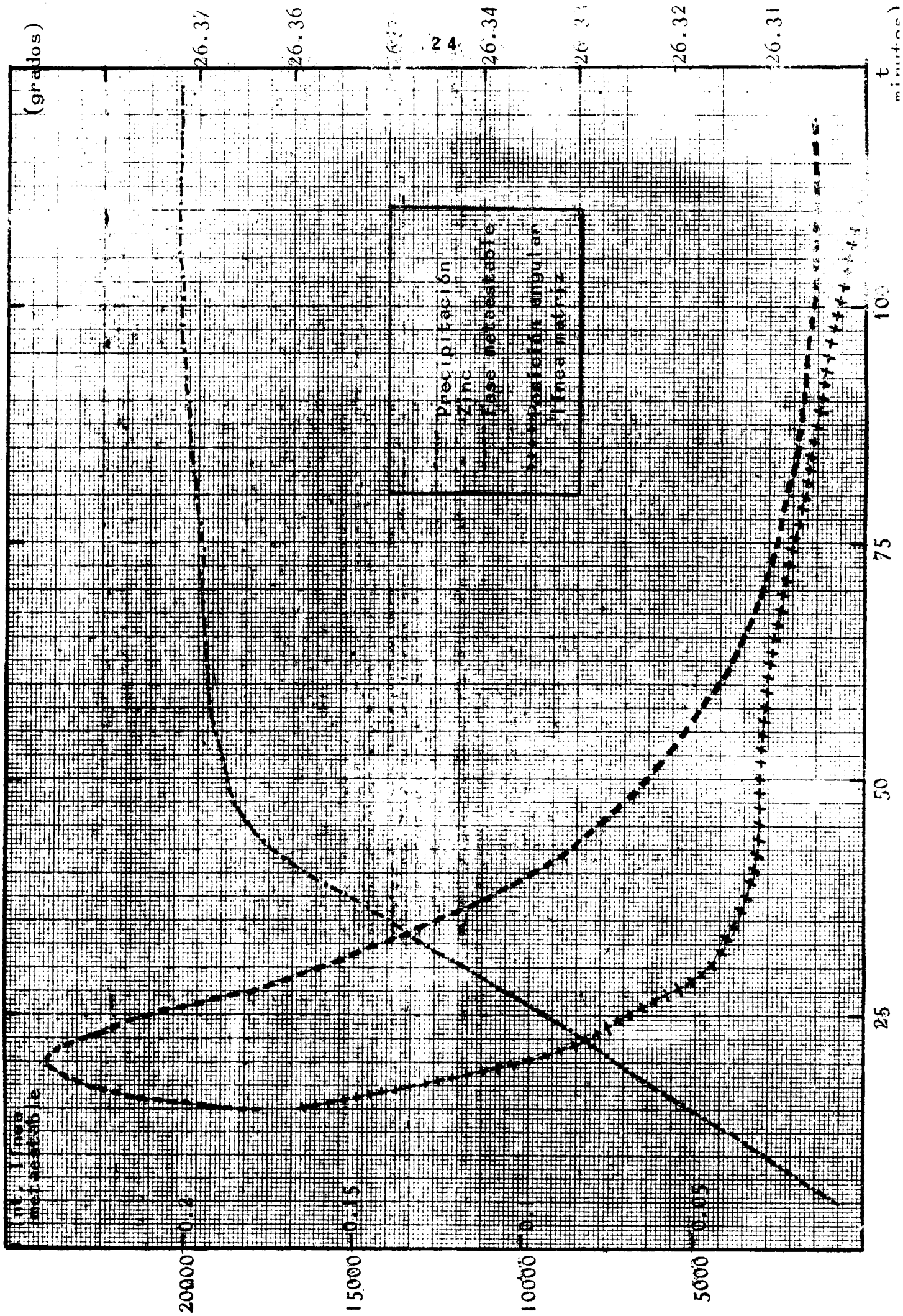


FIGURA V.6

Int. Zinc
(cuentas)



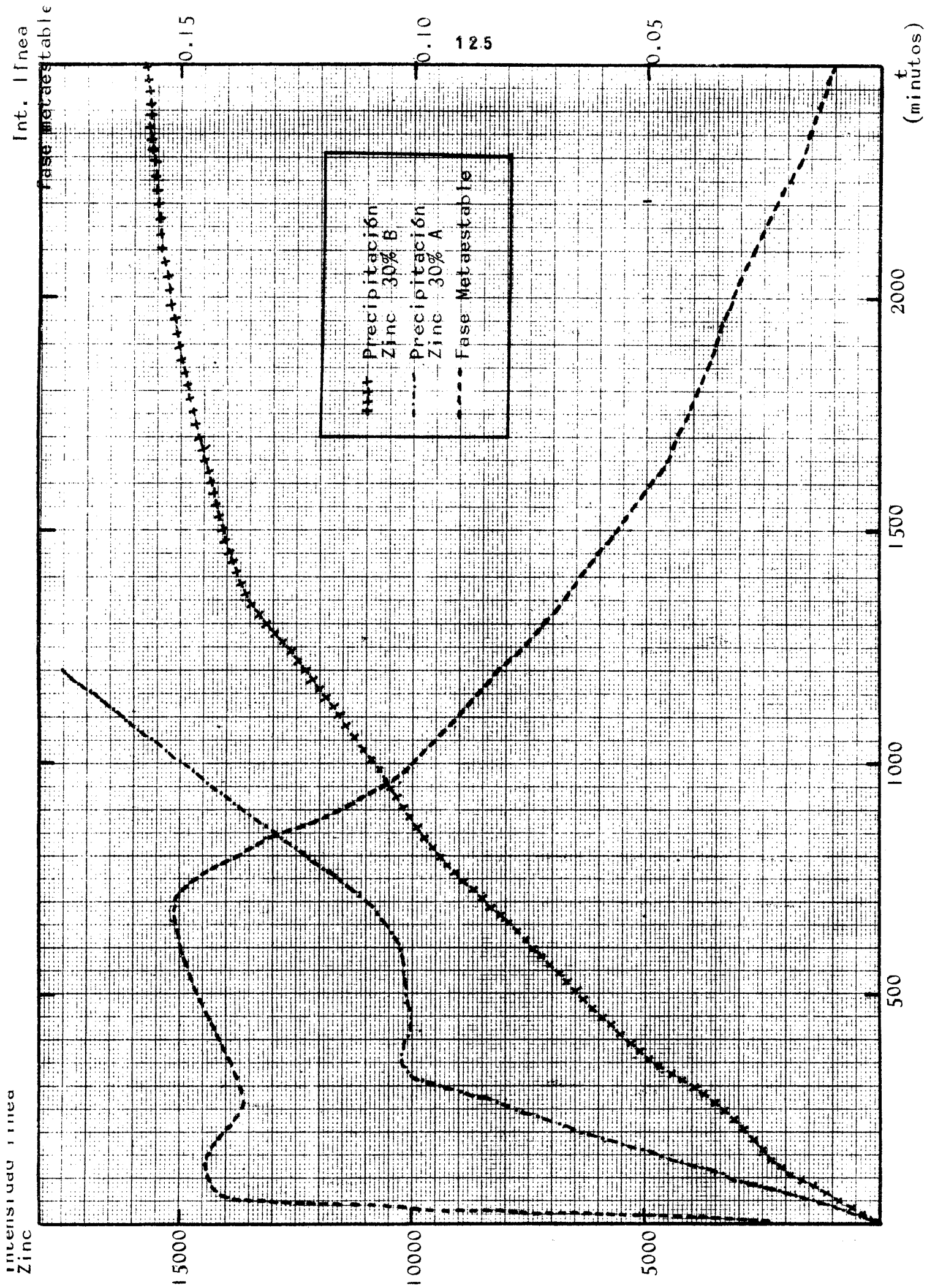


FIGURA V.8

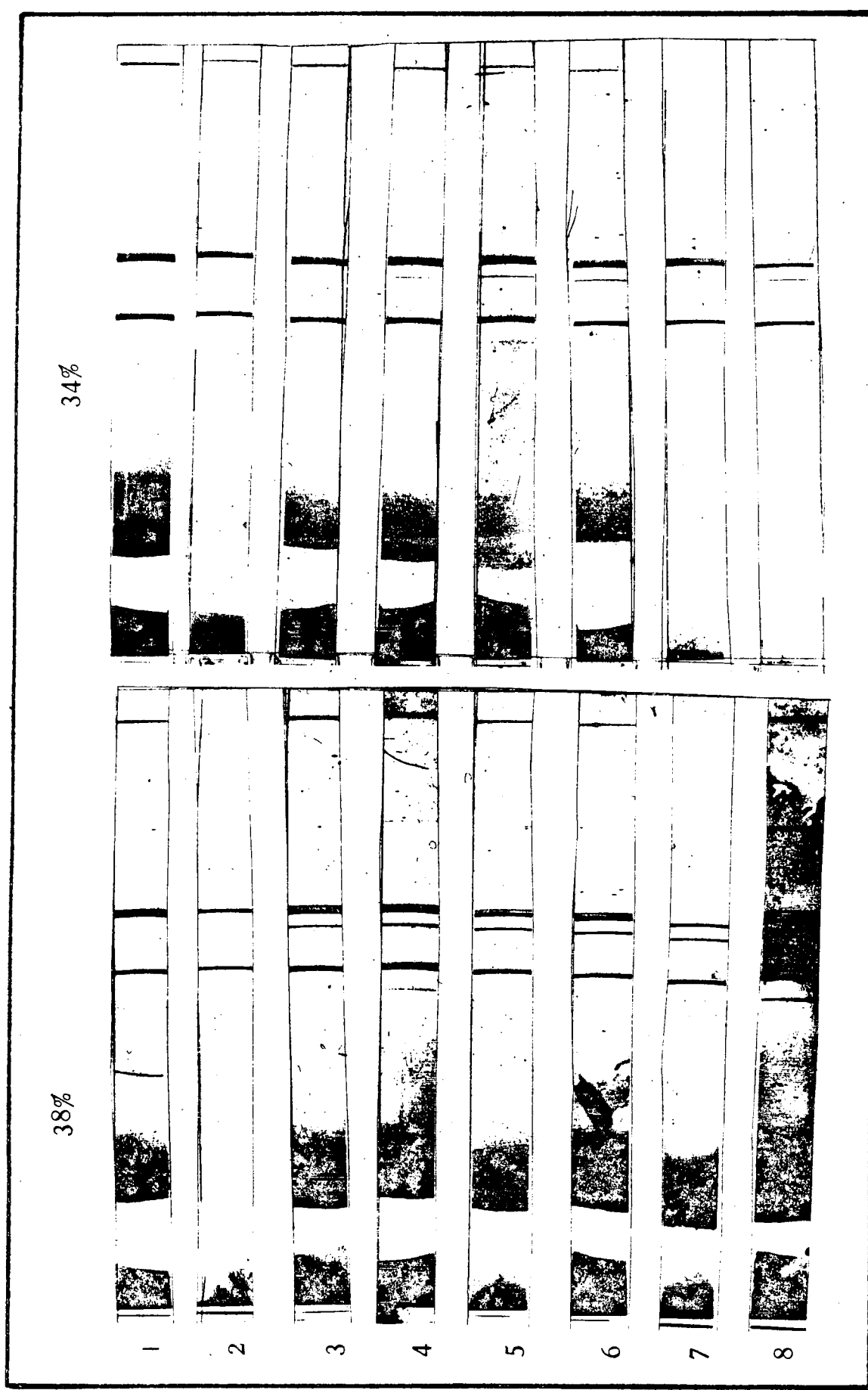


FIGURA VI.1 (a)

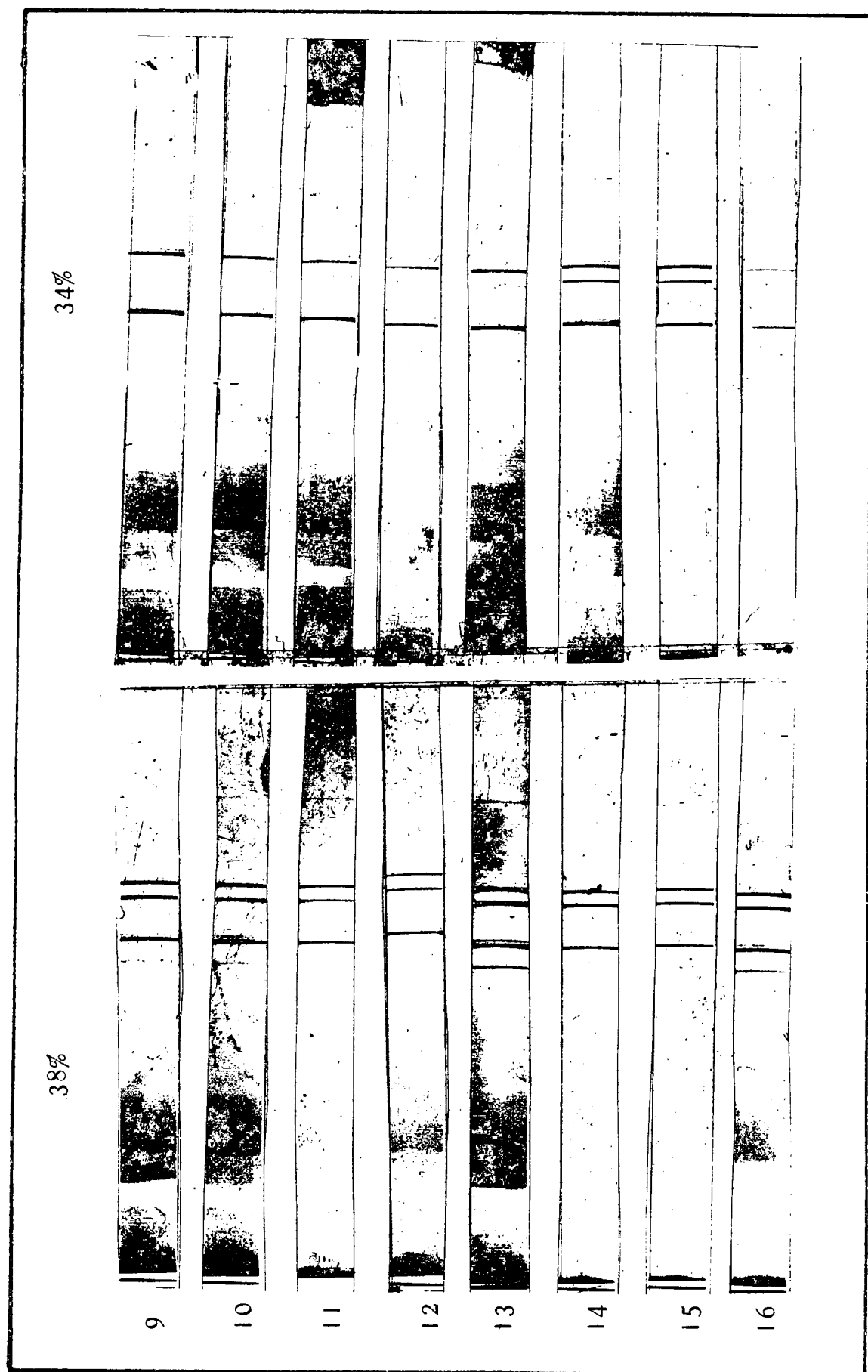


FIGURA VI.1.1 (b)

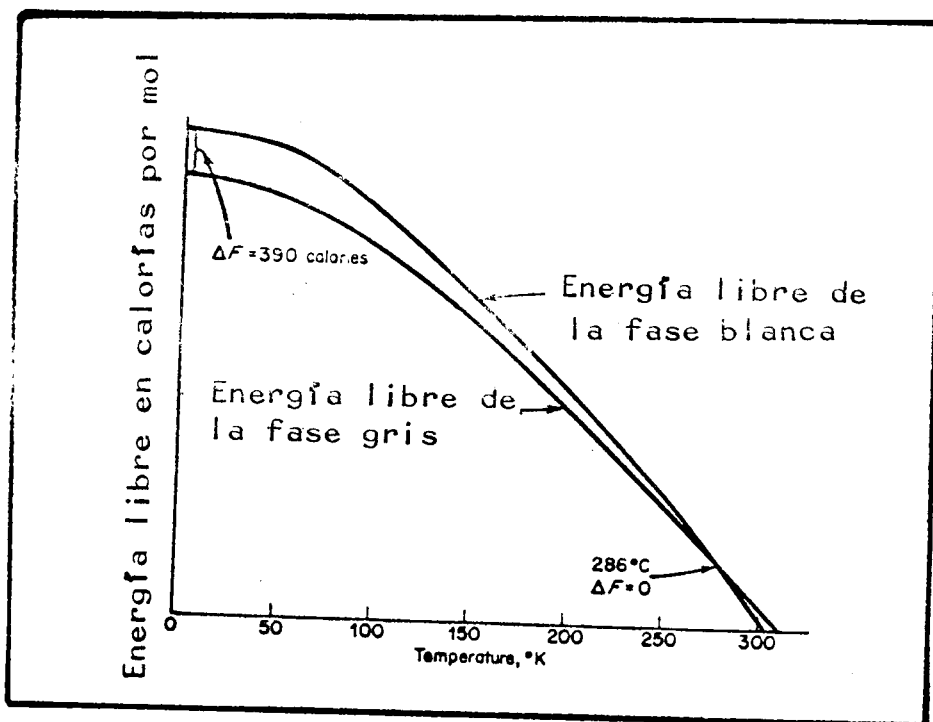


FIGURA A.1.1

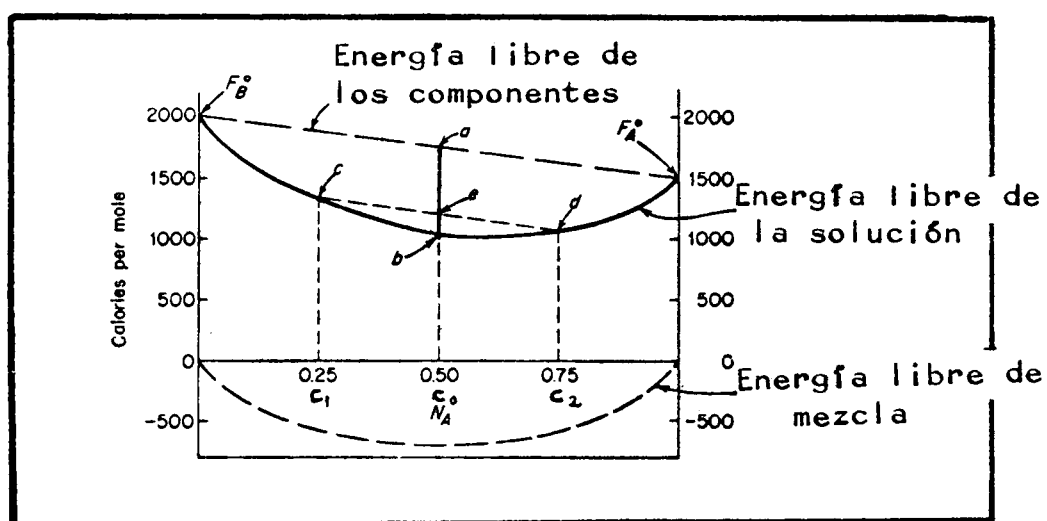


FIGURA A.1.2

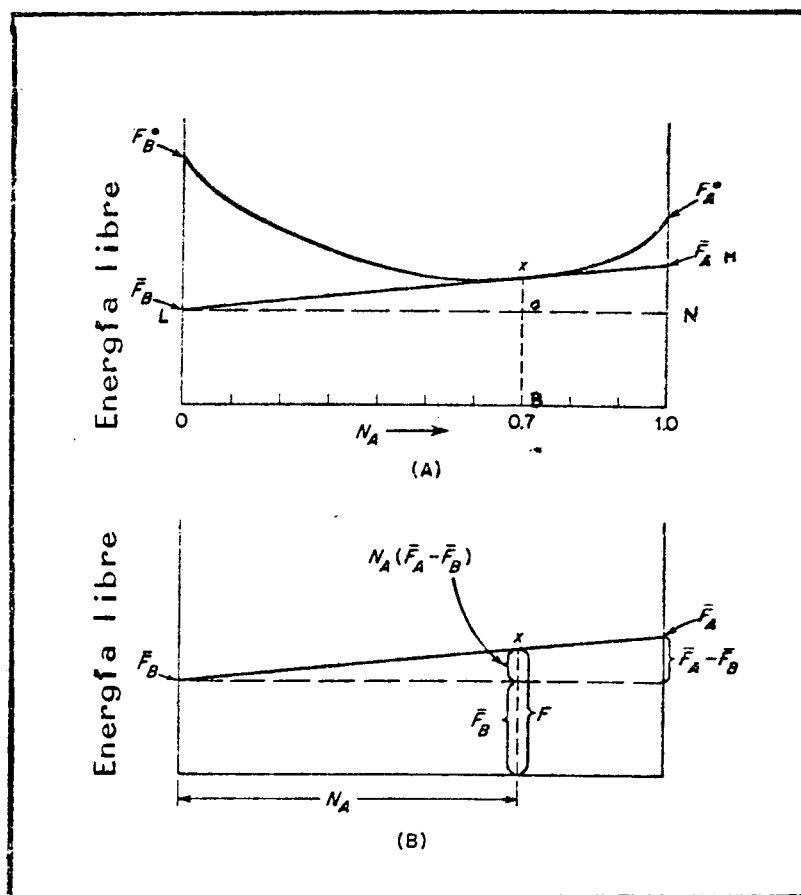


FIGURA A.1.3

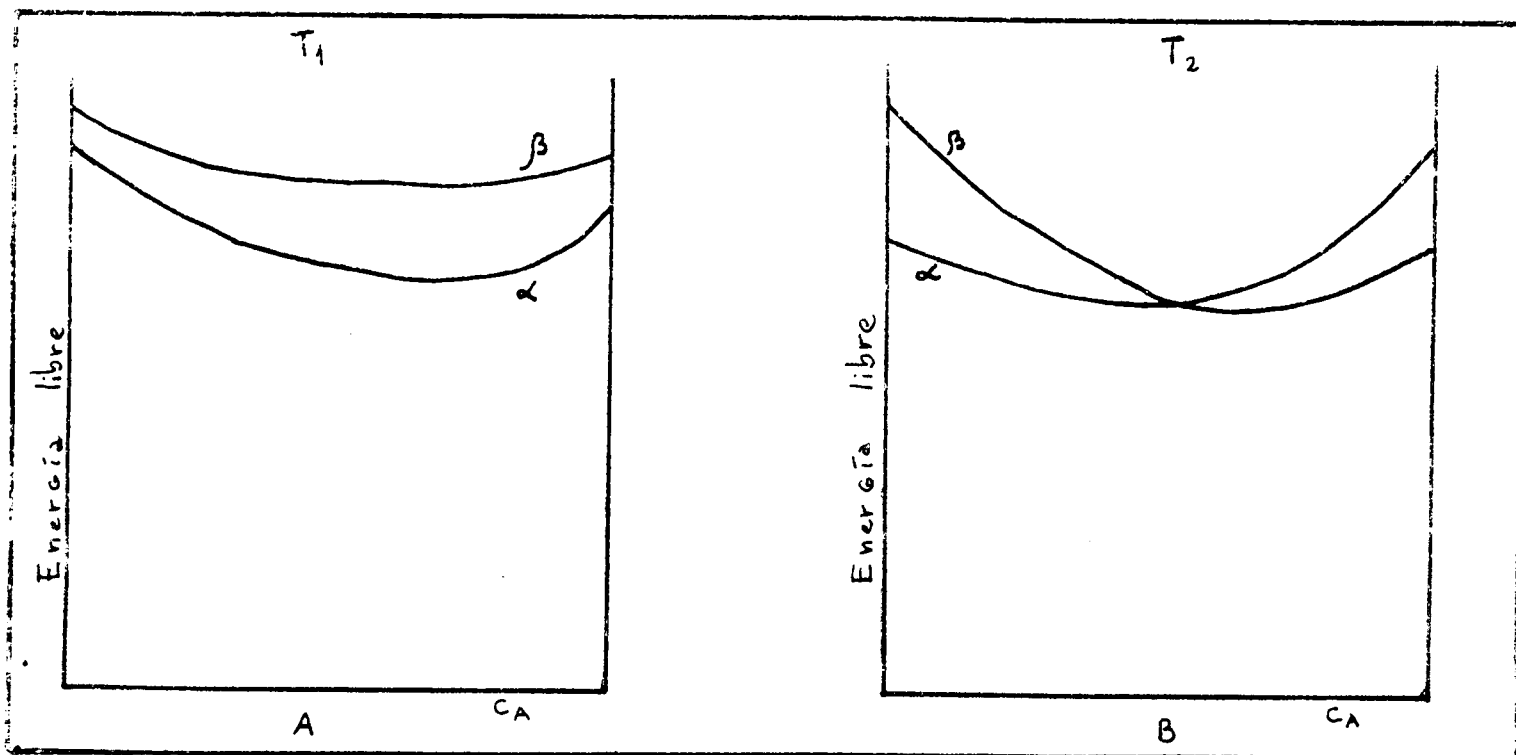


FIGURA A.1.4

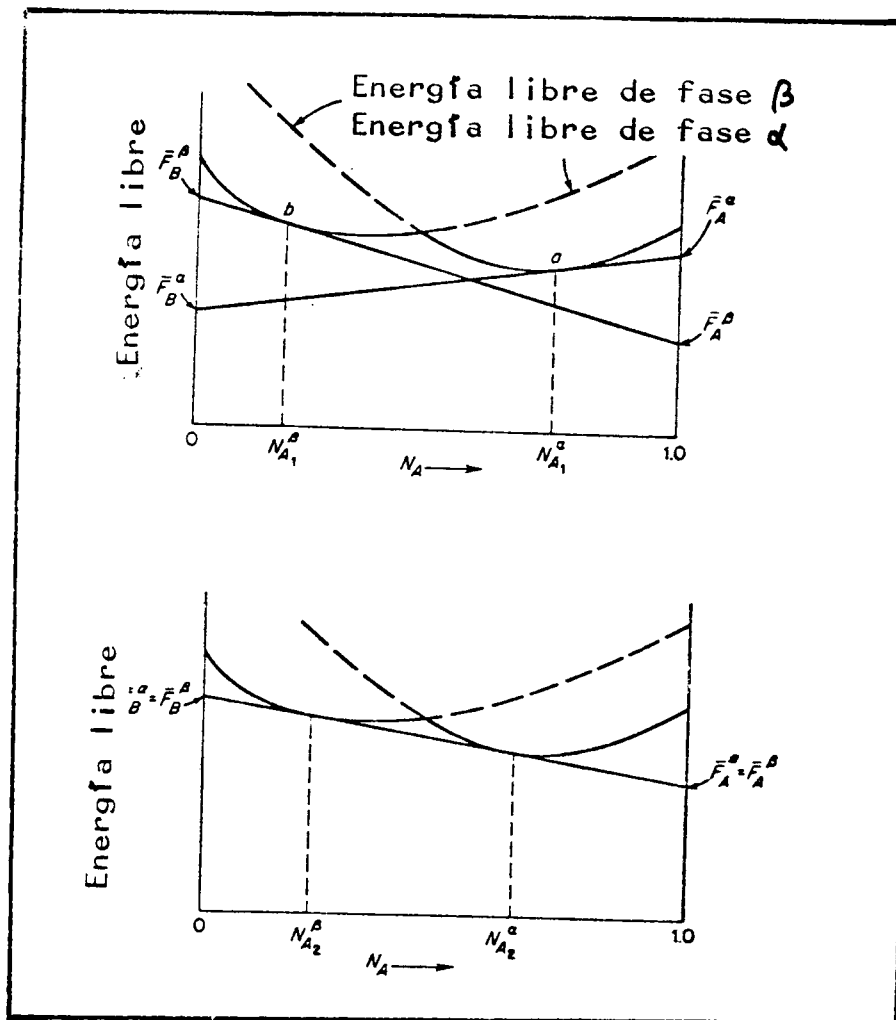


FIGURA A.1.5

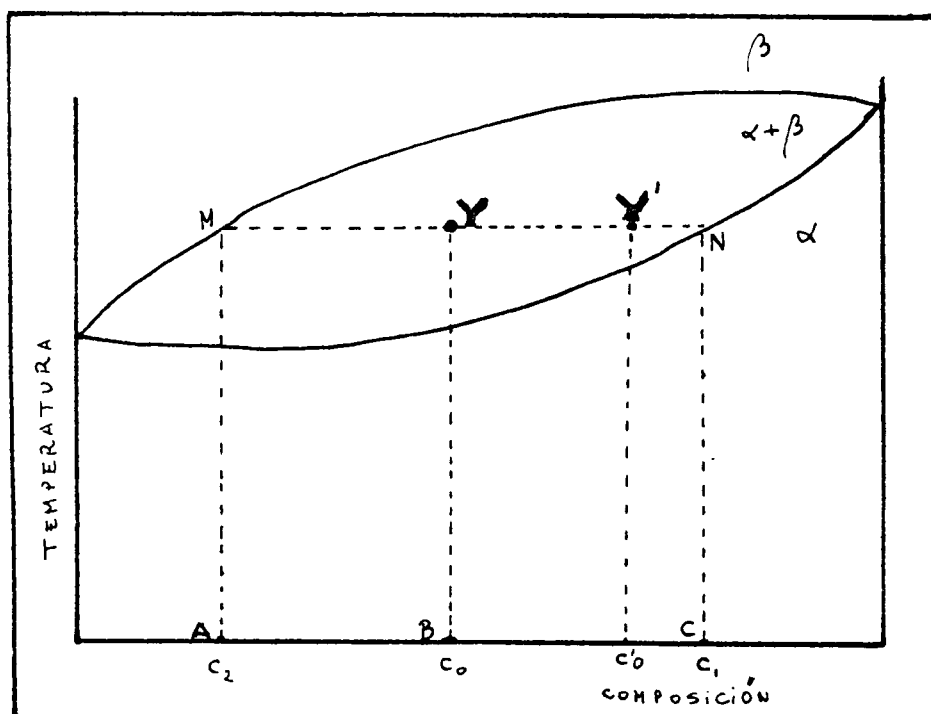


FIGURA A.1.6

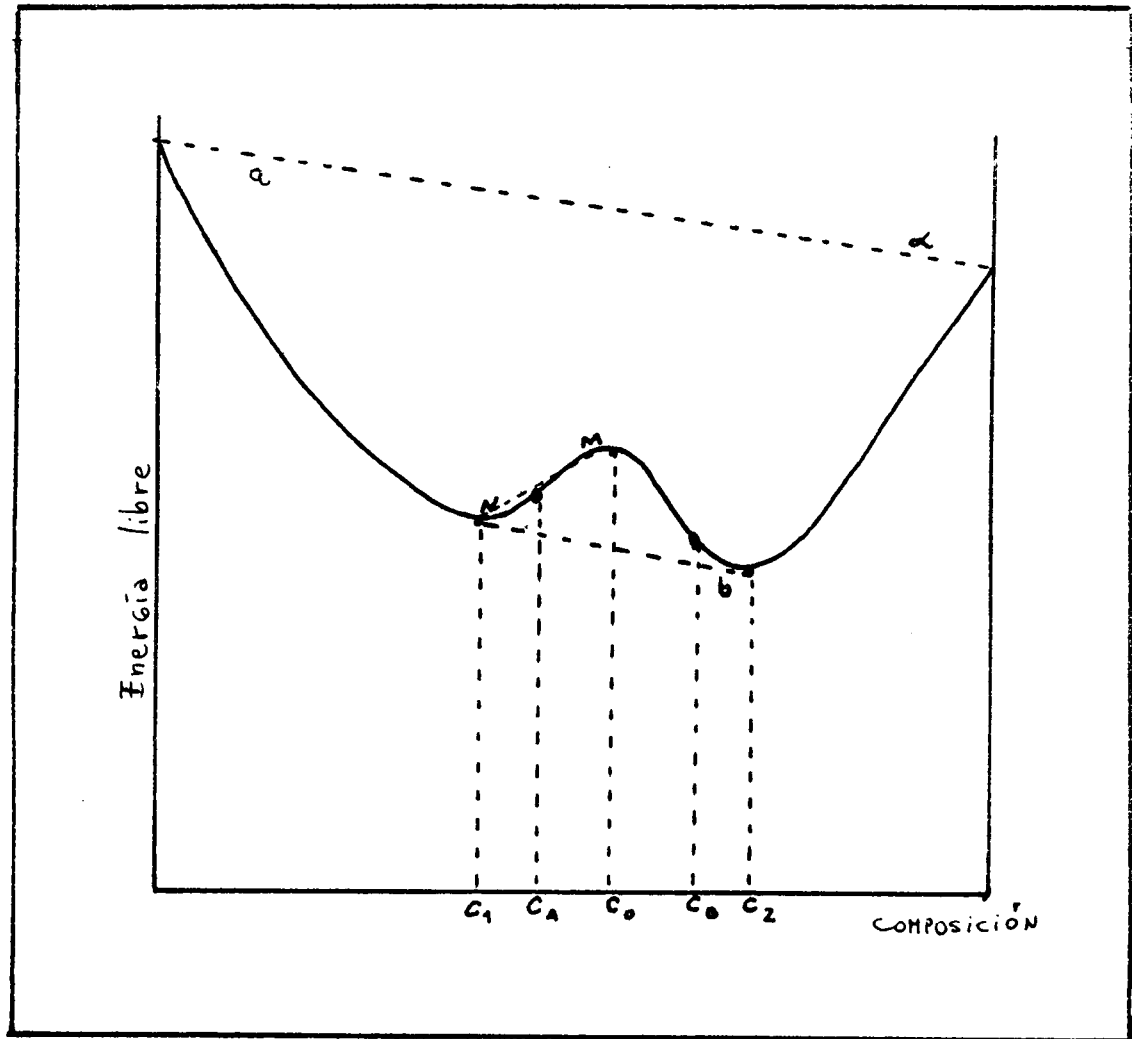


FIGURA A.1.7

I N D I C E D E T A B L A S

- Tabla IV.1 : Intensidad de la línea ($10\bar{1}1$) de la fase β en las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn, durante el envejecimiento isoterma a 200° .
- Tabla IV.2 : Logaritmo de $(1 - \frac{1}{I_{\max}})$ de la línea ($10\bar{1}1$) de la fase β , en las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn, calculado en base a los datos de la tabla IV.1 .
- Tabla IV.3 : Tiempos de relajación calculados a partir de los datos de la tabla IV.2 por el método de los cuadrados mínimos.
- Tabla IV.4 : Logaritmo del logaritmo de $(1 - \frac{1}{I_{\max}})$ de la línea ($10\bar{1}1$) de la fase β , en las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn, calculado en base a los datos de la tabla IV.1 .
- Tabla IV.5 : Ordenadas al origen, pendientes y " tiempos de relajación " calculados a partir de los datos de la tabla IV.4 por el método de los cuadrados mínimos.
- Tabla IV.6 : Posición angular de la línea (400) de la matriz , para las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn, obtenidas de los gráficos IV.1, IV.2 y IV. 3 , y los espaciados interplanares y parámetros de red calculados en base a ellas.
- Tabla V.1 : Alturas de los picos de la fase metaestable, de la línea (200) de la matriz, y los respectivos cocientes para las aleaciones Al-34% Zn, Al-38% Zn y Al-30% Zn, a partir de los datos obtenidos de las figuras V.1, V.2 y V.3, luego de haber separado los picos por el método detallado en el apéndice III .

TABLA IV.1

TIEMPO	34%	38%	30% A	30% B
minutos	cuentas	cuentas	cuentas	cuentas
5	493	546	83	106
10	1021	2835	241	272
15	2110	5429	190	361
20	2942	6974	472	404
25	5580	9508	395	524
30	8462	11656	688	559
40	11732	16870	962	681
50	13628	18748	1055	813
60	13989	19418	1417	1037
70	12913	19554	1803	1264
80	14129	19368	2018	1419
90	14436	21112	2891	1715
105	14487	20949	3515	1970
120	14156	19545	3668	2015
150	13893	20289	4433	2550
180	15040	21390	5871	2689
210	14961	22244	6748	2845
240	15417	22303	7628	-
270	15657	20966	7997	-
300	15491	21891	9865	3843

TIEMPO	34%	38%	30% A	30% B
minutos	cuentas	cuentas	cuentas	cuentas
330	16292	21368	10621	4638
360	16092	21626	10712	5246
420	15001	22193	9836	5601
480	16595	22376	10177	6277
540	16435	22193	10197	6776
600	16153	21449	10305	7435
660	-	-	-	8435
720	16422	22352	11167	8479
840	16496	21308	13166	9806
960	16183	22534	14049	10469
1080	-	-	-	11409
1145	16458	22357	16920	-
1200	16045	22807	17521	12376
1350	-	-	-	13667
1500	-	-	-	14059
1680	-	-	-	14418
1860	-	-	-	14274
2040	-	-	-	15587
2250	-	-	-	15440
2500	-	-	-	15893

TABLA IV.2

TIEMPO	34 %	38 %	30 % A	30 % B
minutos	-	-	-	-
5	0.0306	0.0251	0.0047	0.0064
10	0,0645	0.1378	0.0139	0.0165
15	0.1382	0.2834	0.0109	0.0219
20	0.1984	0.3812	0.0273	0.0245
25	0.4175	0.5659	0.0228	0.0320
30	0.7290	0.7546	0.0401	0.0341
40	1.2645	1.4557	0.0565	0.0417
50	1.7934	1.9114	0.0621	0.0500
60	1.9357	2.1420	0.0843	0.0643
70	1.5600	2.1961	0.1086	0.0789
80	1.9969	2.1229	0.1224	0.0890
90	2.1458	3.2084	0.1803	0.1086

TABLA IV.3

COM PO SI CION	34 %	38 %	30 % A	30 % B
TIEMPO DE RELAJACION (MINUTOS)	38,8	31,1	629,2	882,7

TABLA IV.4

log t	34%	38%	30% A	30% B
-	-	-	-	-
1.6094	- 3.486	- 3.685	- 5.360	- 5.051
2.3036	- 2.741	- 1.982	- 4.276	- 4.104
2.7081	- 1.979	- 1.261	- 4.519	- 3.821
2.9957	- 1.676	- 0.964	- 3.600	- 3.709
3.2189	- 0.873	- 0.569	- 3.781	- 3.442
3.4012	- 0.316	- 0.282	- 3.216	- 3.379
3.6889	0.235	0.375	- 2.874	- 3.177
3.9120	0.584	0.648	- 2.779	- 2.996
4.0943	0.661	0.762	- 2.473	- 2.744
4.2485	0.445	0.787	- 2.220	- 2.540
4.3820	0.692	0.753	- 2.101	- 2.419
4.4998	0.764	1.166	- 1.713	- 2.220
4.6540	0.776	1.112	- 1.497	- 2.073
4.7875	0.698	0.785	- 1.449	- 2.049
5.0106	0.640	0.937	- 1.232	- 1.795
5.1930	0.926	1.276	- 0.896	- 1.737
5.3471	0.910	-	- 0.721	- 1.676
5.4806	1.053	-	- 0.559	-
5.5980	1.152	1.117	- 0.495	-
5.7038	1.081	1.667	- 0.189	- 1.339

TABLA IV.5

COM PO SI CION	PENDIENTE	ERROR PENDIENTE	ORDENADA AL ORIGEN	ERROR ORDENADA	ORDENADA PENDIENTE		ERROR ORDENADA PENDIENTE	TIEMPO DE RELAJACION	ERROR TIEMPO DE RELAJACION
34 %	1,87	0,16	- 6,85	0,49	3,66		0,57	38,8'	22'
38 %	1,83	0,08	- 6,40	0,24	3,50		0,28	33,1'	9'
30 % A	1,27	0,04	- 7,57	0,14	5,97		0,30	391'	117'
30 % B	0,89	0,02	- 6,36	0,10	7,14		0,27	1250'	337'

TABLA IV.6

COM PO SI CION	POSICION ANGULAR LINEA (400)	ERROR POSICION LINEA (400)	ESPACIADO INTER- PLANAR	ERROR ESPACIADO	PARAMETRO DE RED	ERROR PARAMETRO DE RED
34 %	62,125°	0,005°	1,0119 Å	0,002 Å	4,048 Å	0,008 Å
38 %	62,140°	0,005°	1,0117 Å	0,002 Å	4,047 Å	0,008 Å
30 %	62,135°	0,005°	1,0118 Å	0,002 Å	4,047 Å	0,008 Å

138
TABLA V.1

* TIEMPO	ALTURA DEL PICO DE LA FASE METAESTABLE			ALTURA DE LA LINEA (200) DE LA MATRIZ			COCIENTE		
	34%	38%	30%	34%	38%	30%	34%	38%	30%
minutos	<u>cuentas</u> <u>seg.</u>	<u>cuentas</u> <u>seg.</u>	<u>cuentas</u> <u>seg.</u>	<u>cuentas</u> <u>seg.</u>	<u>cuentas</u> <u>seg.</u>	<u>cuentas</u> <u>seg.</u>	-	-	-
5	-	-	58	-	-	2442	-	-	0.0237
10	-	-	86,5	-	-	2208	-	-	0.0391
15	204,5	468	100,5	1231	2635	2382	0.1661	0.1776	0.0422
20	217	473	127	1557,5	1953,5	2000	0.1393	0.2421	0.0635
25	203	446	156,5	1765	2282	1589,5	0.1150	0.1954	0.0985
30	141,5	363	127,5	2118	1975	1570	0.0668	0.1837	0.0812
40	51,5	210	240	2015	2371	2083	0.0256	0.0886	0.1152
50	34,5	86	195	2131	2407	1336	0.0162	0.0357	0.1459
60	32,5	125	317	2200	2526	2232	0.0147	0.0495	0.1420
70	31	67,5	256,5	2143	2350	1829	0.0145	0.0285	0.1402
80	25	48,5	195	2067	2775	1520	0.0121	0.0175	0.1283
90	22	49	255	2034	2667	2168	0.0108	0.0184	0.1176
105	-	34	330	-	2379	2672	-	0.0143	0.1235
120	-	39	300,5	-	2515	2208	-	0.0155	0.1361
150	-	12,5	389	-	2491	2644	-	0.0050	0.1471
180	-	-	338	-	-	2576	-	-	0.1312
210	-	-	349	-	-	2579	-	-	0.1373
240	-	-	332	-	-	2524	-	-	0.1315
270	-	-	327,5	-	-	2518	-	-	0.1301
300	-	-	230	-	-	1632	-	-	0.1409
330	-	-	312	-	-	2518,5	-	-	0.1239
360	-	-	332	-	-	2330	-	-	0.1425

TABLA IV.1 (continuación)

* *	ALTURA DEL PICO DE LA FASE METAESTABLE			ALTURA DE LA LINEA (200) DE LA MATRIZ			COCIENTE		
	34%	38%	30%	34%	38%	30%	34%	38%	30%
Tiempo									
Minutos	cuentas seg.	cuentas seg.	cuentas seg.	cuentas seg.	cuentas seg.	cuentas seg.	-	-	-
420	-	-	300	-	-	1240	-	-	0.2419
480	-	-	407	-	-	2810	-	-	0.1448
540	-	-	415	-	-	2670	-	-	0.1554
600	-	-	335	-	-	2055	-	-	0.1630
660	-	=	276	-	-	2510	-	-	0.1100
730	-	-	245	-	-	1665	-	-	0.1471
840	-	-	227	-	-	1952	-	-	0.1163
960	-	-	260	-	-	2530	-	-	0.1028
1080	-	-	219	-	-	2410	-	-	0.0909
1200	-	-	201	-	-	2507	- -	-	0.0802
1350	-	-	128	-	-	1838	-	-	0.0696
1500	-	-	122	-	-	2282	-	-	0.0535
1680	-	-	100	-	-	2215	-	-	0.0451
1860	-	-	72	-	-	1845	-	-	0.0390
2040	-	-	70	-	-	2312	-	-	0.0303
2250	-	-	41	-	-	2173	-	-	0.0189
2500	-	-	25	-	-	2400	-	-	0.0104
2830	-	-	37	-	-	2000	-	-	0.0185

