

# **Instituto Politécnico Nacional**

Escuela Superior de Ingeniería Química e  
Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

## **“Caracterización microestructural de la descomposición espinodal en aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu”**

T e s i s

Que Para Obtener el Título  
de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

P r e s e n t a:

Fortino Fabián Estrada Martínez

Director de tesis:

Dr. Víctor Manuel López Hirata



México D.F.

Febrero de 2015



SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-089-14

México, D. F., 06 de agosto del 2014.

Al C. Pasante:  
**FORTINO FABIÁN ESTRADA MARTÍNEZ**

Boleta:  
**2004320113**

Carrera:  
**IMM**

Generación:  
**2003-2007**

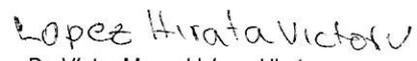
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. Víctor Manuel López Hirata**, sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

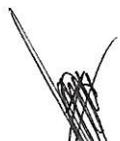
**“Caracterización microestructural de la descomposición espinodal en aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu”.**

- Resumen.
- Introducción.
- I.- Antecedentes teóricos.
- II.- Metodología numérica.
- III.- Discusión de Resultados.
- Conclusiones.
- Bibliografía.
- Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

  
Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales  
Presidente de la Academia de  
Metalurgia Física.

  
Dr. Víctor Manuel López Hirata  
Director de Tesis  
Ced. Prof. 762196

  
Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga  
Jefe del Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

  
Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado  
Subdirector Académico Interino

c. c. p.- Control Escolar.  
GATA/rcr



SECRETARIA  
DE  
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-089-14

México, D. F., 08 de septiembre del 2014.

Al C. Pasante:  
**FORTINO FABIÁN ESTRADA MARTÍNEZ**  
**PRESENTE**

Boleta:  
**2004320113**

Carrera:  
**IMM**

Generación:  
**2003-2007**

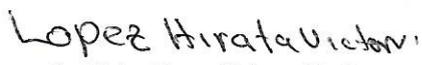
Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

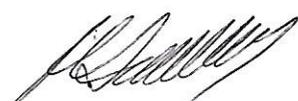
**“Caracterización microestructural de la descomposición espinal en aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu”**

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

**JURADO**

  
Dr. Víctor Manuel López Hirata  
**Presidente**

  
Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz  
**Secretario**

  
Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales  
**1er. Vocal**

  
Dra. Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo  
**2º Vocal**

  
Dr. Diego Israel Rivas López  
**3er. Vocal**

c.c.p.- Expediente  
GATA/rer

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Instituto Politécnico Nacional y  
A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas  
Al departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales**

Por brindarme la oportunidad de ser parte de su comunidad y formarme como ingeniero en sus instalaciones.

**Al Dr. Víctor Manuel López Hirata**

Por el apoyo que me brindo para la realización de este trabajo, por la confianza y enseñanza que me brindo.

**A mis revisores la Dr. Maribel Leticia Saucedo Muñoz, a la Dr. Lucia Graciela Barriga Arceo, Al Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales y al Dr. Diego Israel Rivas López.**

Por sus consejos, aportaciones y su tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

**A todos los profesores del Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales**

Por sus enseñanzas y paciencia en la formación de mis estudios.

**A la Dra. Dulce Viridiana Melo Máximo**

Por su amistad, sus consejos y asesorías en la realización de este trabajo.

## **DEDICATORIAS**

### **A mis padres**

#### **Sergio Estrada Muñoz y Eusebia Martínez Pineda**

Quienes con mucho sacrificio me brindaron la oportunidad de tener una profesión, por formarme como persona y por estar conmigo apoyándome en todo momento.

### **A mis hermanos**

#### **Sergio Salvador estrada Martínez, Edmundo Estrada Martínez y**

#### **José Antonio Estrada Martínez**

Que siempre supieron darme su apoyo y un consejo en los buenos y malos momentos, por los buenos momentos que juntos hemos vivido.

### **Al Padre Jorge Acuña Herrera**

Por darnos su apoyo incondicional y sus buenos consejos, por enseñarme que lo mejor que se puede ofrecer a Dios es apoyar a los demás sin esperar nada a cambio.

### **A Mi Esposa Lizbeth Melo Máximo, mi hija Julieta Viridiana Estrada Melo y a nuestro Bebé**

Por apoyarme en todo momento y enseñarme que todo es fácil y que todo puede lograrse, por darme los mejores momentos de mi vida al estar junto a mí y por aprender muchas cosas nuevas con Julieta y Bebé a cada momento.

### **A mi segunda familia y demás familiares**

Por su apoyo incondicional, por su motivación y buenos consejos a cada momento.

### **A mis Amigos y Compañeros Metalúrgicos**

Por brindarme su amistad, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por sus consejos y por los buenos momentos que pasamos juntos.

**¡Con mucho cariño y respeto, para ustedes!**

## Índice

	<b>Página</b>
Resumen	iii
Lista de figuras	iv
Lista de tablas	ix
Introducción	1
<b>1 Antecedentes Teóricos</b>	<b>3</b>
1.1 Aleaciones base aluminio	3
1.1.1 Aleaciones aluminio-Zinc	4
1.1.2 Efecto del Cu en la microestructura	7
1.2 Separación de fase	8
1.3 Nucleación y crecimiento vs descomposición espinodal	9
1.4 Teoría clásica de nucleación y crecimiento	13
1.5 Descomposición espinodal	17
1.6 Teoría de reacción espinodal	20
1.7 Ecuación de Cahn y Hilliard para un sistema multicomponente	23
1.8 Engrosamiento de una segunda fase	24
1.9 Método de campo de fase	26
<b>2 Metodología numérica</b>	<b>29</b>
<b>3 Resultados</b>	<b>34</b>
3.1 Diagrama de equilibrio de fases	34
3.2 Descomposición de fases del sistema de la aleación Al-Zn	36
3.3 Descomposición de fases del sistema de la aleación Al-Zn-Cu	58

4	Discusión de resultados	68
	A) Diagramas de equilibrio	68
	B) Descomposición espinodal	68
	C) Cinética de la descomposición	70
	Conclusiones	71
	Referencias	73

## Resumen

Se aplicó el modelo de campo de fase basado en la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard para analizar el proceso de descomposición espinodal en las aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu. Las ecuaciones diferenciales parciales se resolvieron mediante el método de diferencias finitas explícito para las aleaciones de 20, 25, 35 y 45 % at de Zn envejecido a temperaturas entre 50 y 300 °C durante diferentes tiempos y Al-5, 10, 15, 20 y 25% at. Zn-5, 10, 15 y 20% at. Cu envejecidas a temperaturas entre 400 y 450 °C para diferentes tiempos empleando un programa escrito en lenguaje Fortran 95.

El uso del programa Thermo-Calc, (utilizado en la simulación para los diagramas de fases), indicó que la adición de cobre aumenta la presencia de la curva de miscibilidad hasta una temperatura de aproximadamente 597 °C. Los resultados de la simulación de la descomposición espinodal indicaron que el proceso de descomposición de fase es mucho más rápido en las aleaciones binarias que en las aleaciones ternarias a pesar de una mayor temperatura de envejecido aplicada en el último caso.

**Lista de figuras**

<b>Figura.</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Diagrama de equilibrio de fases del sistema Al-Zn.	7
2	(a) Diagrama de fases de una aleación modelo binario con constituyentes A y B. La región bifásica esta subdividida por la curva espinodal en dos regiones: metaestable e inestable. (b) Curvas esquemáticas de energía libre vs composición para una temperatura $T=T_1$ .	10
3	Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y B) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio ( $T_1$ ) y al final ( $T_3$ ) de la reacción de descomposición.	12
4	Representación esquemática de los cambios asociados de energía libre de Helmholtz con respecto a la formación del embrión, como una función del radio coherente del embrión R o el número de átomos i en el embrión.	14
5	Distribución del estado estacionario de tamaño de embrión de la teoría de Volmer-Weber y Becker-Döring.	16
6	Curva de miscibilidad en estado sólido y línea espinodal (química y coherente).	19
7	Perfiles de composición esquemáticos conforme aumenta el tiempo de una aleación dentro de la región espinodal.	21
8	Distribución de tamaño de partícula en un aleación Ni-8.74 % peso Ti, después de ser envejecida a 692 °C a los tiempos dados. Se compara con la forma invariante de la curva de la teoría LSW incluida.	25

9	Representación esquemática de diferentes morfologías y sus correspondientes variables de campo.	27
10	Diagrama de fases calculado en Thermo-Calc.	35
11	Diagrama de equilibrio de la curva de miscibilidad de Al-Zn-Cu calculado a diferentes temperaturas.	36
12	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-20% at Zn, envejecido a 150°C por diferentes tiempos.	37
13	Micrografía simulada para la aleación Al-20% at Zn envejecido a 150°C.	38
14	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-25% at Zn, envejecido a 50°C por diferentes tiempos.	39
15	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-25% at Zn, envejecido a 100°C por diferentes tiempos.	40
16	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-25% at Zn, envejecido a 125°C por diferentes tiempos.	41
17	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-25% at Zn, envejecido a 150°C por diferentes tiempos.	42
18	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-25% at Zn, envejecido a 152°C por diferentes tiempos.	42
19	Micrografía simulada para la aleación Al-25% at Zn envejecido a 125°C.	43

20	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 50°C por diferentes tiempos.	44
21	Perfil de concentración de Zn calculado para la aleación Al-35% at Zn envejecida a 100 °C por diferentes tiempos.	45
22	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 100 °C por diferentes tiempos.	46
23	Perfiles de concentración para la aleación Al-35% at. Zn envejecido a 125 °C por diferentes tiempos.	47
24	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 125°C por diferentes tiempos.	48
25	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 147°C por diferentes tiempos.	49
26	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 150°C por diferentes tiempos.	50
27	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 152°C por diferentes tiempos.	50
28	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 200°C por diferentes tiempos.	51
29	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-35% at Zn, envejecido a 300°C por diferentes tiempos.	52

30	Micrografía simulada para la aleación Al-35% at Zn envejecido a 152°C.	52
31	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-45% at Zn, envejecido a 50°C por diferentes tiempos.	53
32	Perfiles de concentración de Zn en la aleación Al-45% at Zn envejecido a 100 °C por diferentes tiempos.	54
33	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-45% at Zn, envejecido a 100°C por diferentes tiempos.	55
34	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-45% at Zn, envejecido a 125°C por diferentes tiempos.	56
35	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-45% at Zn, envejecido a 150°C por diferentes tiempos.	57
36	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-45% at Zn, envejecido a 152°C por diferentes tiempos.	57
37	Micrografía simulada para la aleación Al-45% at Zn envejecido a 50°C.	58
38	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-5% at Zn-5% at Cu, envejecido a 400°C, a diferentes tiempos.	59
39	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-10% at Zn-5% at Cu, envejecido a 400°C, a diferentes tiempos.	60
40	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-15% at Zn-10% at Cu, envejecido a 400°C, a diferentes tiempos.	61

41	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-20% at Zn-15% at Cu, envejecido a 400°C, a diferentes tiempos.	62
42	Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-25% at Zn-20% at Cu, envejecido a 400°C, a diferentes tiempos.	63
43	Perfiles de concentración de Al y Cu para la aleación Al-15% at Zn-10% at Cu envejecido a 400°C por diferentes tiempos.	64
44	Perfiles de concentración de Al y Cu para la aleación Al-15% at Zn-10% at Cu envejecido a 450°C por diferentes tiempos.	65
45	Perfiles de concentración de Al y Cu para la aleación Al-10% at Zn-10% at Cu envejecido a 450°C por diferentes tiempos.	66
46	Evolución microestructura simulada para la aleación Al-20% at Zn-15% at Cu envejecido a 400°C.	67

## Lista de tablas

<b>Tabla</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
1	Constantes termodinámicas para el sistema el Al-Cu-Zn.	30
2	Coefficientes de difusión y parámetro de red.	32

## Introducción

El mecanismo de descomposición espinodal se produce en los sistemas de aleación Al-Zn y Al-Zn-Cu [1-2]. Además, esta transformación de fase se asocia con el fortalecimiento de ambas aleaciones ricas en Al y ricas en Zn. La descomposición espinodal también está normalmente relacionada con la presencia de una laguna de inmiscibilidad que está presente en ambas aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu. La adición de cobre, aumenta la temperatura de la curva de miscibilidad [1-3].

La cinética de descomposición de fase en las aleaciones de Al-Zn se produce muy rápido a pesar de las bajas temperaturas de envejecimiento. Por lo tanto, no es fácil de estudiar experimentalmente la descomposición espinodal en las primeras etapas de envejecimiento en las aleaciones binarias. Para superar este inconveniente, se ha utilizado la adición de cobre, para retrasar la cinética de descomposición espinodal y facilitar su estudio [17-23].

El método de campo de fase se ha aplicado con éxito para analizar la descomposición espinodal en diferentes aleaciones binarias y ternarias [17]. Los resultados de estos trabajos indican que este método parece ser una buena alternativa para seguir el proceso de descomposición de fases en ambas aleaciones con tiempos de envejecimiento, ya sea por periodos de tiempo cortos o largos. Por tal motivo, se puede utilizar para analizar tanto las primeras etapas de la descomposición de fases y el engrosamiento de las fases descompuestas.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es caracterizar numéricamente la microestructura de la descomposición espinodal en las aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu, envejecidas isotérmicamente a diferentes temperaturas por diferentes tiempos, mediante el modelo de campo de fases con el propósito de entender el efecto de la adición de cobre en el proceso de

descomposición espinodal, así como la diferencia en la cinética de descomposición de fases y la composición química de las fases descompuestas.

## **1. Antecedentes teóricos**

### 1.1 Aleaciones base aluminio

Las aleaciones de aluminio se utilizan como material metalúrgico por sus propiedades y su alta afinidad por el oxígeno, su bajo peso específico que es solo una tercera parte del peso específico del acero o de una aleación base cobre. Estas aleaciones se usan aleadas con pequeñas cantidades de otros elementos para fabricar piezas de la industria aeronáutica, automotriz y construcción. Además, este tipo de aleaciones se pueden someter al tratamiento térmico para obtener piezas más resistentes de manera que puedan someterse a diversos esfuerzos y utilizarse en maquinaria aeronáutica, así como también en diferentes tipos de estructuras.

Las aleaciones base aluminio se separan en dos grupos generales que son:

1. Aleaciones para forja. Las cuales se agrupan de acuerdo con el constituyente principal tal como se expresa a continuación: 99.6 a 99.8% de aluminio conocido como aluminio comercialmente puro, (1S); de 99 a 99.5% de aluminio conocido como aluminio con impurezas normales, (2S); aluminio-manganeso, (3S a 9S); aluminio-cobre, (10s a 29s); aluminio-silicio, (30S a 49S); aluminio-magnesio, (50S a 69S); aluminio zinc, (70S a 79S) [3].

Las aleaciones para forja a su vez se clasifican en:

a) Aleaciones térmicamente tratables: son aquellas que requieren mejorar sus propiedades y características mecánicas, a base de

tratamientos térmicos, conocidos como recocido total; solubilizado; envejecido; templado o combinación de solubilizado y trabajado en frío, enfriado bruscamente, etc.

b) Aleaciones no tratables térmicamente: sus características mecánicas quedan definidas por la cantidad de trabajo en frío que les suministren después del último recocido y si estas propiedades desaparecen por algún calentamiento adicional, ya no se recuperan, a no ser que se realice un esfuerzo adicional en frío.

2. Aleaciones para vaciado: a cada una de estas aleaciones se les ha designado una expresión numérica que abarca una amplia indicación del porcentaje del principal constituyente aleado. Los grupos de aleación son: aluminio-silicio (100 a 199); aluminio-cobre (200 a 299); aluminio-magnesio (300 a 399); aluminio-zinc (400 a 499) y aluminio-manganeso (500 a 599) [3].

#### 1.1.1 Aleaciones Aluminio-Zinc

El aluminio y sus aleaciones se caracterizan por su relativamente baja densidad (2.7 g/cm<sup>3</sup> comparada con 7.9 g/cm<sup>3</sup> del acero), elevadas conductividades eléctrica y térmica, y resistencia a la corrosión en algunos medios, incluyendo el atmosférico. Muchas de estas aleaciones se conforman con facilidad debida a la alta ductilidad; esto es más evidente en el aluminio puro, que se puede convertir en papel y enrollar. El aluminio tiene una estructura cúbica centrada en las caras y es dúctil incluso a temperatura ambiente. La principal limitación del aluminio es la baja temperatura de fusión (660 °C) que restringe su campo de aplicación. Una de la formas para mejorar la resistencia mecánica del

aluminio es por aleación, los principales elementos de aleación son cobre, magnesio, silicio, manganeso y zinc [4].

Actualmente se presta mucha atención a las aleaciones de aluminio y de otros metales de baja densidad (por ejemplo Mg y Ti) como materiales utilizados en los medios de transportes, debido al efecto que el peso tiene en el ahorro de combustible. Una importante característica de estos materiales es la resistencia específica mayor, cuantificada como la relación entre resistencia a la tracción y densidad. Aunque una aleación de estos metales tenga una resistencia a la tracción inferior a la de un material más denso, (por ejemplo, acero) para un peso determinado puede aguantar una carga mucho mayor.

Algunas de las aplicaciones más comunes de las aleaciones de aluminio son: partes estructurales de los aviones, latas para bebidas refrescantes, partes de las carrocerías de autobuses y automóviles (pistones y colectores de escape, radiadores).

Generalmente, las aleaciones de aluminio se endurecen mediante un proceso conocido como precipitación. El objeto del endurecimiento por precipitación es crear en una aleación tratada térmicamente, una densa y fina dispersión de partículas precipitadas en una matriz de metal deformable. Las partículas precipitadas actúan como obstáculos al movimiento de las dislocaciones de este modo consolidan la aleación tratada térmicamente. Al envejecimiento de la aleación a temperatura ambiente se le denomina envejecimiento natural, mientras que el envejecimiento a elevadas temperaturas se denomina envejecimiento artificial.

El endurecimiento por precipitación se lleva a cabo a partir de una solución sólida sobresaturada que pierde su condición de equilibrio cuando es templada rápidamente a temperaturas por debajo del límite de solubilidad. Cuando dicha solución se envejece o somete a tratamientos isotérmicos, ésta se descompone y tiende a alcanzar un nuevo equilibrio estructural. La rapidez con que se logre dicho equilibrio dependerá de la temperatura de envejecimiento o de los detalles de los tratamientos isotérmicos. La aleación Al-Zn posee una amplia laguna de inmiscibilidad que la hace ideal para seguir los procesos de transformación de fases que ocurren después del temple [4-5].

La figura 1 ilustra el diagrama de equilibrio Al-Zn para las aleaciones de aluminio de la serie 7000. La microestructura y las propiedades físicas del sistema Al-Zn se han estudiado en varios trabajos. A partir de estos, se sabe que los átomos de Zn no forman compuestos o fases intermetálicas con los de Al. Esto sugiere que las interacciones entre Al y Zn son débiles. El radio atómico de Al es 0.143 nm mientras que el del Zn es 0.134 nm. Esta diferencia tiene influencia en la microestructura. Las aleaciones Al-Zn en el estado de equilibrio constan de dos fases a temperatura ambiente. La fase matriz  $\alpha$  con 99 % at. Al y la fase  $\beta$  con 99.5 % at. Zn. Esto significa que la solubilidad en estado sólido es limitada [6].

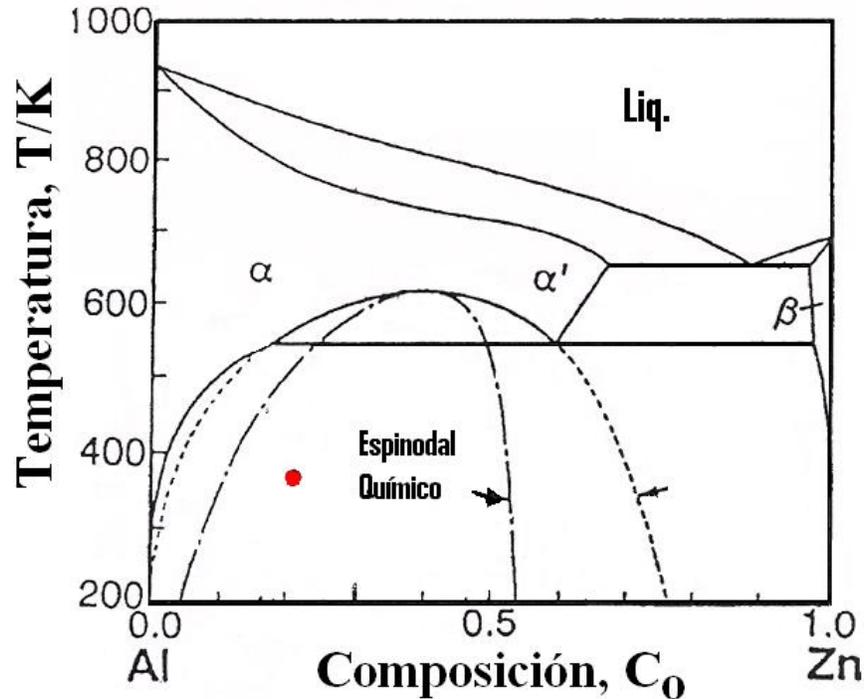


Figura 1. Diagrama de equilibrio de fases del sistema Al-Zn.

La solubilidad de Zn en Al incrementa con la temperatura y alcanza aproximadamente 67 % at. a 677 °K. Las aleaciones Al-Zn templadas rápidamente desde la región monofásica de la fase  $\alpha$  es metaestable y se descompone en dos fases,  $\alpha$  y zonas Guinier-Preston (GP) con 70 % at. Zn.

#### 1.1.2 Efecto del Cu en la microestructura

La aleación con 4% de Cu presenta un notable incremento en su dureza, las aleaciones con 1 y 2% de Cu aumentan su dureza ligeramente después de un temple. Este incremento se debe a la formación de precipitados de Cu-Al en la fase  $\alpha$  y de Cu-Zn en la fase  $\beta$ , en especial cuando hay un temple a velocidad intermedia, como es el caso del enfriamiento en aire. Un enfriamiento muy rápido o muy lento no permitiría la formación de un precipitado con tamaño óptimo para

mejorar la dureza. Los esfuerzos de cedencia de estas aleaciones resultan ser más altos que los mismos con las aleaciones sin cobre. Al igual que en el caso de la dureza, las aleaciones con 4% de Cu son las que presentan mayor incremento en su resistencia mecánica. Es interesante hacer notar que la deformación plástica en las aleaciones con 1 y 2% de Cu aumenta sensiblemente, llegándose a obtener deformaciones de hasta de 110% de reducción de la altura inicial sin presentar agrietamiento. La misma aleación en tensión se logra deformar hasta 82% a temperatura ambiente, que es una deformación 4 veces mayor que la que resisten las aleaciones de aluminio.

## 1.2 Separaciones de fase

El estudio de los cambios de fases en materiales es importante para entender su comportamiento y propiedades. Por ejemplo en aleaciones la precipitación de una segunda fase puede afectar su resistencia mecánica, tenacidad, termofluencia y resistencia a la corrosión.

La precipitación comúnmente resulta de la descomposición de una solución sólida sobresaturada durante el enfriamiento de la aleación. Por lo tanto, la microestructura de la aleación permite controlar las propiedades mecánicas y con ello poder predecir su comportamiento durante su desempeño en un componente industrial. Así, el entendimiento y la aplicación de los fundamentos de termodinámica, los mecanismos y la cinética de la reacción de precipitación en las aleaciones conduce al control microestructural y también es posible la predicción de la evolución de los precipitados de aleaciones sujetas a ciclos térmicos durante su procesamiento y/o vida de servicio [7].

Tradicionalmente, la formación de una fase precipitada se relaciona con dos mecanismos de descomposición: Nucleación y Crecimiento y Descomposición Espinodal. Esto dio origen a la Teoría Clásica de Nucleación y Crecimiento y a la Teoría de Descomposición Espinodal [8].

### 1.3 Nucleación y crecimiento vs. descomposición espinodal

En el estudio de las transformaciones de fases se acostumbra distinguir entre dos clases diferentes de reacciones de separación, dependiendo de:

A) Si la solución experimenta un temple poco profundo (del punto 0 a 1 de la figura 2a) de la región metaestable.

B) Si el temple es muy profundo dentro de la región de inestabilidad de la laguna de inmiscibilidad (del punto 0 al 2 en la figura 2a).

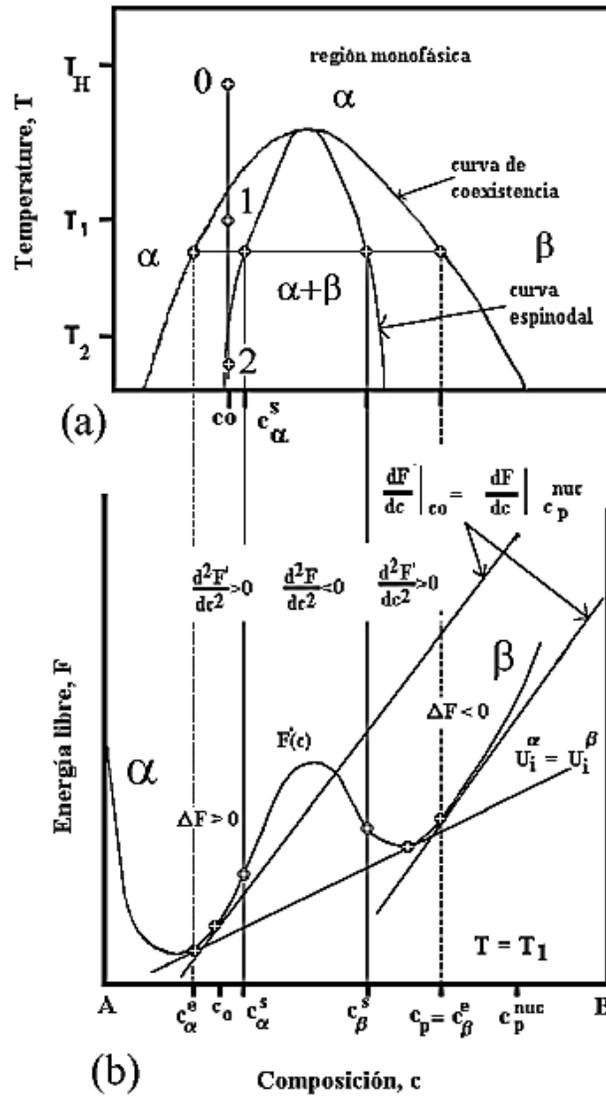


Figura 2. (a) Diagrama de fases de una aleación modelo binario con constituyentes A y B. La región bifásica está subdividida por la curva espinodal en dos regiones: metaestable e inestable. (b) Curvas esquemáticas de energía libre vs composición para una temperatura  $T=T_1$  [9].

### Caso (a)

La descomposición se inicia mediante la formación de racimos o agrupaciones (clusters) ricos en soluto. Como se puede inferir en la figura 2 (b), solo fluctuaciones de composición térmica con amplitudes de composición  $\langle c-c_0 \rangle$  suficientemente grandes, favorecen la disminución de la energía libre del sistema ( $F < 0$ ) y permiten la formación de núcleos estables [9].

De acuerdo con la construcción de las tangentes para la composición dada  $C_0$  de la solución sólida inicial, la mayor reducción en energía  $F$  se obtiene por un núcleo con la composición  $C_p^{nuc}$ , la cual depende de  $C_0$  en vez de la composición de equilibrio,  $c_p = c_\beta^e$ . El último término es la composición terminal de la segunda fase de  $\beta$  que existe en equilibrio con la fase  $\alpha$  de composición  $c_\alpha^e$ . La formación de núcleos estables mediante la formación de fluctuaciones de composición de heterofase localizada, figura 3 (a), requiere que la barrera para la nucleación ( $> 5kT$ ) se supere y es característica del periodo de incubación. Esto define a la solución sólida homogénea en el punto 1 de la figura 3 (b) como metaestable y a la transformación como nucleación y crecimiento [9].

### Caso (b)

La solución sólida de no equilibrio con una composición inicial  $c_0 > c_\delta^\alpha$ , figura 2 (b), es inestable con respecto a la formación de las fluctuaciones de composición distribuidas espacialmente con pequeñas amplitudes. Por esto, la reacción de descomposición de una solución

inestable, llamada descomposición espinodal, se inicia mediante la formación espontanea de fluctuaciones de composición y el subsiguiente crecimiento de las mismas en forma de coherente, figura 3 (b).

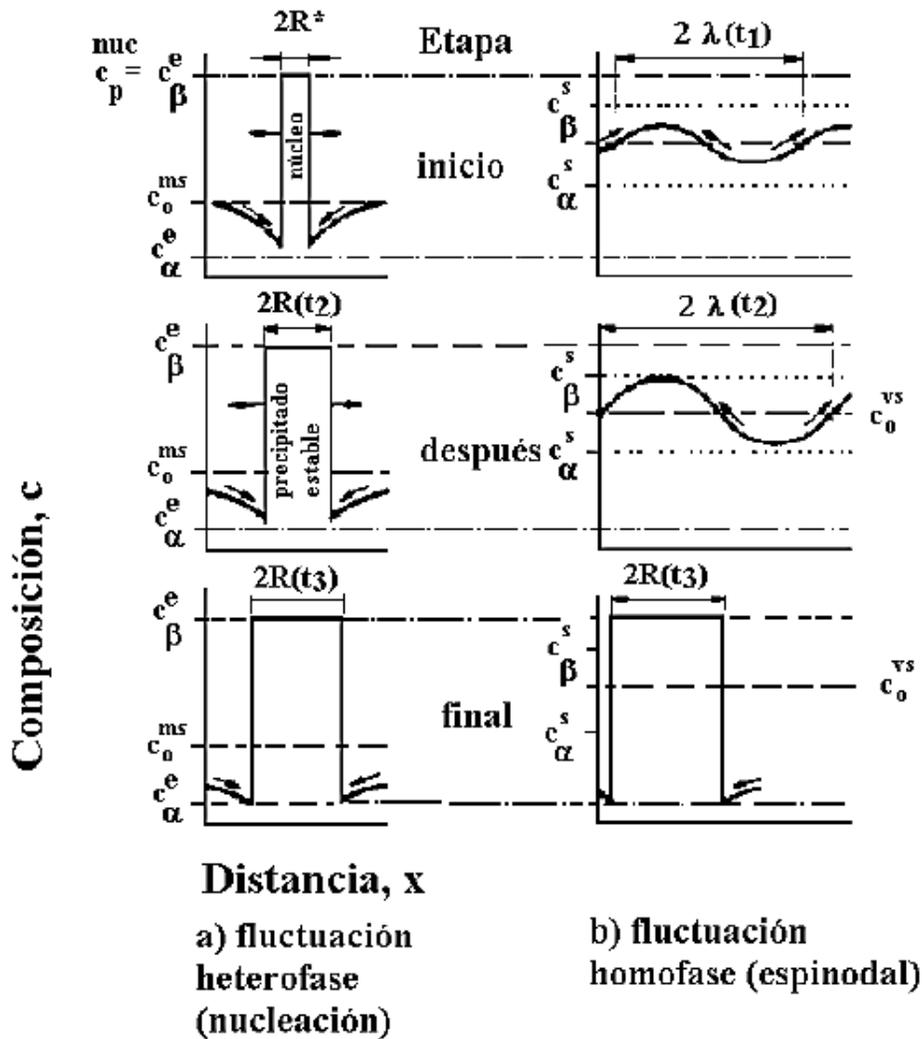


Figura 3. Variación de la distribución de soluto durante a) una reacción de nucleación y crecimiento y B) una reacción continua de descomposición espinodal, ambas al inicio ( $T_1$ ) y al final ( $T_3$ ) de la reacción de descomposición. [9]

#### 1.4 Teoría clásica de nucleación y crecimiento

En la actualidad, la teoría clásica de nucleación y crecimiento se basa en una parte estática y otra dinámica. En la primera, los cambios de energía libre se asocian con la formación de un cluster (Teoría de Gibbs). En la parte dinámica se analiza de la cinética de la decadencia de la solución sólida, la cual se describe por una distribución de microclusters sin interacción mutua en términos del tiempo de evolución, Teoría de Volmer y Weber [10].

Para la Teoría de Gibbs [9] se considera que la nueva fase formada tiene una composición fija y una intercara bien definida entre matriz y la nueva fase. El cambio de energía libre de Helmholtz para la formación de un embrión coherente de radio  $R$ , dando origen a la deformación elástica coherente, está dada por la ecuación (1) y representado en la figura 4.

$$\Delta F(R) = (\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}) \left( \frac{4}{3} \pi R^3 + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\beta} \right) \quad (1)$$

Donde el término  $\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}$  representa la fuerza motriz por unidad de volumen y  $\sigma_{\alpha\beta}$  la energía interfacial específica. El primer término de la ecuación toma en cuenta la energía para la formación del núcleo y es negativo y proporcional a  $R^3$ . El segundo término es la energía para formar la intercara y es proporcional a  $R^2$  con una contribución positiva a  $\Delta F(R)$ .

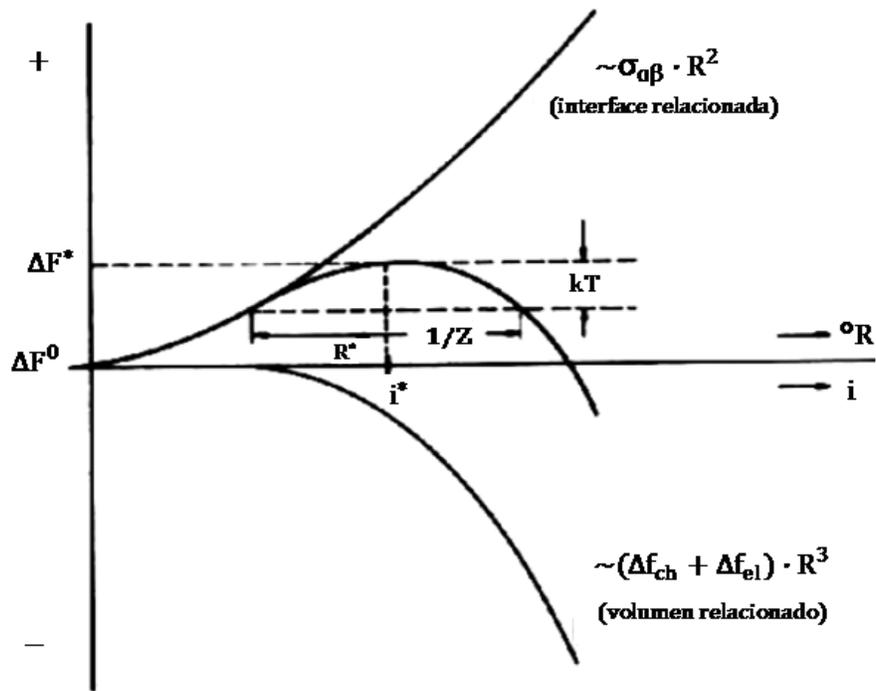


Figura 4. Representación esquemática de los cambios asociados de energía libre de Helmholtz con respecto a la formación del embrión, como función del radio coherente con el embrión  $R$  o el número de átomos  $i$  en el embrión [10].

Para que un cluster o embrión pase a ser un núcleo estable se requiere que la energía de formación del embrión  $\Delta F(R)$  sobrepase el valor máximo en  $R \equiv R^*$  con:

$$R^* = \frac{2\sigma_{\alpha\beta}}{\Delta f_{ch} + \Delta f_{el}} \quad (2) \quad \gamma$$

$$\Delta F(R^*) = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}}{3(\Delta f_{ch} + \Delta f_{el})} \quad (3)$$

Es decir, el embrión debe vencer la barrera energética  $\Delta F(R^*)$  para convertirse en núcleo. Las limitaciones de esta teoría son el considerar la forma y composición química del núcleo, así como la energía interfacial de la intercara matriz-nueva fase son fijas.

Por otro lado, la teoría de nucleación en su parte dinámica fue propuesta por Volmer y Weber [4]. Ellos consideraron que existe una distribución de tamaños de partículas de cero para cluster de un tamaño  $R > R^*$  y que los cluster con un tamaño  $R > R^*$  decaen artificialmente para mantener la sobresaturación de la matriz aproximadamente constante.

La distribución en estado estacionario de tamaños de clusters  $C(i)$  está dado por la ecuación 4 y se muestra en la figura 5.

$$C(i) = N_0 \exp \left[ -\frac{\Delta F(i)}{kT} \right] \quad (4)$$

Donde  $N_0$  es el número de átomos por unidad de volumen,  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. En esta teoría la velocidad de nucleación en estado estacionario  $J^{svw}$  se obtiene por el producto de  $C^*$  y la velocidad  $\beta$  en la cual un átomo soluto se incorpora a un núcleo de tamaño crítico:

$$J^{svw} = \beta N_0 \exp \left[ -\frac{\Delta F(i)}{kT} \right] \quad (5)$$

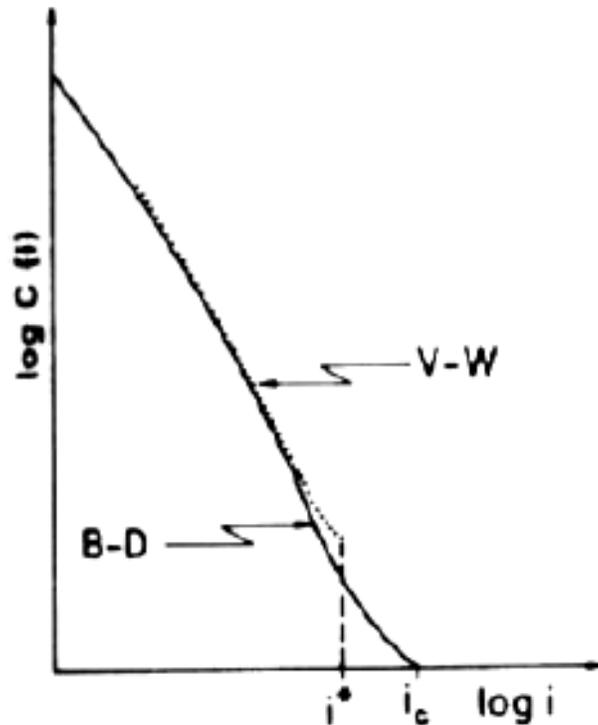


Figura 5. Distribución del estado estacionario de tamaño de embrión de la teoría de Volmer-Weber y Becker-Döring [10].

Uno de los principales problemas de la Teoría Cinética de Volmer-Weber es que los núcleos de un tamaño mayor al crítico no se consideran en la distribución de tamaños de clusters o embriones. Eso fue tomado en cuenta en la teoría de Becker- Döring a través del factor de Zeldovich,  $Z$  y la ecuación (5) se transformó a:

$$J^S_{vw} = Z\beta N_0 \exp \left[ -\frac{\Delta F(i)}{kT} \right] \quad (6)$$

A pesar de las limitaciones de la Teoría Clásica de Nucleación y Crecimiento, existen diferentes trabajos que han intentado corroborar experimentalmente la Teoría Clásica de Nucleación.

La nucleación en aleaciones del tipo de solución sólida requiere que en ciertas regiones de la solución sólida la composición debe cambiar y estas regiones de nueva composición deben ser estables. En la teoría clásica de la nucleación se supone que estas nuevas regiones (núcleos) tienen dimensiones de alrededor de  $10 \text{ \AA}$ . En consecuencia, la interfase entre el núcleo y la matriz de solución sólida poseerá una discontinuidad estructural distinta y por lo tanto, poseerá una energía libre positiva e inhibir la nucleación.

La interfase entre la matriz y la región de la nueva composición es difusa en la naturaleza y no presenta una discontinuidad estructural distinta que se caracteriza por una energía libre positiva. Para producir una región de composición nueva en gran medida requeriría una fluctuación de largo alcance en la composición, lo que tendería a una solución de sólido original sin mezclar. Es evidente que una fluctuación de dicha composición sería más probable que ocurra si la composición de la solución sólida original fuera entre los puntos espinodal de la aleación. Por tanto, este tipo de cambio de la composición de largo alcance que lleva a la formación de una nueva fase se llama descomposición espinodal.

Un mecanismo para la formación de nuevas fases ha sido durante mucho tiempo objeto de debate, pero los trabajos teóricos de Cahn y Hilliard ha dado lugar a experimentos críticos que muestran que este proceso ocurre en algunos casos [9].

### 1.5 Descomposición espinodal

Hilliard fue el primero en demostrar, sobre la base de un modelo unidimensional, que las estructuras moduladas se pueden formar

cuando una aleación está dentro de la región espinodal del diagrama de fases. Cahn desarrolló un modelo más general, que se aplica en tres dimensiones y que contiene un término para el efecto de los esfuerzos de coherencia [10].

La descomposición espinodal es una mezcla de dos fases a escala fina, homogéneas resultantes de una separación de fase que tiene lugar en ciertas condiciones de temperatura y composición. Las fases producidas por la descomposición espinodal de una solución sólida sobresaturada difieren en la composición de la fase madre, pero tienen esencialmente la misma estructura cristalina. La precipitación por descomposición espinodal puede ocurrir junto con una reacción ordenada, como veremos a continuación.

La transformación de fase simple que se puede obtener por un producto de reacción de descomposición espinodal, dentro de una laguna de miscibilidad estable o metaestable, tal como se muestra en la figura 6. Si una solución sólida de composición  $C_0$  es tratada en el campo de fase única a una temperatura  $T_0$ , el envejecido a una temperatura intermedia  $T_A$ , la aleación de una sola fase tiende a separarse en una mezcla de dos fases.

En la temperatura  $T_A$ , la composición de las fases conjugadas  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  en condiciones de equilibrio son  $C_1$  y  $C_2$ , respectivamente. Sin embargo, la solución sólida sobresaturación se puede descomponer en dos fases a lo largo de dos caminos de reacción diferentes.

En pequeños enfriamientos o sobresaturaciones bajas ( $T_A'$ ), la solución es metaestable; la aparición de una segunda fase requiere

relativamente grandes fluctuaciones de composición localizadas. Este es el proceso de nucleación clásica, dando lugar a "núcleos críticos", que pueden crecer de forma espontánea. Como las partículas de la nueva fase crecen por difusión, la composición de la matriz se ajusta hacia el equilibrio.

En gran sobresaturación ( $T_A$ ), la solución es inestable, y la mezcla de dos fases se desprende poco a poco por el continuo crecimiento de las fluctuaciones de amplitud inicialmente pequeña, véase la figura 6. La velocidad de reacción está controlada por la velocidad de la migración atómica y la difusión de distancias involucradas, que dependen de la escala de la descomposición (sobreenfriamiento). Por lo tanto, las estructuras espinodales se refieren a la fase en que las mezclas se derivan de un proceso cinético particular, que rige las etapas iniciales de la separación de fases. La línea de espinodal que se muestra en la figura 6 no es un límite de fase, pero es una demarcación que indica una diferencia en la estabilidad termodinámica.

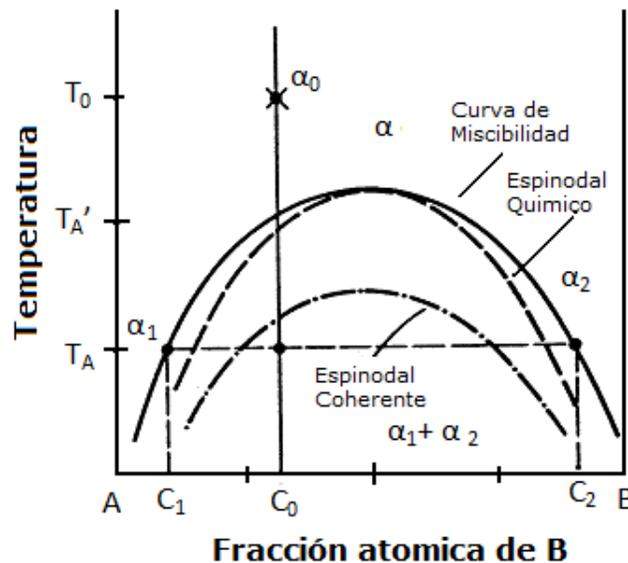


Figura 6. Curva de miscibilidad en estado sólido y línea espinodal (química y coherente) [11].

## 1.6 Teoría de descomposición espinodal

La descomposición espinodal es espontánea sin mezcla difusa distinguible agrupando a la nucleación clásica y el crecimiento en soluciones metaestables. Este diferente comportamiento cinético, que no requiere una etapa de nucleación, fue descrito por primera vez por Gibbs en su tratamiento de la estabilidad termodinámica de las fases superenfriadas o sobresaturado. La línea de espinodal en la figura 6 indica un límite de metaestabilidad con respecto a la respuesta del sistema a las fluctuaciones de composición. El lugar, llamado espinodal químico, es definido por los puntos de inflexión de las curvas de energía libre ( $f$ ) de composición isotérmica. Dentro de los espinodales donde, la solución sobresaturada es inestable y la descomposición espinodal puede ocurrir. La descomposición espinodal o separación de fase continua consiste en la amplificación selectiva de las ondas de longitud de onda larga de concentración dentro del estado sobresaturadas resultante de fluctuaciones aleatorias. La transformación se produce homogéneamente a lo largo de la aleación a través de la acumulación gradual de las regiones enriquecidas en soluto, lo que resulta en una estructura modulada de dos fases.

La descomposición espinodal también se ha presentado en otros sistemas como los eutécticos, los cuales presentan una región bifásica. Las fases involucradas en la descomposición espinodal usualmente presentan la misma estructura cristalina. La descomposición espinodal también se asocia a una entalpía de mezclado positiva de la solución. La curva espinodal está definida por la segunda derivada de la energía libre,  $d^2f/dc^2$ , y es igual a cero en los límites y negativa dentro del

espinodal. La amplitud de las fluctuaciones en composición se incrementa con el tiempo, lo que implica difusión arriba de la colina con coeficiente de difusión negativa.

Este incremento de amplitud ocurre hasta alcanzar la composición de equilibrio,  $c_1$  y  $c_2$ , como se observa en la figura 7.

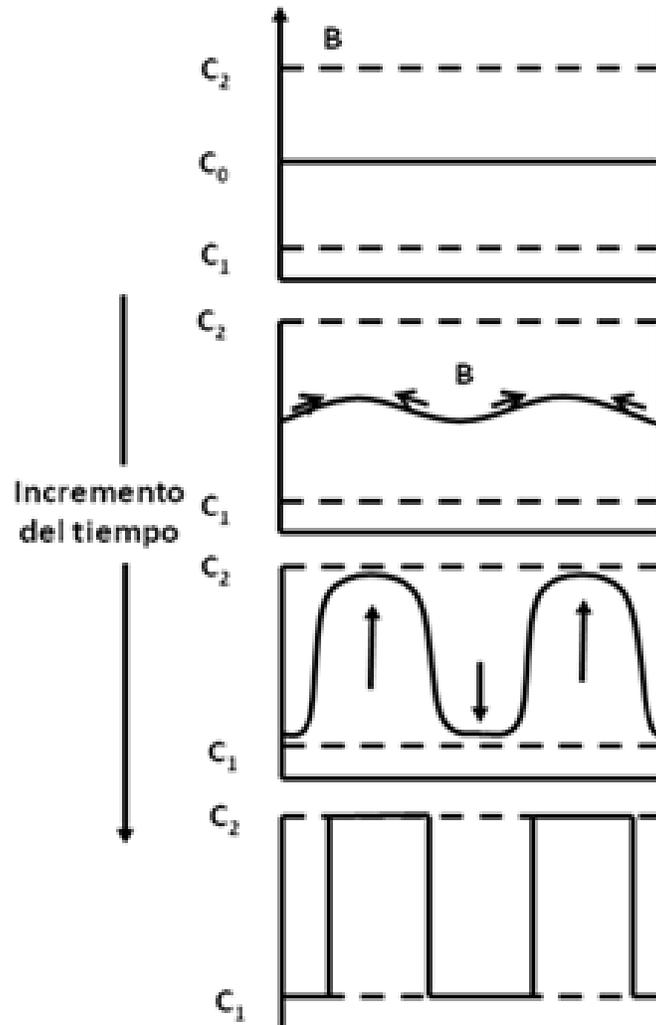


Figura 7. Perfiles de composición esquemáticos conforme aumenta el tiempo de una aleación dentro de la región espinodal [11].

La descomposición espinodal no está limitada a sistemas que tienen una laguna de inmiscibilidad estable. Todos los sistemas en los cuales las zonas Guinier Preston (GP) se forman contienen una laguna de inmiscibilidad coherente metaestable. Entre las lagunas de miscibilidad incoherente y coherente solamente se pueden formar núcleos libres de deformación coherente. La diferencia de temperatura entre la laguna de inmiscibilidad coherente e incoherente o entre espinodales coherentes y químico, dependen del valor absoluto de  $\eta$ . Cuando la diferencia en el tamaño atómico es grande,  $\eta$  también es grande y se requieren grandes sobreenfriamientos para vencer los efectos de la energía de deformación.

Los valores grandes de  $\eta$  en metales cúbicos se pueden contrarrestar si la deformación se acomoda sobre las direcciones  $\langle 100 \rangle$  elásticamente suaves [11].

Las etapas experimentales para llevar a cabo la descomposición espinodal incluyen:

- Solubilizar a una temperatura por encima del domo de la región espinodal para desarrollar una solución sólida uniforme y de una sola fase.
- Templar a temperatura ambiente.
- Envejecer a una temperatura dentro de la región espinodal, para iniciar la reacción, y mantenerlo el tiempo suficiente para completar la descomposición.

Las aleaciones espinodales exhiben varias características deseables:

1. Precipitados coherentes uniformes que pueden ser ordenados y que debido a su uniformidad demostrarían estabilidad a engrosar.
2. La supresión del resto de las reacciones de la difusión hasta que la reacción espinodal es completa; por lo tanto son insensibles a los defectos estructurales.
3. Una vez que se hayan obtenido los parámetros pertinentes, las predicciones con respecto a la estructura se puede hacer una composición óptima y el tratamiento térmico puede ser calculado [11].

### 1.7 Ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema multicomponente.

Cahn y Hilliard muestran que la energía libre de un volumen pequeño de una solución no uniforme puede expresarse como la suma de dos contribuciones, el gradiente de energía y la energía libre local  $f_0(C)$  de una solución homogénea. Esta es la ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema multicomponente.

$$\frac{\partial C_i(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nabla \left[ M_i \nabla \left( \frac{\partial f_0(C)}{\partial C_i} \cdot K_i \nabla^2 C_i \right) \right] \quad (7)$$

Si la movilidad de los elementos no depende de su posición en el espacio, la ecuación anterior de Cahn-Hilliard, ecuación (7), se reduce a una ecuación de diferencias finitas, ecuación (8) como:

$$\frac{C_i(x, y + \Delta t) - C_i(\vec{x}, t)}{\Delta t} = \frac{M_i}{(\vec{x})^2} \sum NN \left( \frac{\partial f_0(C)}{\partial C_i} - \frac{K_i}{(\Delta x)^2} \sum NN C_i(\vec{x}, t) \right) \quad (8)$$

Donde  $\sum NN$  indica las interacciones con los vecinos más cercanos y es equivalente al segundo operador de la derivada.

$$\Sigma NNF(x,y,t)=F(x+\Delta x,y,t)+F(x-\Delta x,y,t)+F(x,y+\Delta y,t)+f(x,y-\Delta y,t)+4F(x,y,t) \quad (9)$$

En este orden, dicha ecuación para un sistema multicomponente considerando la energía de deformación elástica se puede reducir a:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left[ \left( \frac{\partial f_i}{\partial C_i} + \frac{\partial f_e}{\partial f_i} - K_i \nabla^2 C_i \right) \right] \quad (10)$$

Usando un modelo de solución regular, la energía libre local se escribe en función de las energías libres molares de los elementos puros. [12]

### 1.8 Engrosamiento de una Segunda Fase

Finalmente, después de que la nueva fase se formó, la evolución microestructural de la misma continúa con su engrosamiento. Esto se debe principalmente a la disminución de la energía superficial de una partícula cuando ésta incrementa su tamaño. El proceso de engrosamiento puede ser controlado por difusión o por la intercara. Lifshitz y Slyozov [13] y Wagner [14] desarrollaron la Teoría de Engrosamiento controlado por difusión, que comúnmente se conoce como Teoría LSW. Estos autores consideraron que:

- Las fases involucradas son soluciones diluidas.
- La fracción volumétrica de la fase precipitada es cercana a cero.
- La fracción volumétrica de precipitados es constante.

Así, el engrosamiento bajo estas condiciones está dado por:

$$R^3 - R_0^3 = K_a t \quad (11)$$

Donde  $R_0$  y  $R$  son los radios promedios en el inicio y tiempo  $t$ , respectivamente.  $K_a$  es una constante de engrosamiento definida como:

$$K_a = \frac{8D\sigma V_m 2C_e}{9R_g T} \quad (12)$$

Siendo  $\sigma$  la energía interfacial de la intercara partícula/matriz,  $C_e$  la concentración del soluto en la matriz,  $D$  el coeficiente de difusión y  $V_m$  el volumen molar de la partícula. Así mismo, la teoría LSW predice la distribución de tamaños de partícula, figura 8.

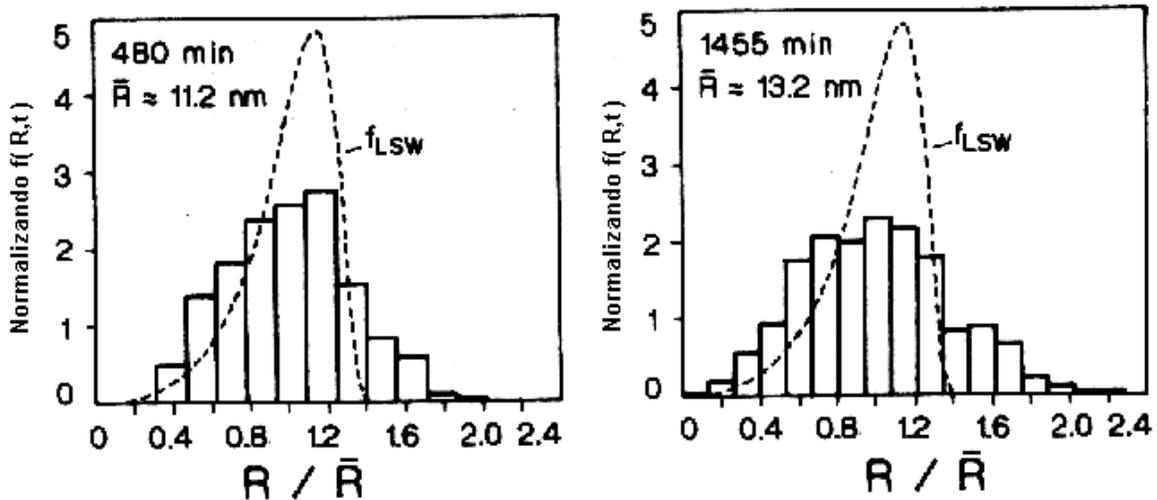


Figura 8. Distribución de tamaño de partícula en un aleación Ni-8.74 % peso Ti, después de ser envejecida a 692 °C a los tiempos dados. Se compara con la forma invariante de la curva de la teoría LSW incluida.

Cabe decir que, se han realizado muchos esfuerzos para extender la teoría LSW a casos más realistas de fracciones volumétricas de precipitados finitas y para investigar la influencia de la forma en la

distribución de tamaños y cinética de engrosamiento. El problema principal es determinar el efecto de la interacción difusional entre partículas de un tamaño dado. Estas teorías caen en dos tipos: en Teorías del Medio Efectivo y Estadísticas que se basan en la solución del campo de difusión en un sistema de multipartículas. Todas las teorías concuerdan en que la presencia de una fracción volumétrica diferente de cero no cambia el exponente de la Teoría LSW. Sin embargo, ésta sí afecta la forma de la distribución de tamaños de partículas.

### 1.9 Método de Campo de Fases

Los modelos del campo de fases se desarrollaron originalmente para estudiar el fenómeno de solidificación y otros procesos de crecimiento. A diferencia de las otras aproximaciones, el modelo de campo de fases describe una microestructura mediante un grupo de variables dependientes de campo a partir de las cuales la distribución espacial de los granos o dominios de las diferentes fases y límite entre ellos puede ser analizado. Un ejemplo típico de las variables de campo son la concentración y el parámetro de orden de largo alcance, los cuales caracterizan las heterogeneidades composicional y estructural, respectivamente. Para lograr vencer los problemas inherentes a un límite móvil, el modelo de campo de fases utiliza la aproximación de una interfase difusa para la evolución microestructural.

Tres ejemplos sencillos se presentan en la figura 9 para ilustrar el uso de las variables de campo que describen diferentes morfologías. En la parte superior e inferior de la figura, se presentan las diferentes morfologías y su correspondiente variable de campo. Por ejemplo, la figura 9 (a) a una fase desordenada homogénea con variable de campo

Co. La figura 9 (b) muestra una mezcla de dos fases isoestructural descrita por un campo de composición no homogéneo  $c$ . Por último, se tiene una monofase con límites de dominio antifase caracterizado por el parámetro de orden de largo alcance  $\eta(r)$ . Las variables  $c$  y  $\eta$  son continuas a través de la intercara entre las fases o dominios.

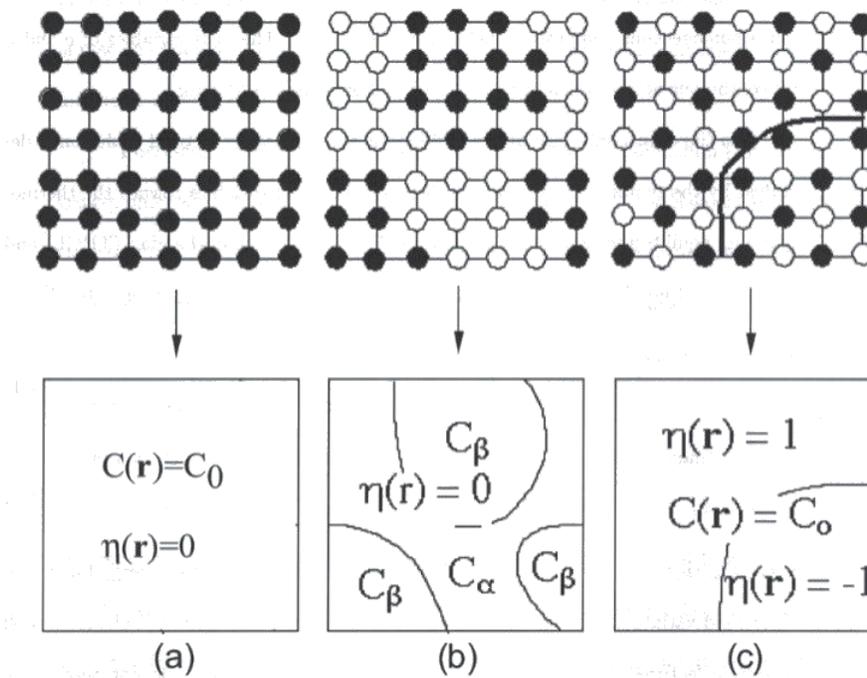


Figure 9. Representación esquemática de diferentes morfologías y sus correspondientes variables de campo [15].

En el modelo cinético de campo de fases con interface difusa, la evolución microestructural se describe mediante la evolución espacial y temporal de las variables de campo desplazándose hacia el equilibrio termodinámico, gobernado por la ecuación de difusión no lineal de Cahn-Hilliard y la ecuación de Allen-Cahn [15]:

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -M \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial c(\mathbf{r}, t)} \quad (13)$$

$$\frac{\partial \eta_p(r,t)}{\partial t} = -L_{pq} \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial \eta_q(r,t)} \quad (14)$$

Donde  $L_{pq}$  y  $M$  son coeficientes cinéticos.  $F$  es la función de energía libre en términos de las variables de campo. Las soluciones de estas ecuaciones proveen la morfología así como también las características cinéticas de la evolución microestructural para un sistema de aleación dado. Los límites interfaciales no necesitan ser especificados previamente, sino que emergen como una parte de la solución numérica. Por lo tanto, el modelo de interfase difusa ofrece la flexibilidad y generalidad de resolver favorablemente las dificultades enfrentadas por la aproximación de la interfase definida.

En la teoría de Cahn-Hilliard la energía interfacial se introduce a través de términos de energía debida al gradiente composicional. La energía libre total  $F$  del sistema inhomogéneo está dada como:

$$F = \int_V \left[ f(c) + \frac{1}{2} k (\nabla c^2) \right] dV \quad (15)$$

Donde  $f(c)$  es la densidad de energía libre local y  $k$  es el coeficiente de la energía del gradiente, el cual puede ser relacionado a los parámetros de interacción atómica. La derivada de  $F$  con respecto a  $c$  es la siguiente:

$$\frac{\partial F}{\partial c} = \frac{\partial f}{\partial c} - k \nabla^2 c \quad (16)$$

Substituyendo la ecuación se obtiene la ecuación no lineal de Cahn-Hilliard:

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \nabla \cdot M \nabla \left[ \frac{\partial f}{\partial c} - k \nabla^2 c \right] \quad (17)$$

## 2 Metodología numérica

La ecuación no lineal de Cahn- Hilliard para un sistema de múltiples componentes con una movilidad constante se puede reducir a la siguiente ecuación [16]:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = M_i \nabla^2 \left( \frac{\partial f_0(c)}{\partial C_i} - K_i \nabla^2 C_i \right) \quad (18)$$

Donde  $c_i(x,t)$  es la concentración como función de la distancia  $x$  y el tiempo  $t$ ,  $M_i$  es la movilidad atómica,  $f_0$  es la energía libre local, y  $K_i$  el coeficiente del gradiente de energía.

La energía local de  $f_0$  se definió utilizando el modelo de solución de sub-sub-regular para soluciones sólidas,  $f_{cc}$ ,  $f_0^{fcc}$ , de la siguiente manera [17]:

$$f_0^{fcc} = X_{Al} f_{Al}^{fcc} + X_{Zn} f_{Zn}^{fcc} + X_{Al} X_{Zn} \sum^n L_{Al,Zn}^{fcc} (X_{Al} - X_{Zn})^n \quad (19)$$

Y para el sistema de aleaciones ternarias:

$$f_0^{fcc} = X_{Al} f_{Al}^{fcc} + X_{Cu} f_{Cu}^{fcc} + X_{Zn} f_{Zn}^{fcc} + X_{Al} X_{Zn} \sum^n L_{Al,Zn}^{fcc} (X_{Al} - X_{Zn})^n \\ + X_{Al} X_{Cu} \sum^n L_{Al,Cu}^{fcc} (X_{Al} - X_{Cu})^n + X_{Cu} X_{Zn} \sum^n L_{Cu,Zn}^{fcc} (X_{Cu} - X_{Zn})^n \quad (20)$$

Dónde  $X_{Al}$ ,  $X_{Zn}$  y  $X_{Cu}$  y  $f_{Al}$ ,  $f_{Zn}$  y  $f_{Cu}$  son la fracción molar y la energía libre pura de Al, Zn y Cu, respectivamente, y  ${}^nL_{Al,Cu}^{fcc}$ ,  ${}^nL_{Al,Zn}^{fcc}$  y  ${}^nL_{Cu,Zn}^{fcc}$  son los parámetros de interacción para la ecuación de Redlich - Kister. Esta es una función lineal de la temperatura T de acuerdo con la siguiente ecuación:

$${}^nL_{i,j}^{fcc} = a_n + b_n T \quad (21)$$

Cuando  $a_n$  y  $b_n$  son constantes y  $n$  el exponente varía de 0 a 3. Todas estas constantes termodinámicas se muestran en la Tabla 1 [17].

Tabla 1. Constantes termodinámicas para el sistema Al-Zn -Cu [17].

an, b J/mole	a0	b0	a1	b1	a2	b2	a3	b3
${}^nL_{Al,Zn}^{fcc}$	7297.48	0.47512	6612.88	-4.5911	-3097.19	3.30635	0	0
${}^nL_{Al,Cu}^{fcc}$	-52290	2	37940	-2	900	0	-1300	0
${}^nL_{Zn,Cu}^{fcc}$	-42803.75	10.02258	2936.39	-3.05323	9034.2	-5.39314	0	0

En el caso de aleaciones binarias de Al - Zn la ecuación no lineal de Cahn- Hilliard se utilizó para el análisis de descomposición de fases:

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = M_{Al,Zn} \left[ \frac{\partial f_{Al,Zn}}{\partial C_{Al}} - K_{Al,Zn} C_{Al} \right] \quad (22)$$

Se emplearon las dos ecuaciones siguientes para analizar la descomposición de fases en las aleaciones ternarias de Al-Zn-Cu:

$$\frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = M_{Al-Cu} \left[ \frac{\partial f_{Al-Zn-Cu}}{\partial C_{Al}} - K_{Al-Cu} C_{Al} \right] \quad (23)$$

$$\frac{\partial C_{Zn}}{\partial t} = M_{Al-Zn} \left[ \frac{\partial f_{Al-Zn-Cu}}{\partial C_{Zn}} - K_{Al-Zn} C_{Al} \right] \quad (24)$$

Es decir, dos ecuaciones se resuelven simultáneamente con el fin de obtener las concentraciones de aluminio y zinc como una función de la posición y el tiempo.

La movilidad atómica  $M_i$  es relacionada con el coeficiente de interdifusión  $\bar{D}_i$ , de la siguiente manera:

$$\bar{D}_i = M_i \left( \frac{\partial^2 f_o}{\partial c_i^2} \right) \quad (25)$$

La movilidad atómica  $M_i$  se determina utilizando la ecuación (25) y el procedimiento propuesto por Honjo y Saito [12]:

$$M_{Al-Zn} = \frac{D_{Al-Zn}}{2\Omega_{Al-Zn} + 4RT} \quad (26)$$

$$M_{Al-Cu} = \frac{D_{Al-Cu}}{2\Omega_{Al-Cu} + 4RT} \quad (27)$$

Donde  $D_{Al-Zn}$  y  $D_{Al-Cu}$  son los coeficientes de difusión de Zn, la difusión en aluminio y la difusión de cobre en aluminio que se muestran en la Tabla 2 [18].

El coeficiente de gradiente de energía  $K_i$  se define como lo propone Hilliard: [19]

$$K_i = \left(\frac{2}{3}\right) h_{0.5}^M r_0^2 \quad (28)$$

Donde  $h_{0.5}^M$  es el calor de la mezcla por unidad de volumen en  $c = 0.5$  y  $r_0$  es la distancia más cercana. El coeficiente de energía de gradiente  $K_i$  se define como sigue:

$$K_{Al-Zn} = \frac{1}{12} a_{Al}^2 \Omega_{Al-Zn} \quad (29)$$

$$K_{Al-Cu} = \frac{1}{12} a_{Al}^2 \Omega_{Al-Cu} \quad (30)$$

Donde  $a_{Al}$  es el parámetro de red [18] también mostrado en la Tabla 2.

Tabla 2. Coeficientes de difusión y parámetro de red

DZn→Al cm <sup>2</sup> /s	0.25exp(-113000/RT) R=8.314 J/mole
DCu→Al cm <sup>2</sup> /s	0.29exp(-130000/RT)
fcc a <sub>Al</sub> (nm)	0.404 - 0.401

El efecto de la coherencia de la energía de deformación elástica es muy bajo [20] para estos dos sistemas, descubierto durante el procedimiento del cálculo.

Las ecuaciones (22), (23) y (24) se resolvieron mediante el método de diferencias finitas explícito con grado  $101 \times 101$  puntos - cuadrado con un tamaño de malla de 0.25 nm y un tamaño de paso de tiempo de 0.01 a 10 s. La simulación numérica se llevó a cabo en diferentes composiciones de aleación Al-Zn, 20, 25, 35 y 45% at de Zn, a temperaturas entre 50 y 300 °C durante tiempos de 10s a  $7.2 \times 10^6$ s. En el caso de las aleaciones ternarias, se realizaron varias composiciones, Al-5, 10, 15, 20 y 25% at. Zn, 5, 10, 15 y 20% at. Cu simulados numéricamente a temperaturas entre 400 y 450 °C durante tiempos de 3600 a  $7.2 \times 10^6$  s. Todas las composiciones de aleación fueron seleccionadas utilizando las lagunas de inmiscibilidad calculados con el programa Thermo -Calc [21].

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Diagrama de equilibrio de fases

La figura 10 muestra el diagrama de fases Al-Zn calculado por ThermoCalc [21]. Se puede observar una curva de miscibilidad en este tipo de sistema de aleaciones. Es bien sabido que la solución sobresaturada de la fase  $\alpha$  de estas aleaciones se descompone rápidamente en una mezcla de fases fcc Al-rica en  $\alpha_1$  y en Zn rica en  $\alpha_2$  como resultado del envejecimiento a alta o baja temperatura. La secuencia completa de precipitación durante el envejecido es seguida [22] por: primero la formación de (rica en Zn) esferas GPZ con un tamaño aproximado de entre 1-2 nm, que es completamente coherente con la matriz de fase Al-rica  $\alpha$ . Un envejecido más largo promueve el cambio de morfología de GPZ a una elipsoidal. Un subsecuente envejecido provoca la formación de una fase  $\alpha$  (rica en Zn) metaestable. Ésta es todavía más coherente con la matriz de fase  $\alpha$  con un tamaño aproximado de 10 nm. Un envejecido aún más prolongado en este tipo de aleaciones permite obtener el equilibrio cph de fase  $\eta$  (rica en Zn) que es incoherente con la matriz.

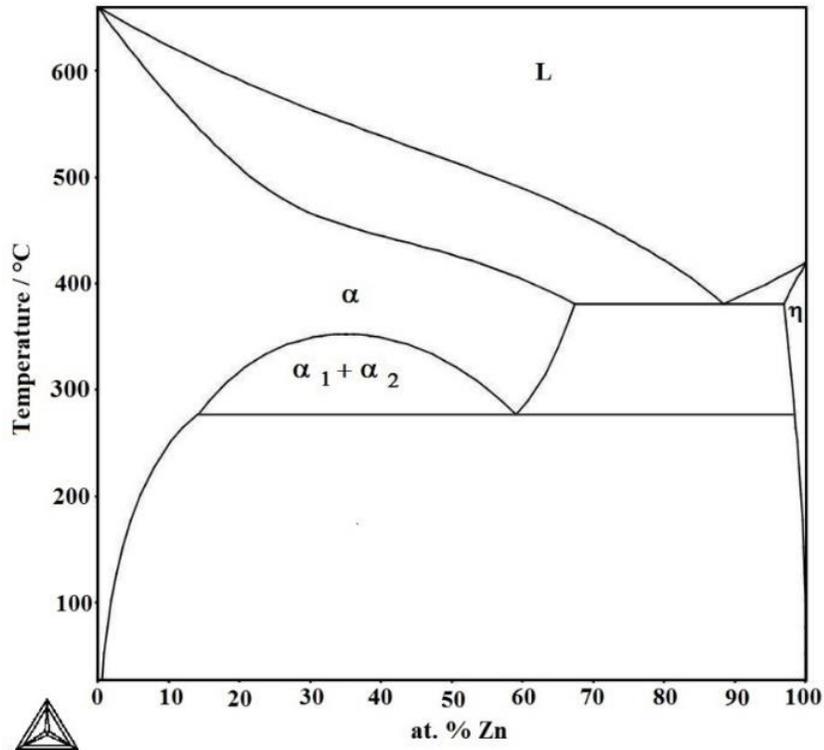


Figura 10. Diagrama de fases binario calculado en Thermo-Calc.

La curva de la laguna de inmiscibilidad Al-Cu-Zn, calculada por Thermo-Calc, a temperaturas de 400, 450, 500 y 550 °C se muestra en la figura 11. La extensión de la curva de inmiscibilidad decrece con el incremento de la temperatura. La curva de inmiscibilidad se desvanece a una temperatura cercana a los 597 °C que es superior a la temperatura máxima 350 °C en el sistema de aleaciones binarias. Este factor sugiere que la descomposición espinodal puede ocurrir a altas temperaturas en el sistema de aleaciones ternarias. Esta curva de inmiscibilidad también indica que la solución sólida sobresaturada de fase  $\alpha$ , se descompone en una mezcla de fases de Al-Zn rica en  $\alpha_1$  y Al-Cu rica en  $\alpha_2$ . Los resultados anteriores están de acuerdo con el estudio experimental reportado en la literatura [23] utilizando pares difusos binarios y ternarios llevados a cabo a temperaturas de recocido de 320 y 340 °C.

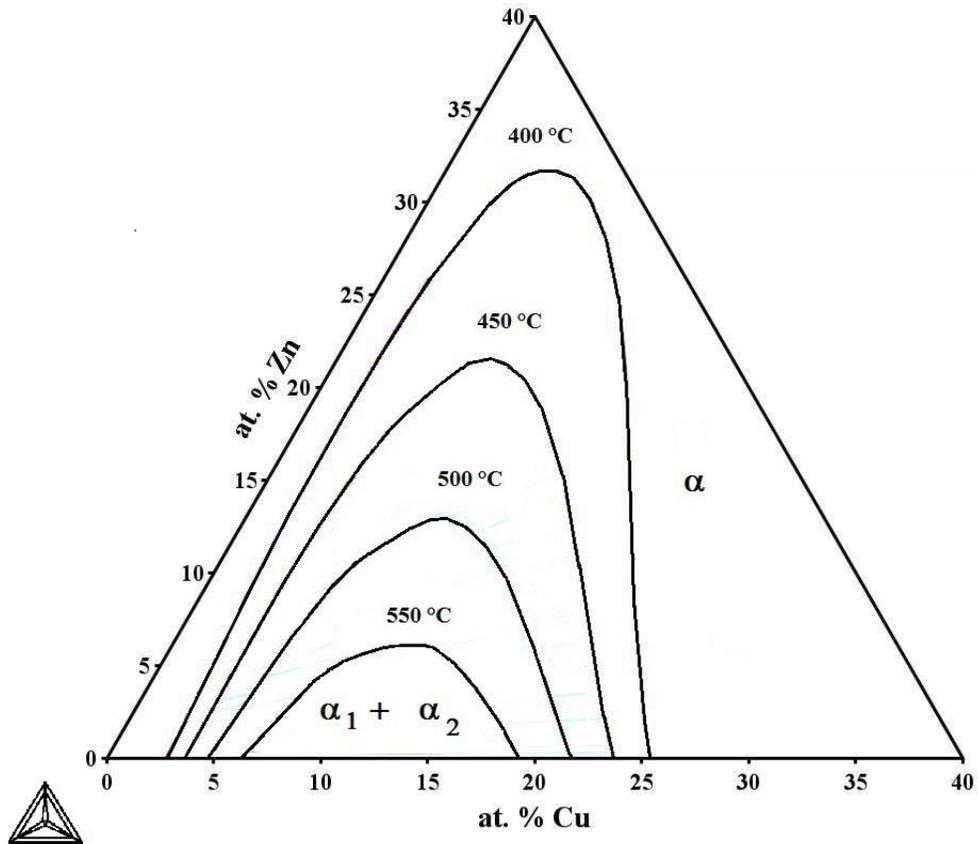


Figura 11. Diagrama de equilibrio de la curva de miscibilidad de Al-Zn-Cu calculado a diferentes temperaturas.

### 3.2 Descomposición de fases del sistema de la aleación Al-Zn

Se realizaron pruebas de simulación para la aleación Al-Zn a diferentes composiciones, temperaturas y tiempos. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

La figura 12 muestra los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-20% at. Zn envejecida a 150°C por diferentes tiempos, se puede observar el incremento de la modulación de amplitud de los perfiles de concentración de Zn con el tiempo. La reacción es muy rápida a tiempos de 0 a 70 s, después de los 70 s la concentración se comporta del mismo modo. Los valores están sobrepuestos para tiempos de entre 480 a 660 s. Todo lo anterior es un indicio más de que la descomposición espinodal se da de acuerdo con la teoría de Cahn-Hilliard [15] de descomposición espinodal.

La figura 13 ilustra la micrografía simulada para esta misma aleación, en la cual se observa la fase rica en Zn (gris), la morfología es irregular e interconectada, con el transcurso del tiempo de envejecimiento las fases se van orientando y su forma cambia a rectangular.

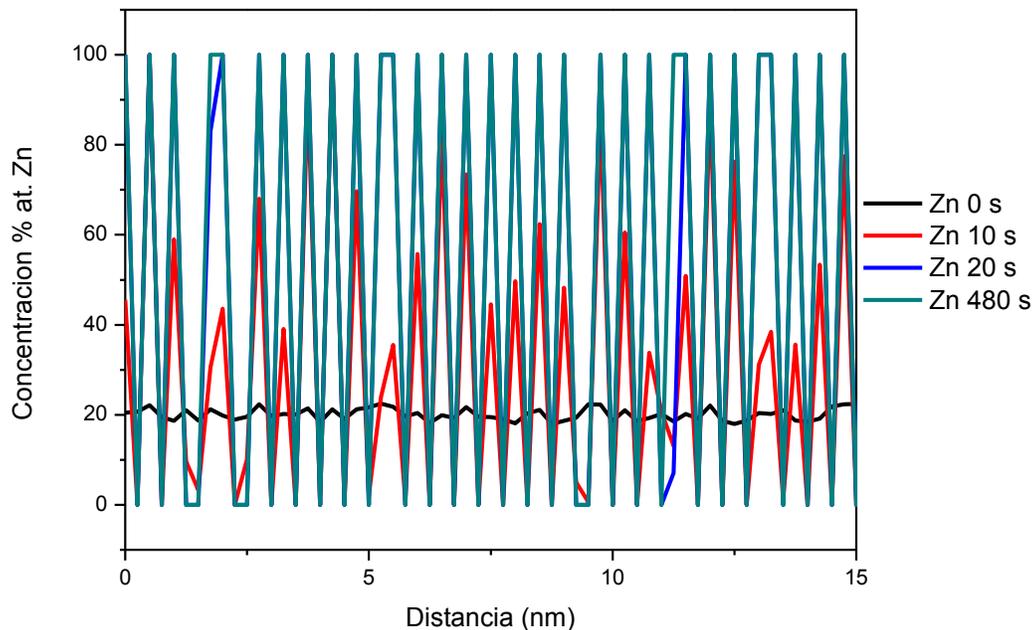


Figura 12. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-20% at. Zn, envejecido a 150°C por diferentes tiempos.

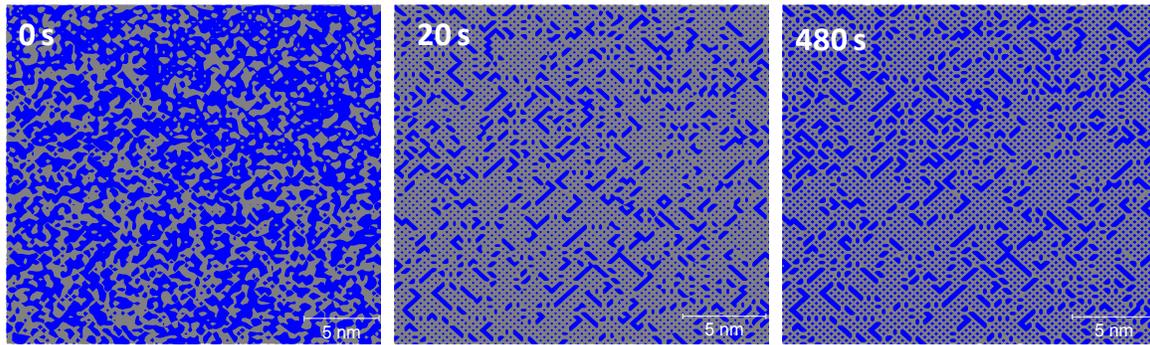


Figura 13. Micrografía simulada para la aleación Al-20% at. Zn envejecido a 150°C.

La figura 14 muestra el cambio de los perfiles de concentración de Zn en la aleación Al-25% at. Zn, envejecida a 50°C por diferentes tiempos. En la gráfica se observa el aumento de concentración de Zn, desde los primeros instantes de forma gradual hasta tiempos de 72000 s, después de este tiempo la concentración aumenta rápidamente hasta los 720000 s.

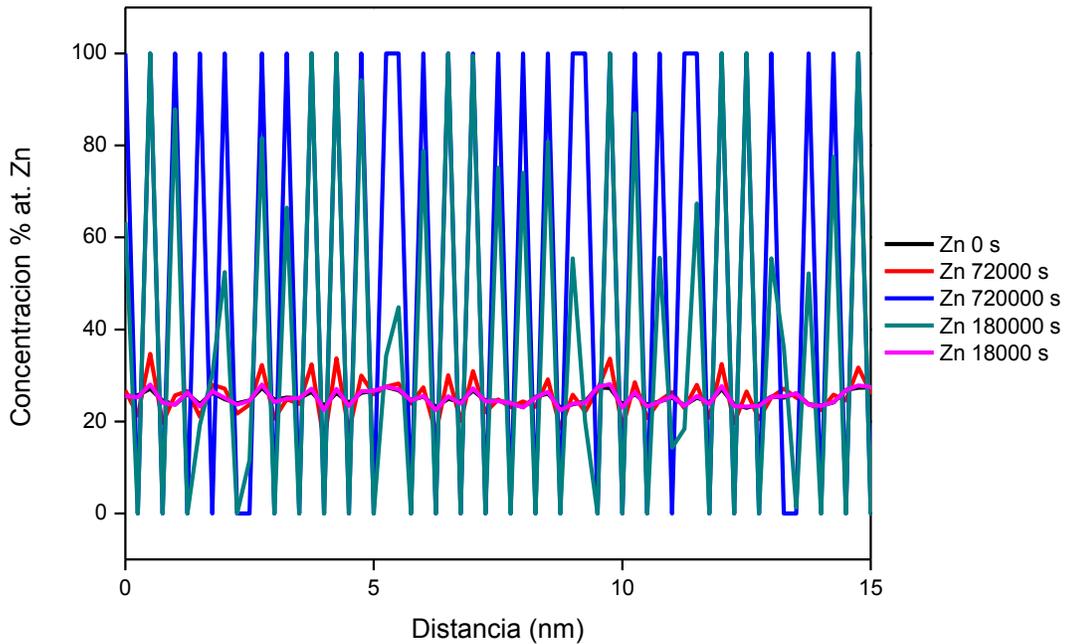


Figura 14. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-25% at. Zn, envejecido a 50°C por diferentes tiempos.

La figura 15 muestran los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-25% at. Zn envejecida a 100 °C por diferentes tiempos. Aquí se observa también que el comportamiento de la modulación de amplitud se incrementa gradualmente con el paso del tiempo. Asimismo se observa que la separación de fases es inmediata desde los primeros instantes de la simulación.

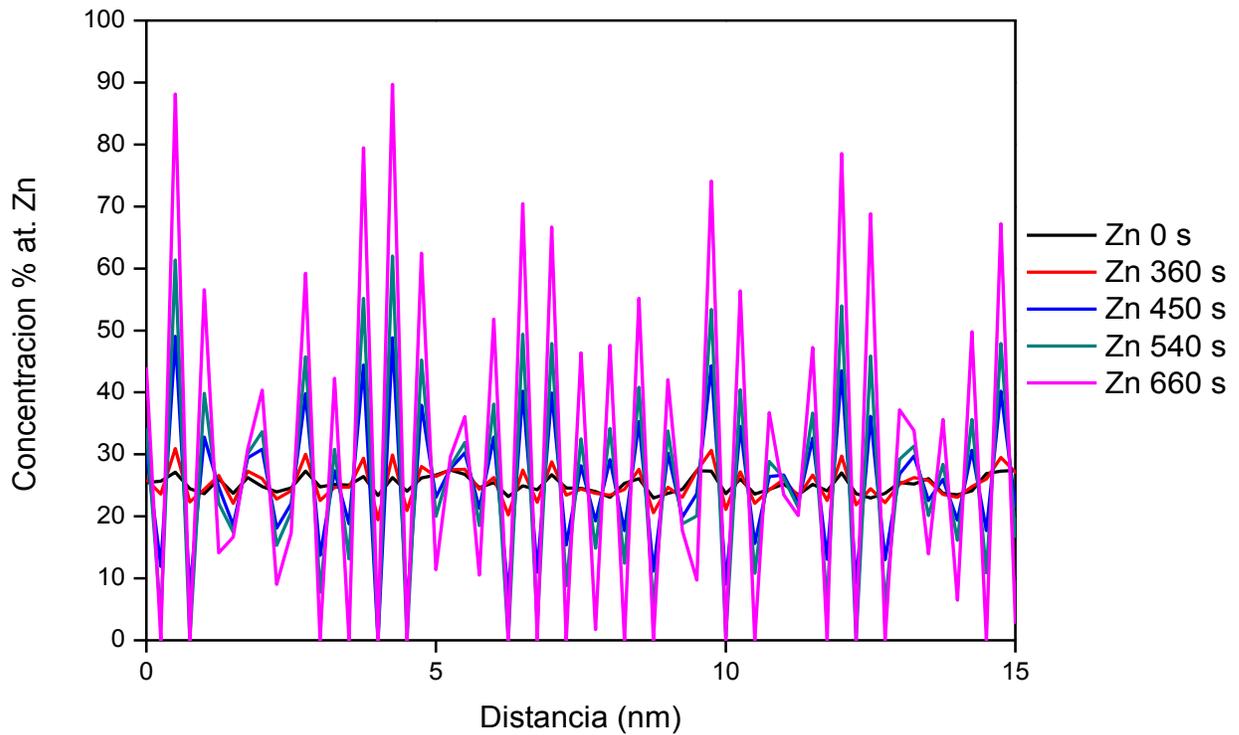


Figura 15. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al 25% at. Zn, envejecido a 100°C por diferentes tiempos.

La figura 16 muestra la evolución de los perfiles de concentración de Zn para una aleación 25% at. Zn envejecida a 125 °C por diferentes tiempos. Se observa que la modulación de amplitud de la concentración de Zn cambia rápidamente con el tiempo. Esta se realizó a tiempos cortos de no mayores de 100 s. Aquí es evidente que la descomposición de las fases es muy rápida y desde los primeros tiempos de envejecido para esta temperatura.

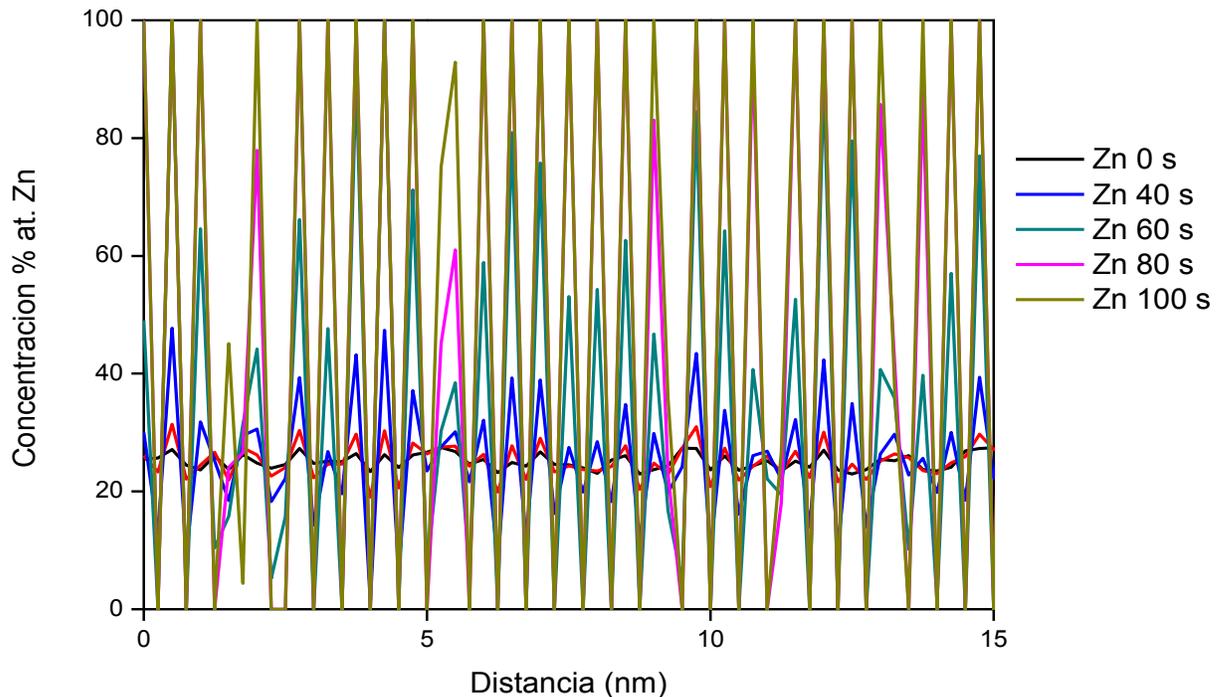


Figura 16. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-25% at. Zn, envejecido a 125 °C por diferentes tiempos.

Las figuras 17 y 18 muestran los perfiles de concentración de Zn para la aleación 25% at. Zn envejecida a 150 °C y 152 °C por diferentes tiempos. En ambos casos los patrones de concentración de Zn crecen gradualmente mostrando entre ellos pequeñas diferencias en el comportamiento con respecto al tiempo. Se puede ver que la descomposición espinodal ocurre en ambos casos con pequeñas diferencias en la amplitud de la concentración. En este caso la diferencia de temperatura es muy pequeña y los tiempos en los que se realizó la simulación es de 100 s en el primer caso y para el segundo es de 660 s; sin embargo, a pesar de la corta diferencia en tiempos el comportamiento es muy parecido.

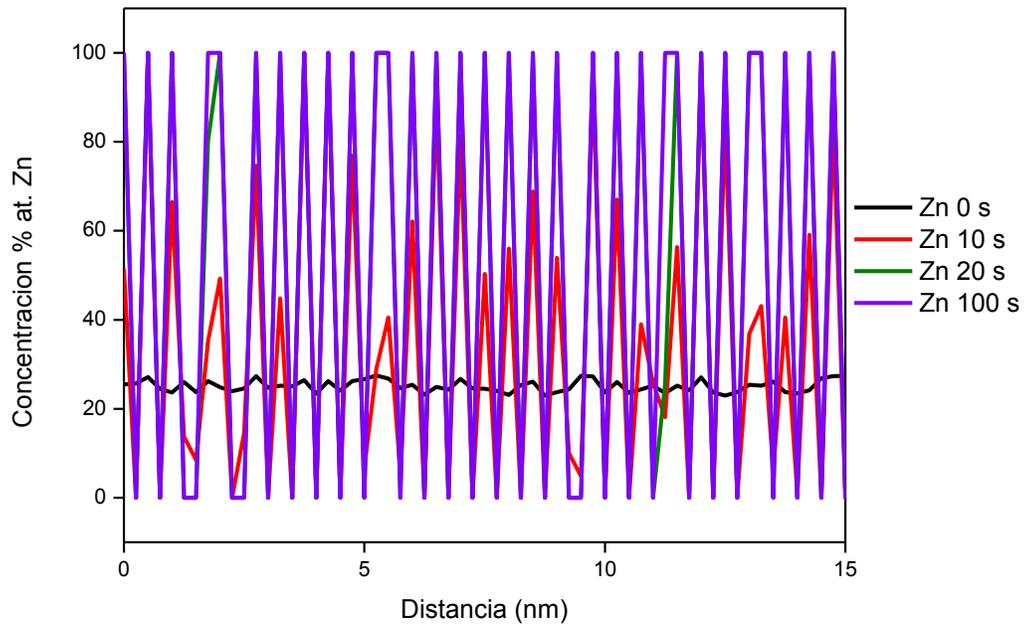


Figura 17. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al 25% at. Zn, envejecido a 150 °C por diferentes tiempos.

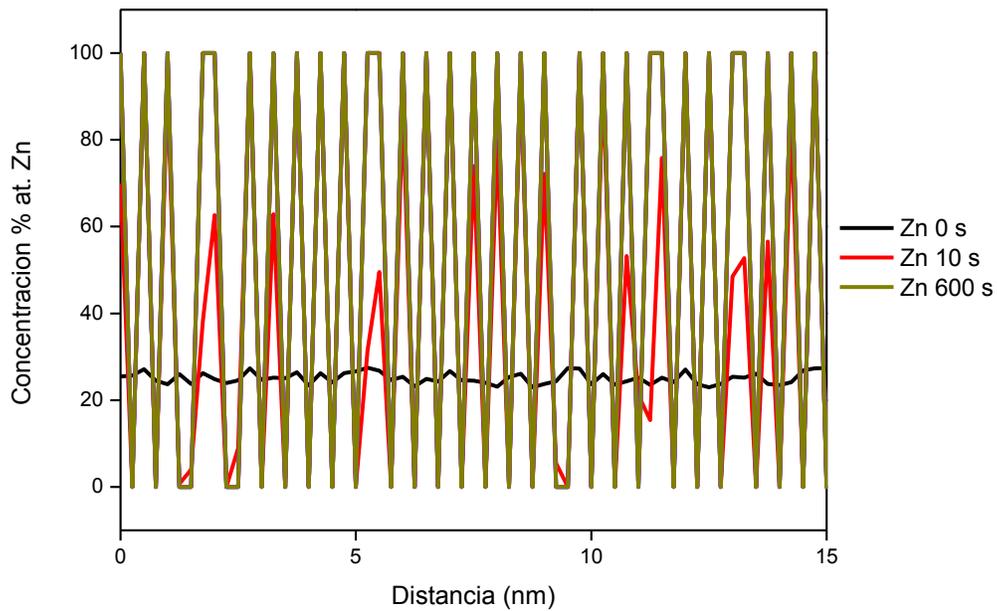


Figura 18. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-25% at. Zn, envejecido a 152 °C por diferentes tiempos.

La figura 19 es un ejemplo de la evolución de la microestructura simulada para la aleación Al-25% at. Zn envejecida a 125 °C por distintos tiempos. Aquí se muestra una fase rica en Zn (color gris), la morfología es irregular e interconectada. Esta morfología se hace más evidente con el transcurso del tiempo de envejecido.

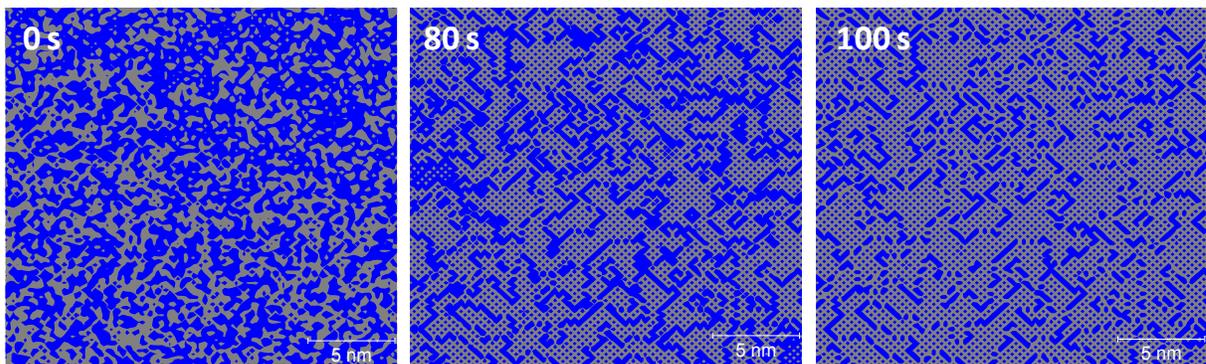


Figura 19. Micrografía simulada para la aleación Al 25% at. Zn envejecido a 125 °C.

La figura 20 presenta el comportamiento de los perfiles de concentración de Zn, para la aleación Al-35% at. Zn envejecido a 50 °C por diferentes tiempos. Se observa que la longitud de onda de la modulación es constante conforme se desarrolla la prueba en tiempos de 0 a 90,000 s. Mientras que el crecimiento de la amplitud es gradual y su incremento es muy rápido y hasta el término de la simulación.

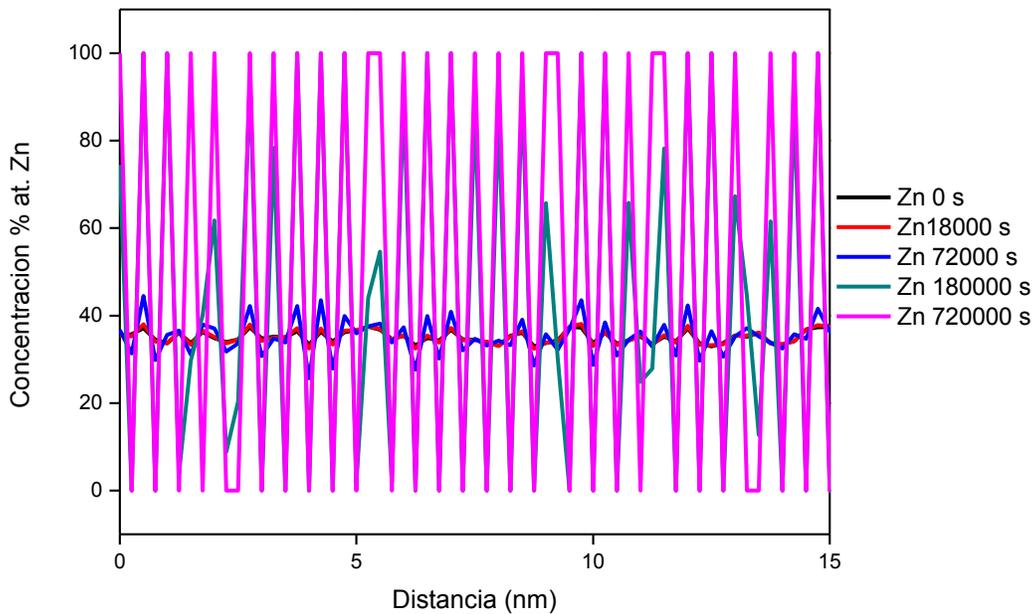


Figura 20. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 50 °C por diferentes tiempos.

La figura 21 se muestran los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-35% at. Zn envejecida a 100 °C para tiempos de 0 a 480 s. La amplitud de la composición de Zn aumenta gradualmente con el tiempo de envejecido, como se puede ver ocurre el mecanismo de descomposición espinodal. Se puede observar cómo se descompone en una mezcla de fases de Al-Zn rica en  $\alpha_1$  y Al-Zn rica en  $\alpha_2$  como fue predicha en el diagrama de fases ilustrado en la figura 10.

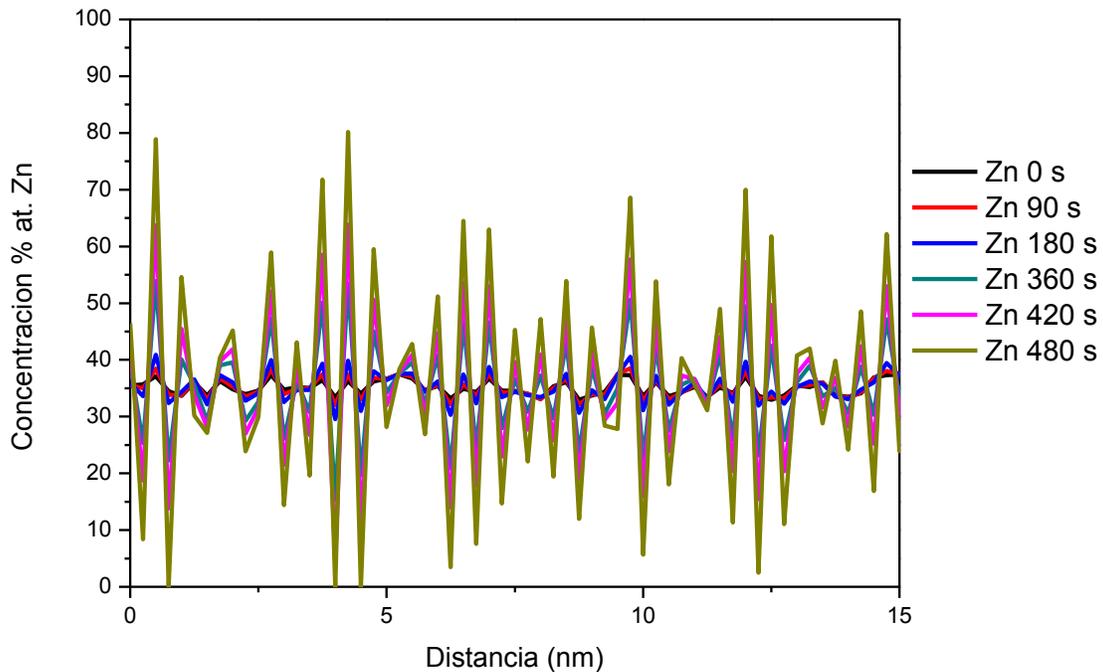


Figura 21. Perfil de concentración de Zn calculado para la aleación Al 35% at. Zn envejecida a 100 °C por diferentes tiempos.

La figura 22 muestra los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-35% at. Zn envejecida a 100 °C por diferentes tiempos. El crecimiento de la amplitud en la concentración de Zn es gradual. Se puede observar que desde el comienzo de la simulación la descomposición de fases se lleva a cabo rápidamente, y conforme transcurre el tiempo la concentración de Zn se incrementa. Al comparar esta simulación con la anterior (figura 21). Aunque ambas tienen la misma composición y temperatura, los tiempos de envejecido son diferentes ya que en este caso el tiempo es más largo y el comportamiento entre estas son muy diferentes en ambos casos. Se observa como la fase rica en Zn alcanza el 100 % del mismo elemento.

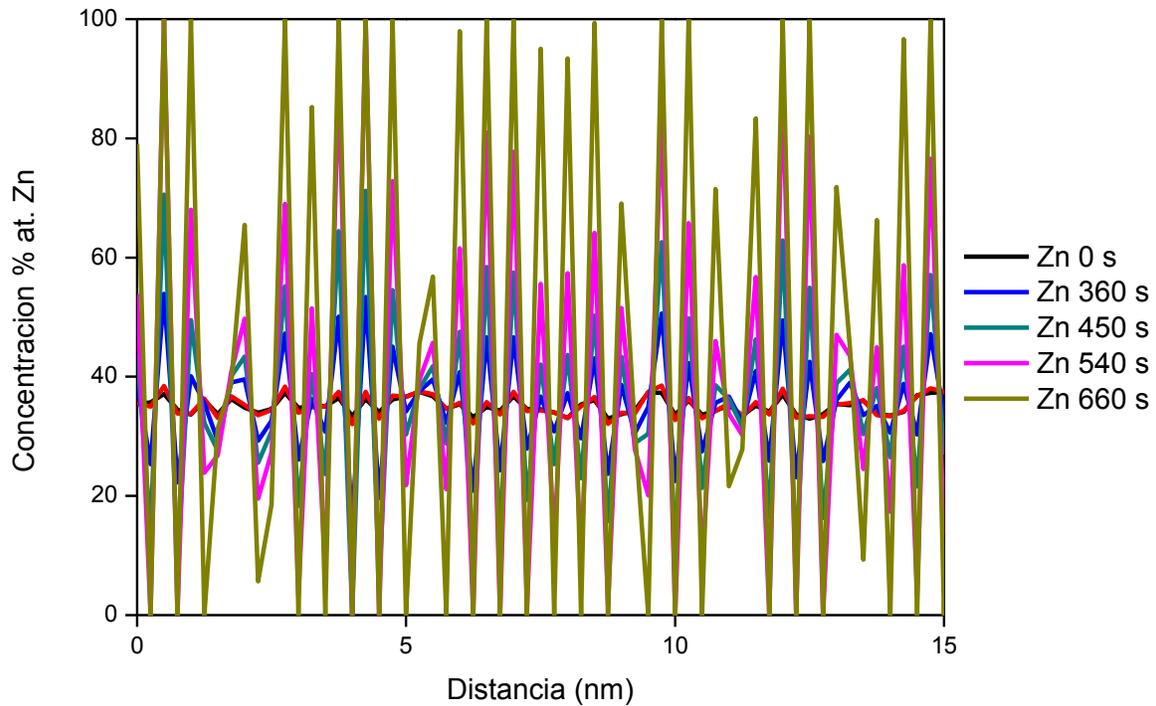


Figura 22. Perfiles de concentración de Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 100 °C por diferentes tiempos.

La figura 23 muestra la evolución de los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-35% at. Zn envejecida a 125 °C por diferentes tiempos. El tiempo de envejecido necesario para la descomposición espinodal es mucho más corto, ya que ésta se da en menos de 60 s. En un tiempo de 10 s ya inició la descomposición.

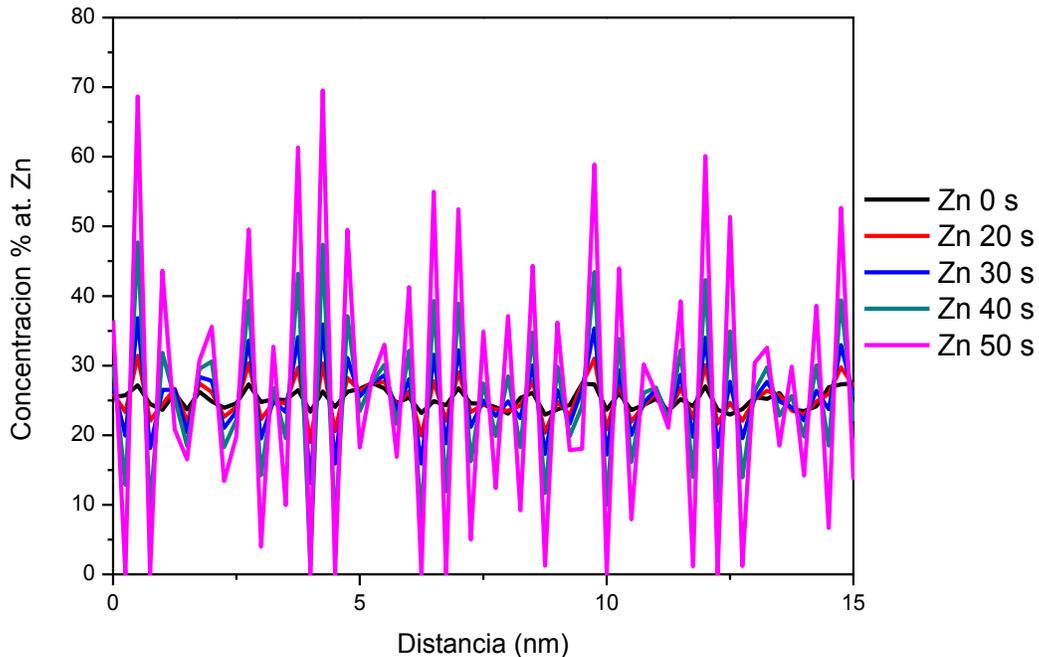


Figura 23. Perfiles de concentración para la aleación Al 35% at. Zn envejecido a 125 °C por diferentes tiempos.

La figura 24 ilustra los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-35% at. Zn envejecida a 125 °C por diferentes tiempos. El comportamiento de la amplitud de la modulación en los perfiles de concentración de zinc muestra un crecimiento muy rápido desde los primeros instantes de la simulación. Para tiempos de 0 a 30 s el comportamiento de la modulación es muy parecido, después de este tiempo los perfiles crecen más rápido.

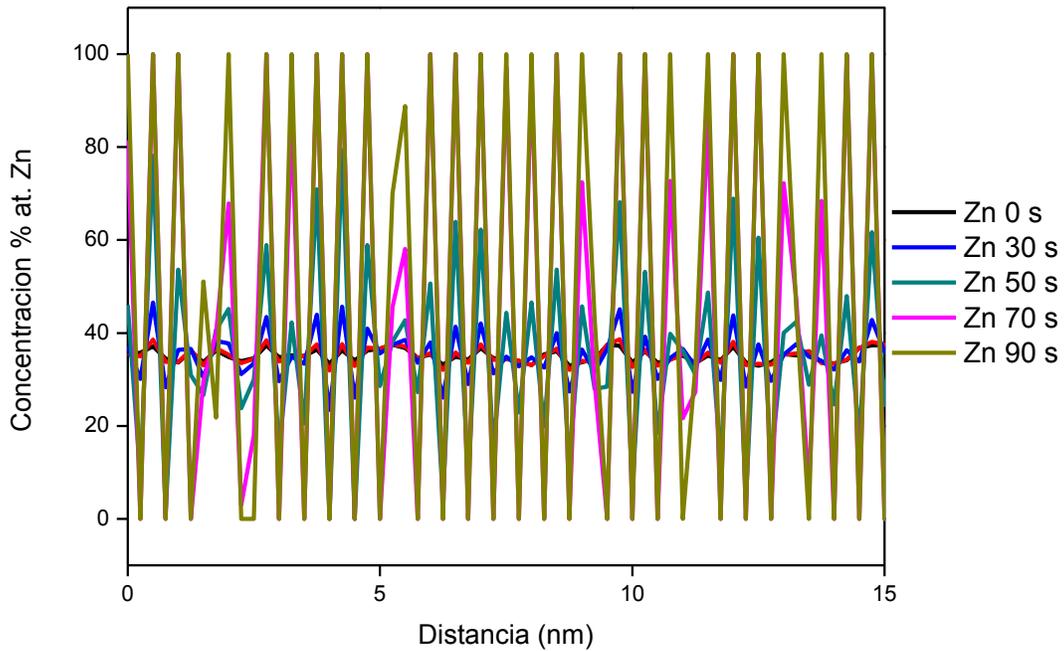


Figura 24. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 125 °C por diferentes tiempos.

La figura 25 ilustran los perfiles de concentración para una aleación Al-35% at. Zn con un envejecido a 147 °C por diferentes tiempos. Aquí se puede notar que el incremento de la concentración de Zn es muy rápido. Esta simulación se realizó hasta los 100 s, siendo notable que la descomposición es muy rápida desde los 10 s. Durante el transcurso de la simulación algunos de los perfiles se superponen entre ellos hasta el término de la misma.

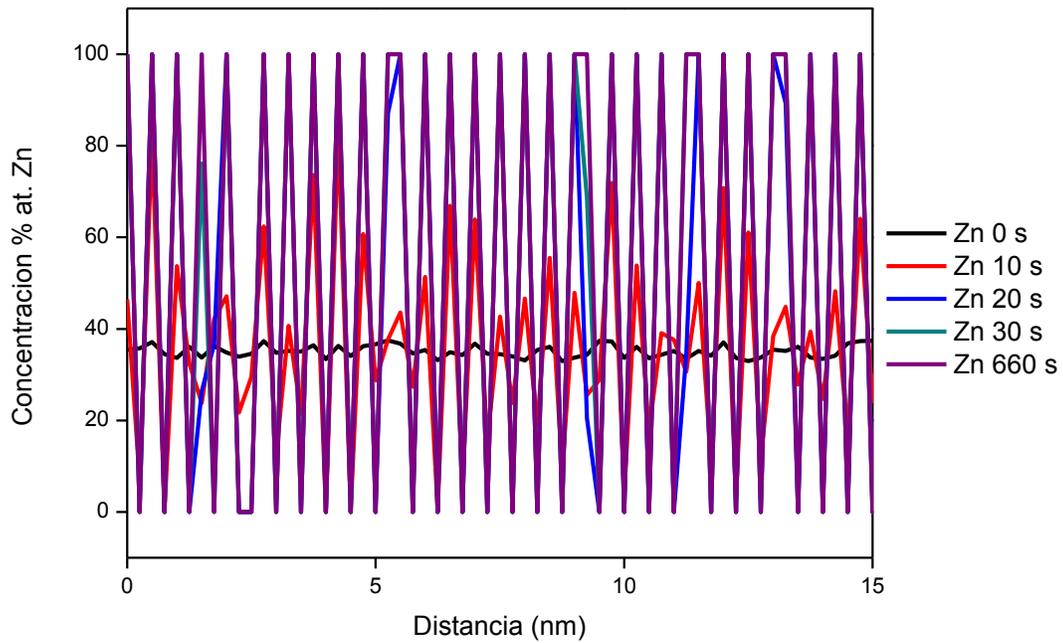


Figura 25. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 147 °C por diferentes tiempos.

En el caso de las figuras 26 y 27 para la aleación Al-35% at. Zn, envejecida a 150 y 152 °C, respectivamente, la variación de la amplitud de la modulación es más rápida para la mayor temperatura.

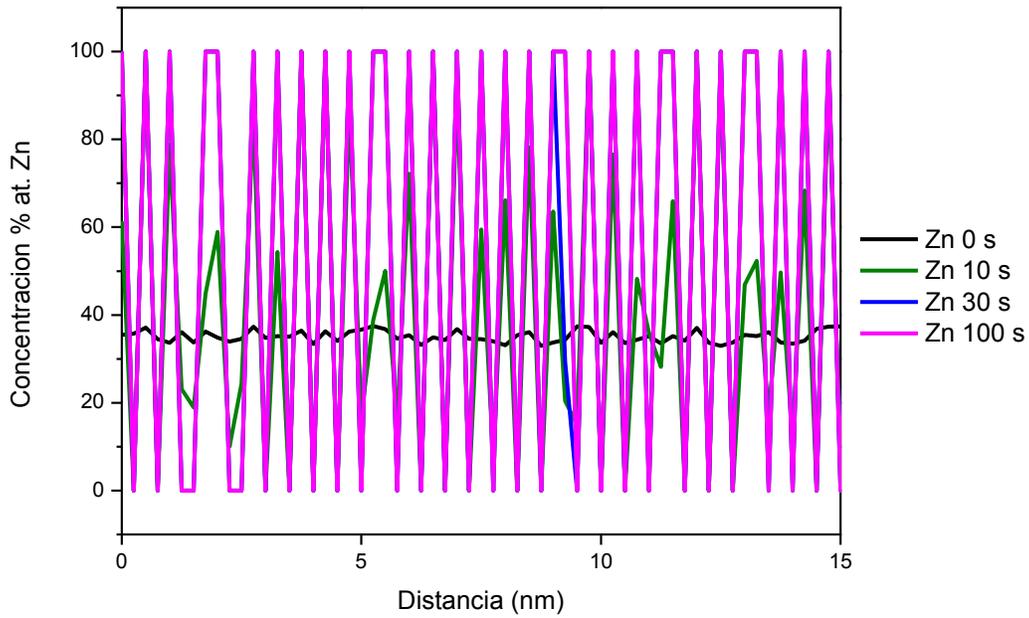


Figura 26. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 150 °C por diferentes tiempos.

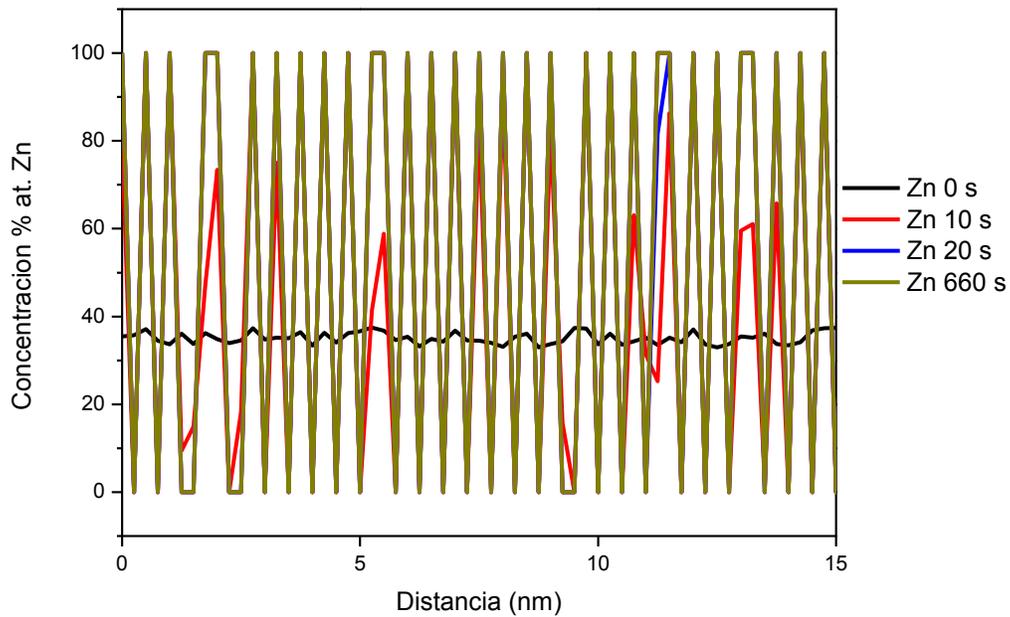


Figura 27. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 152 °C por diferentes tiempos.

En la figuras 28 y 29 se observan los perfiles de concentración de Zn para la aleación Al-35% at. Zn envejecida a 200 y 300 °C por diferentes tiempos. En estas pruebas la descomposición de fases es muy rápida llevándose a cabo desde los primeros instantes de la misma. El comportamiento entre ambas es parecido, se muestran gráficamente los tiempos de 0 a 100 s únicamente ya que los datos se sobreponen para los tiempos mayores de 100 s.

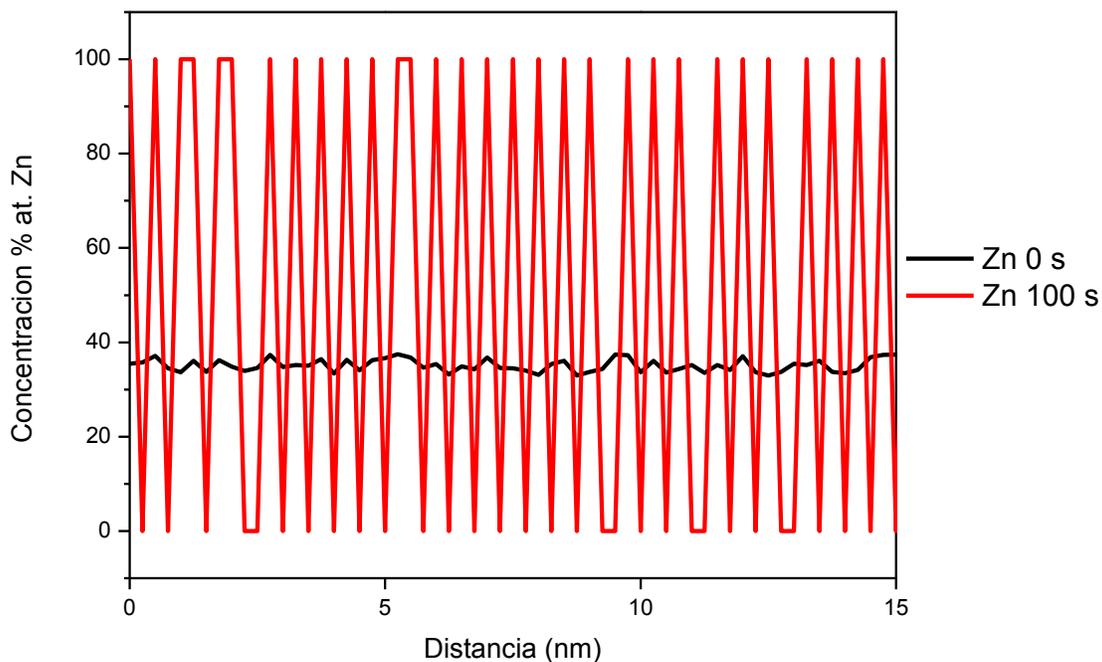


Figura 28. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 200 °C por diferentes tiempos.

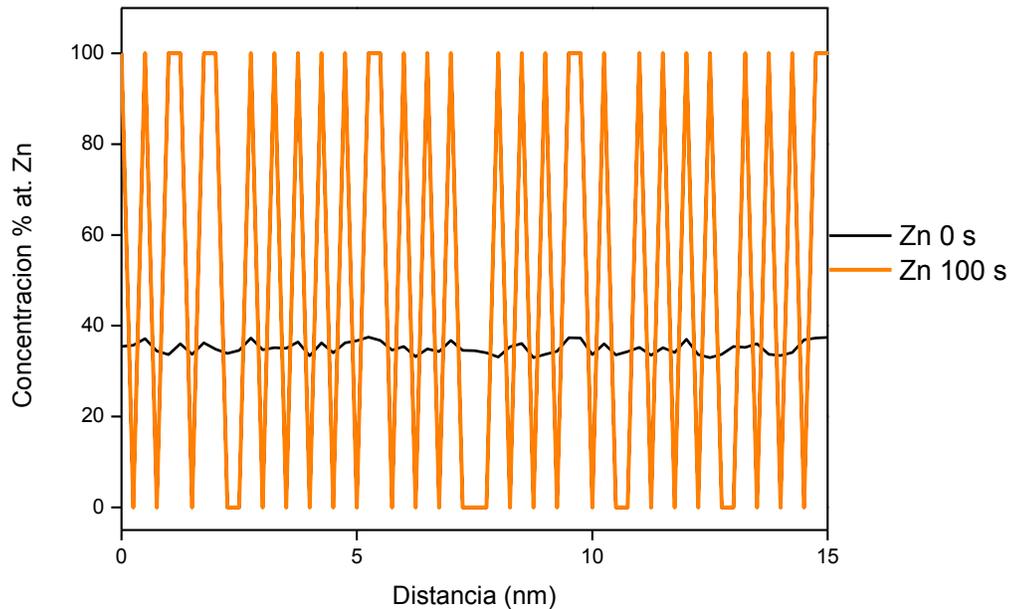


Figura 29. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 35% at. Zn, envejecido a 300 °C por diferentes tiempos.

La figura 30 es un ejemplo que muestra las micrografías obtenidas de la simulación para la aleación Al-35% at. Zn envejecida a 152 °C, por diferentes tiempos, en la cual se puede observar la fase rica en Zn (color gris). Para los primeros instantes, la morfología es irregular e interconectada, al transcurrir el tiempo su tamaño se incrementa.

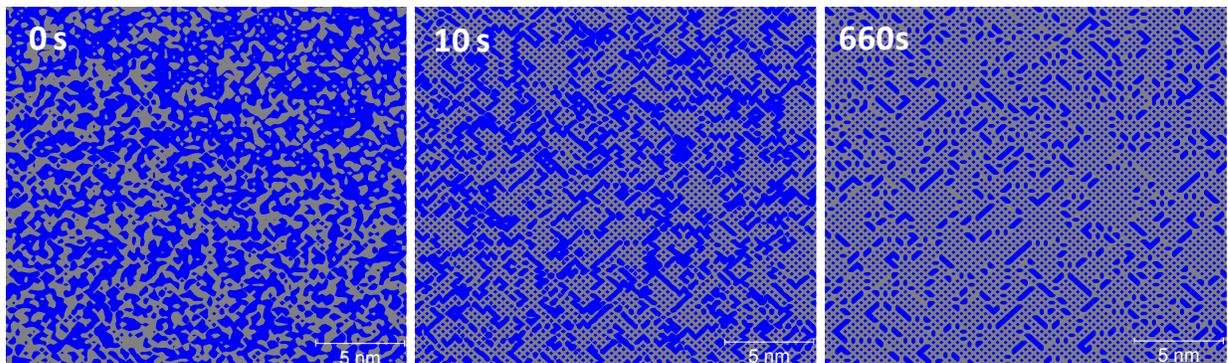


Figura 30. Micrografía simulada para la aleación Al-35% at Zn envejecida a 152 °C.

La figura 31 corresponde a los perfiles de concentración para la aleación Al-45% at. Zn envejecida a 50 °C por diferentes tiempos. El crecimiento de la amplitud de la concentración de Zn es gradual. Para tiempos de entre 0 y 18000 s, el comportamiento es muy similar y la variación entre estos es muy pequeña.

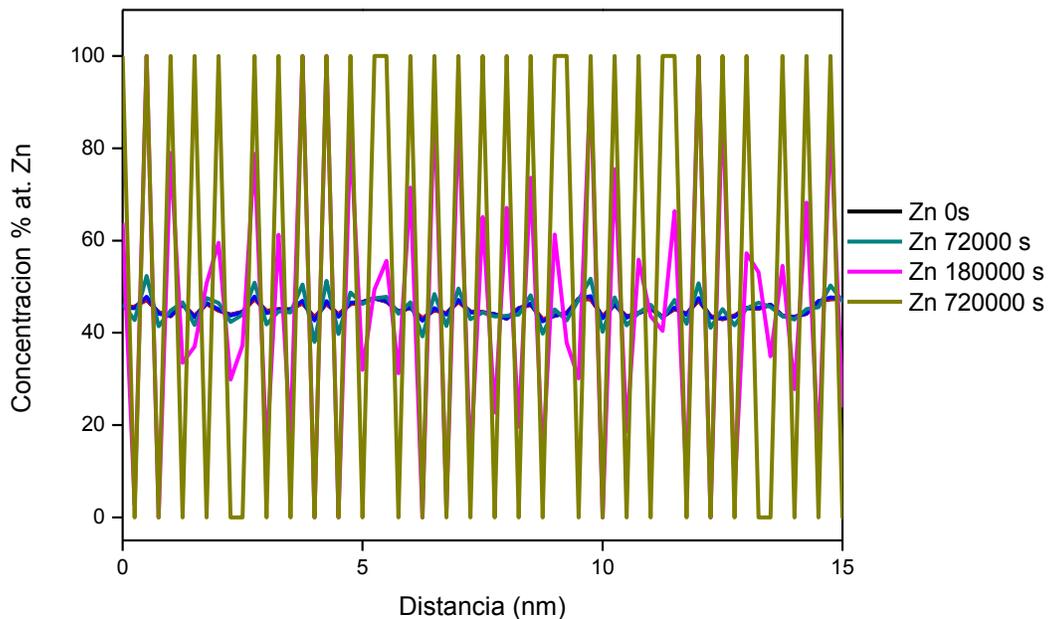


Figura 31. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 45% at. Zn, envejecido a 50 °C por diferentes tiempos.

La evolución de los perfiles de concentración de Zn se muestra en la figura 32 para la aleación Al-45% at. Zn envejecida a 100 °C por diferentes tiempos. La descomposición de las fases se lleva a cabo muy rápido. La amplitud de la concentración de Zn crece gradualmente con el tiempo, presentando solo pequeñas diferencias en la modulación de amplitud.

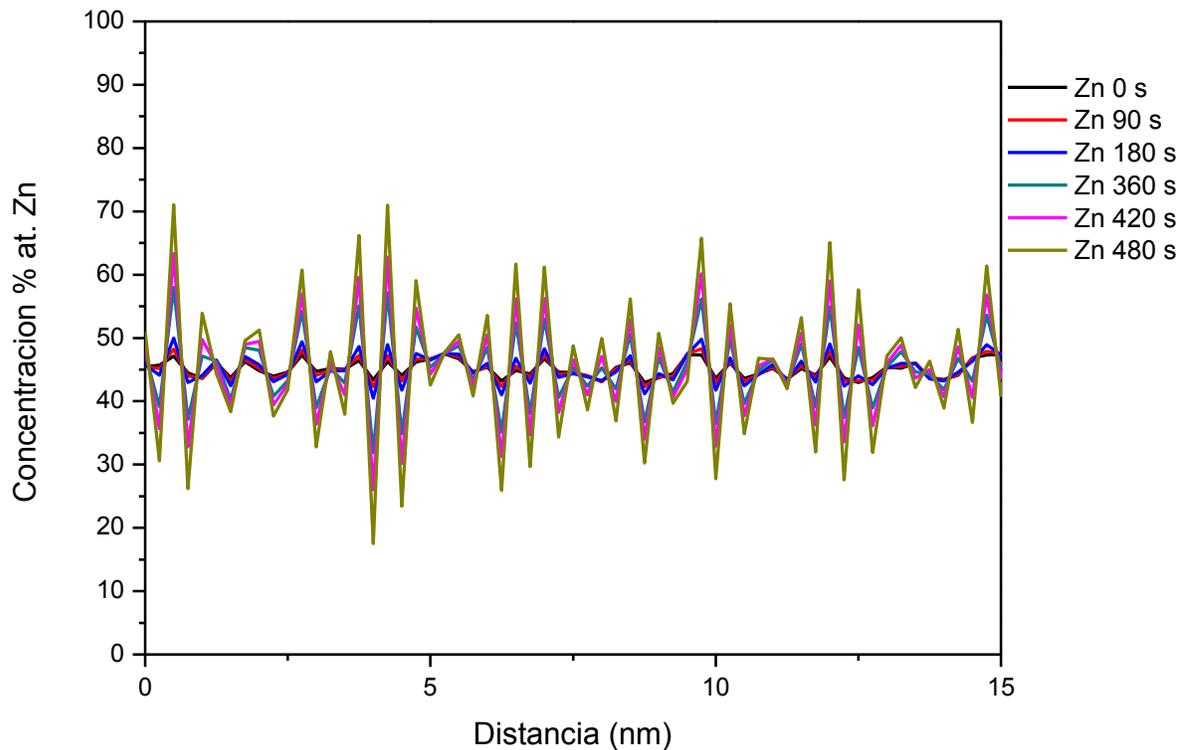


Figura 32. Perfiles de concentración de Zn en la aleación Al 45% at. Zn envejecido a 100 °C por diferentes tiempos.

La figura 33 muestra los perfiles de concentración de Zn en la aleación Al-45% at. Zn envejecida a 100 °C por diferentes tiempos. Se puede ver que la amplitud de la concentración de Zn crece gradualmente con el tiempo. La descomposición de fases se lleva a cabo rápidamente desde los primeros instantes de la prueba. Aunque en esta prueba y la anterior (figura 32) se realizaron en la misma composición y temperatura pero a tiempos más largos en la última, se observa que se alcanzó una mayor amplitud de la modulación.

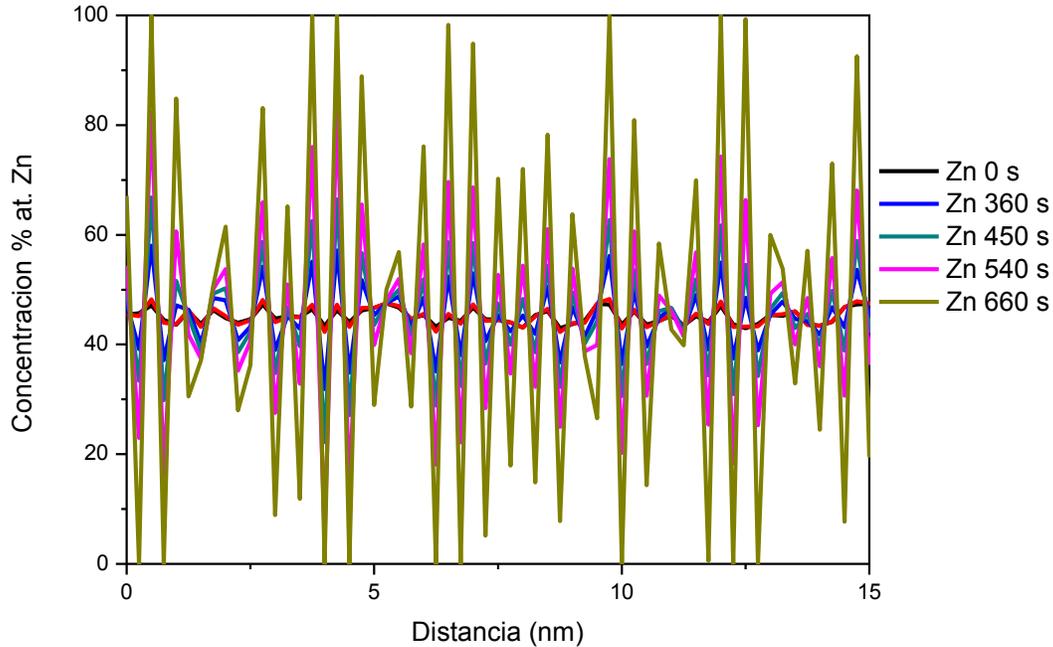


Figura 33. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 45% at. Zn, envejecido a 100 °C por diferentes tiempos.

Los patrones de concentración mostrados en la figura 34 muestran el comportamiento de la concentración de Zn para la aleación Al-45% at. Zn envejecida a 125 °C por diferentes tiempos. En esta prueba se observa que la descomposición de fases se lleva a cabo desde los primeros instantes de la prueba, siendo el crecimiento de la amplitud de la concentración de zinc gradual y con muy pocas variaciones entre los tiempos.

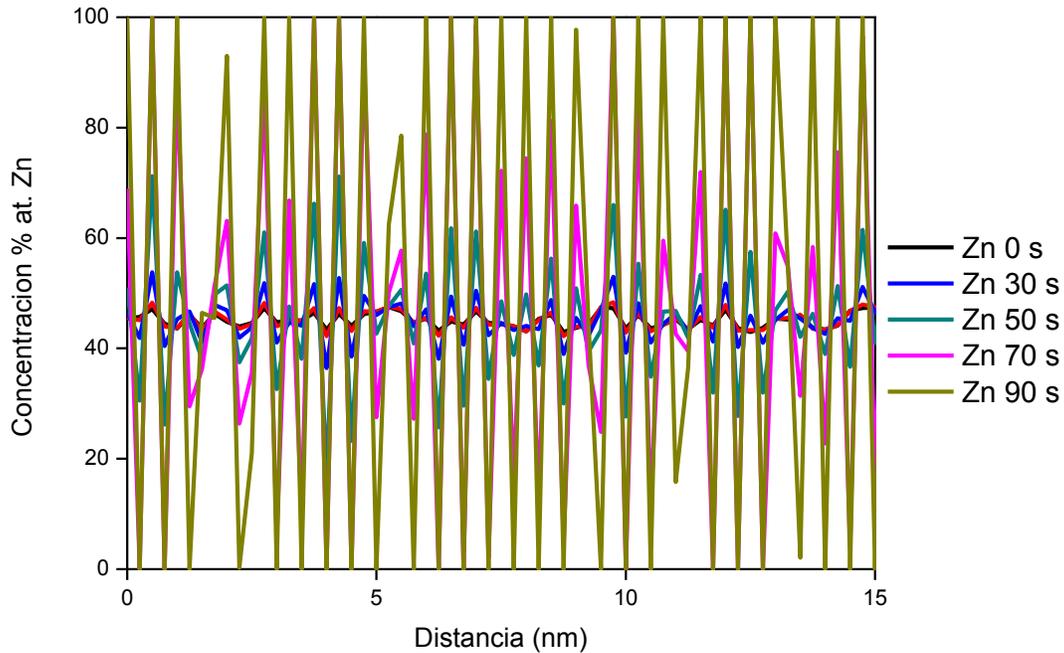


Figura 34. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 45% at. Zn, envejecido a 125 °C por diferentes tiempos.

La figura 35 y 36 muestran los perfiles de concentración de Zn para una aleación Al-45% at. Zn, envejecida a 150 °C y 152 °C por diversos tiempos. La descomposición espinodal ocurre ligeramente más rápida a la mayor temperatura.

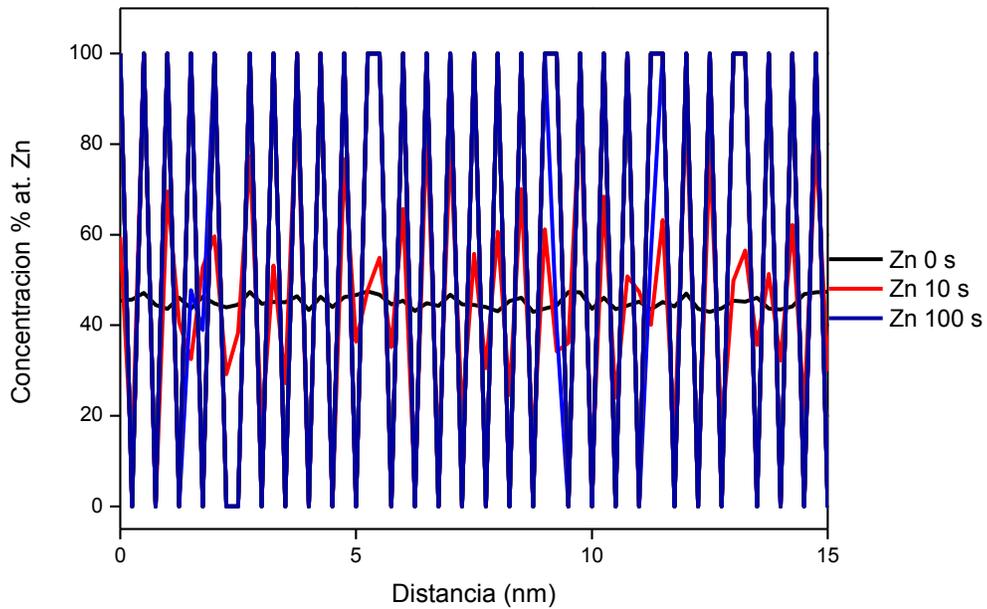


Figura 35. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 45% at. Zn, envejecido a 150 °C por diferentes tiempos.

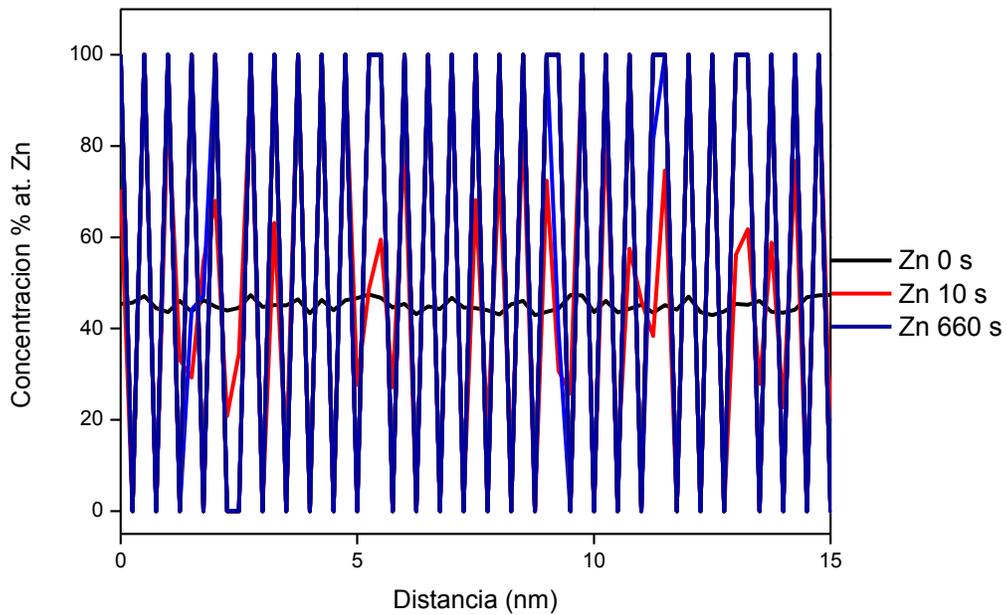


Figura 36. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al 45% at. Zn, envejecido a 152 °C por diferentes tiempos.

La figura 37 es un ejemplo que ilustra la micrografía obtenida de la simulación para la aleación Al-45% at. Zn envejecida a 50 °C. Se puede observar la fase rica en Zn (color gris) y se aprecia que en los primeros instantes del envejecido su morfología es irregular e interconectada, conforme pasa el tiempo de envejecido y el tamaño se incrementa con el tiempo.

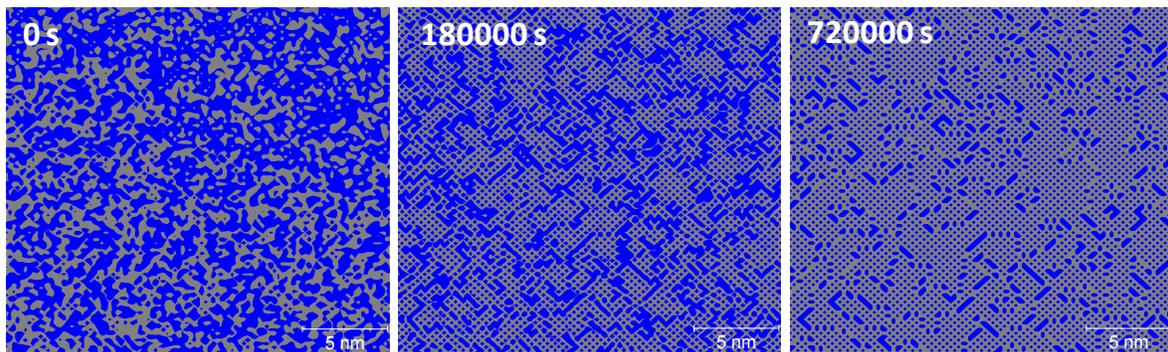


Figura 37. Micrografía simulada para la aleación Al 45% at. Zn envejecido a 50 °C.

### 3.3 Descomposición de fases del sistema de la aleación Al-Zn-Cu

Se realizó la simulación numérica para aleaciones de Al-Zn-Cu, con diferentes concentraciones, temperaturas y tiempos de envejecido, los resultados de estas pruebas se muestran a continuación.

Los perfiles de concentración de la aleación Al-5% at. Zn-5% at. Cu envejecida a 400 °C por diferentes tiempos se muestran en la figura 38. Aquí se observa que la concentración de Al tiene una ligera variación en composición dentro de la aleación, mientras que en la concentración de Zn no se incluyó en la figura debido a que los resultados se traslapan

parcialmente con el comportamiento que la concentración de Cu. El crecimiento de la amplitud de la concentración de estos es gradual. Se observa como la concentración de Cu se complementa con la concentración de Al. Esto sugiere de la formación de dos fases, una rica en Al-Zn y otra rica en Al-Cu. La descomposición es más lenta debido a la adición de Cu.

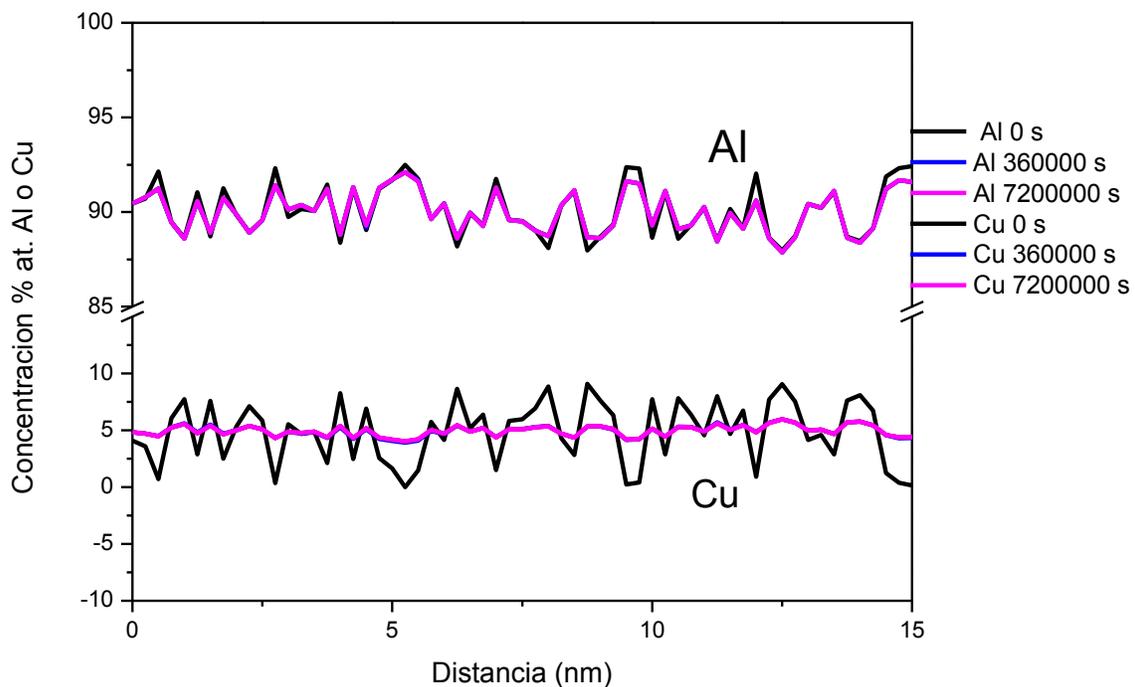


Figura 38. Perfiles de concentración Al y Cu para la aleación Al-5% at. Zn-5% at. Cu, envejecido a 400 °C, a diferentes tiempos.

La figura 39 muestra los perfiles de concentración de Al, Zn y Cu para la aleación Al-10% at. Zn-5% at. Cu, envejecidas a 400 °C por diferentes tiempos. Se nota como la concentración de Al es la misma durante toda la prueba, mientras que la concentración de Zn y Cu muestran una ligera variación de concentración entre ellas. Cabe mencionar que todos

los tiempos después de la concentración inicial se sobreponen con los de  $7.2 \times 10^6$  s tiempo total que duro esta simulación.

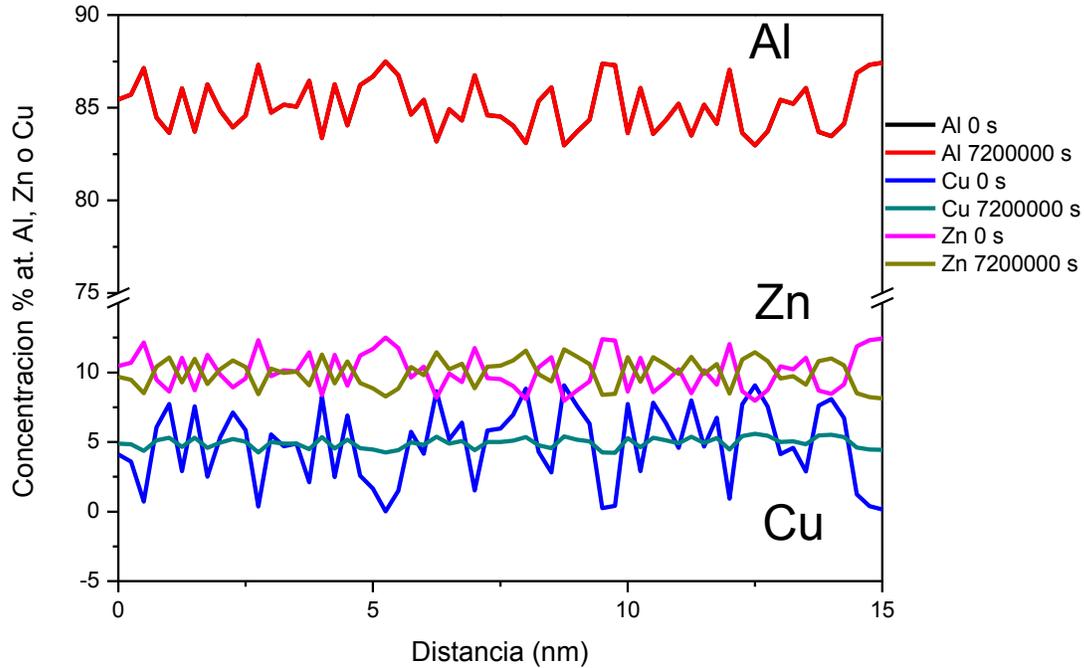


Figura 39. Perfiles de concentración Al, Cu y Zn para la aleación Al-10% at. Zn-5% at. Cu, envejecido a 400 °C, a diferentes tiempos.

La figura 40 muestra los perfiles de concentración de Al, Cu y Zn para la aleación Al-15% at. Zn-10% at. Cu envejecida a 400 °C por diferentes tiempos. Se observa que la amplitud de la concentración de Al cambia gradualmente con el tiempo en los primeros instantes de la simulación. Después de  $9 \times 10^5$  s, se presenta un cambio muy abrupto en la composición. Por otro lado, los perfiles de concentración de Zn tienen un comportamiento en los primeros instantes de la prueba muy similar; es decir, crece gradualmente la amplitud. Además, presenta un comportamiento muy similar en la concentración de Al a tiempos más largos ( $1.8 \times 10^6$  s).

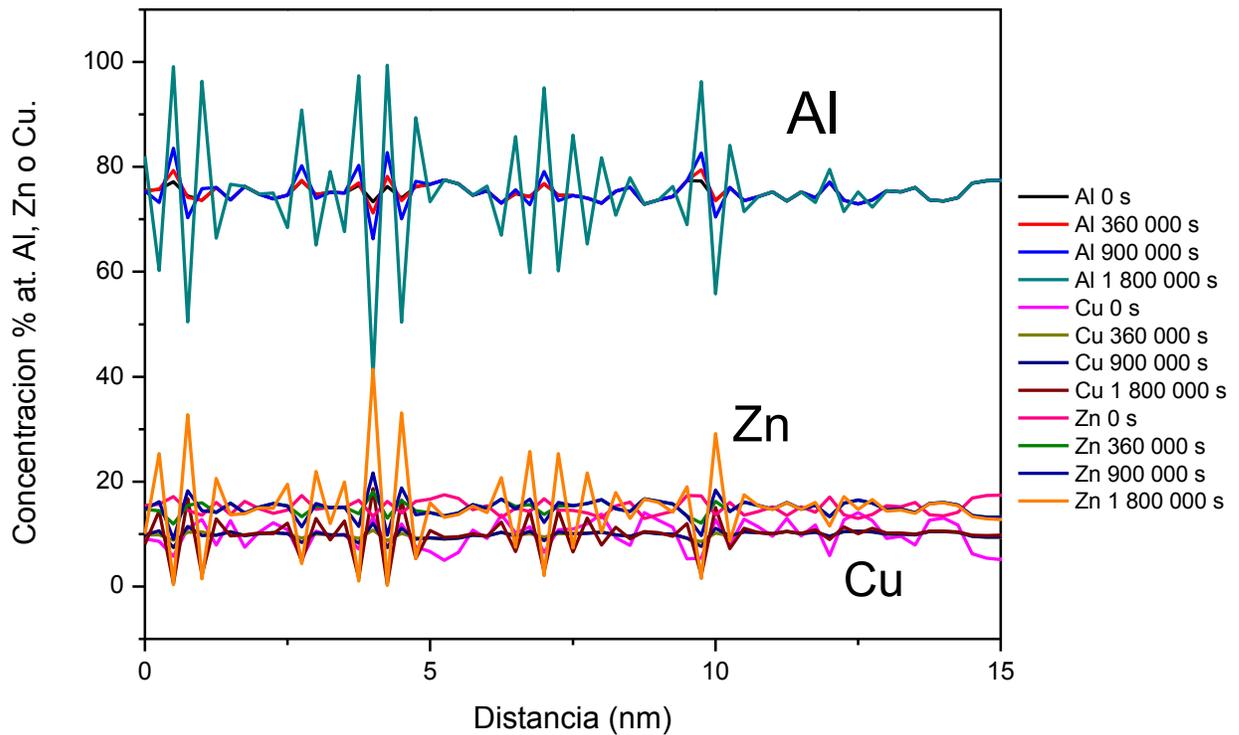


Figura 40. Perfiles de concentración Al, Cu y Zn para la aleación Al-15% at. Zn-10% at. Cu, envejecido a 400 °C, a diferentes tiempos.

La figura 41 muestra los perfiles de concentración de Al, Cu y Zn para una aleación Al-20% at. Zn-15% at. Cu envejecida a 400 °C por diferentes tiempos. Aquí se observa que los perfiles de concentración de Al son iguales durante la prueba. En los perfiles de concentración de Zn el crecimiento de la concentración es gradual al igual que la de Cu. La diferencia notable entre las concentraciones de Zn y Cu es que los perfiles parecieran ser las contrapartes de Zn y Cu.

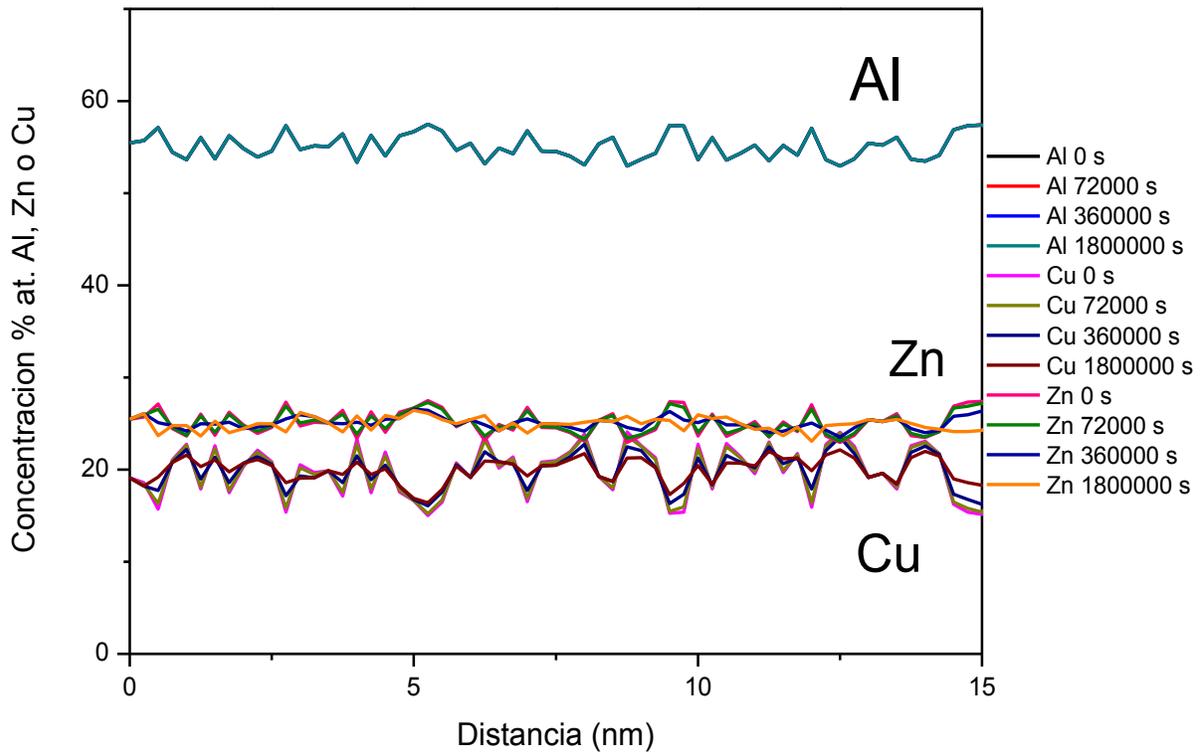


Figura 41. Perfiles de concentración Zn para la aleación Al-20% at. Zn-15% at. Cu, envejecido a 400 °C, a diferentes tiempos.

La figura 42 muestra los perfiles de concentración de Al, Cu y Zn para la aleación Al-25% at. Zn-20% at. Cu envejecida a 400 °C por diferentes tiempos. En donde se observa que la amplitud de la concentración de Al presenta un crecimiento gradual durante los tiempos de entre 0- $3.6 \times 10^5$ s. Posteriormente, el crecimiento en concentración es rápido. En cuanto a la concentración de Zn y Cu, el crecimiento de ambas es gradual siendo en mayor proporción el de la concentración de Zn.

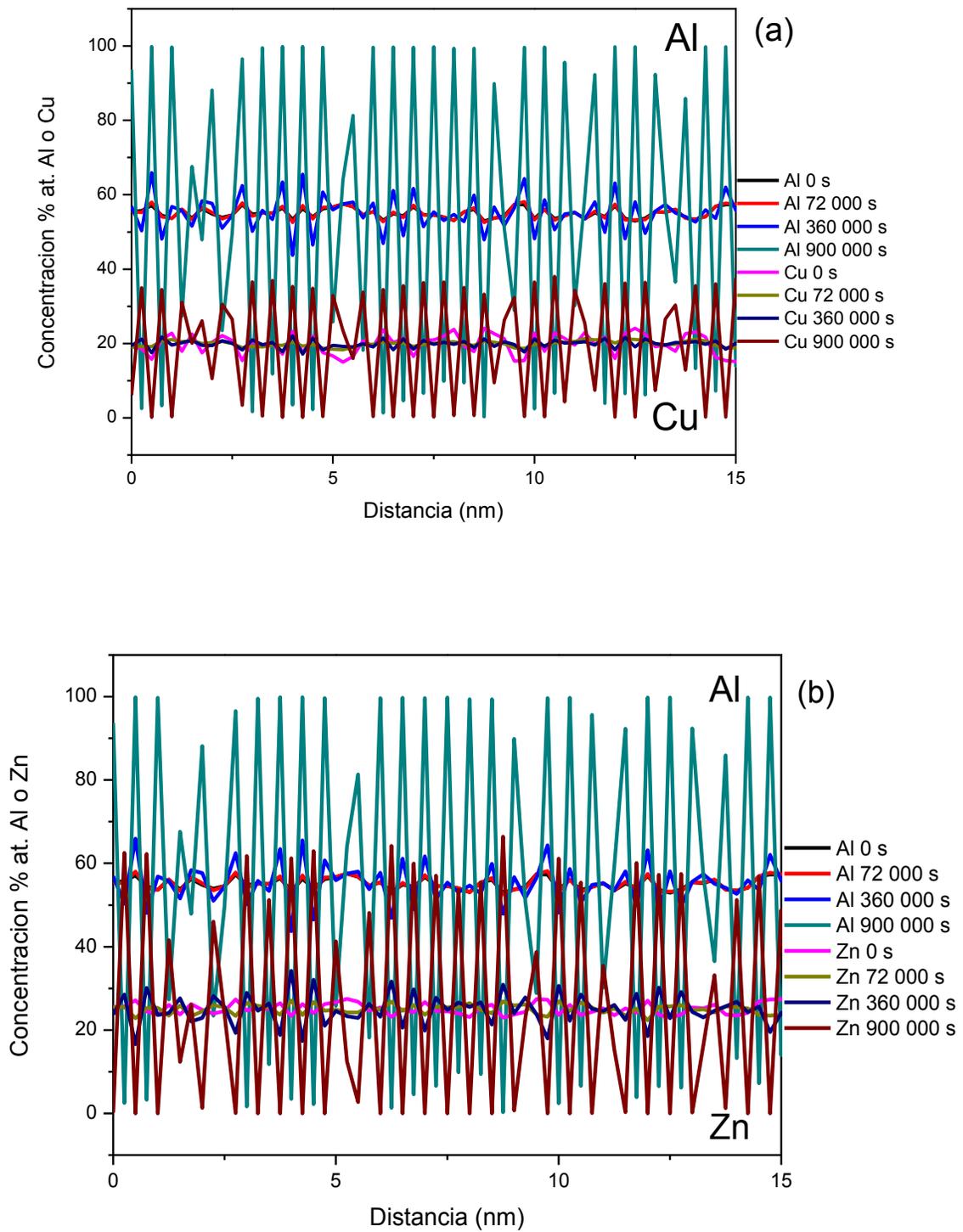


Figura 42. Perfiles de concentración Al-Cu (a) y Al-Zn (b) para la aleación Al-25% at. Zn-20% at. Cu, envejecido a 400 °C, a diferentes tiempos.

La figura 43 muestra los perfiles de concentración para la aleación Al-15% at. Zn-10% at. Cu, envejecida a 400 °C por diferentes tiempos. Los perfiles de concentración de Zn no se incluyeron ya que algunos de ellos se superponen con los correspondientes a la concentración de Cu. La modulación de amplitud también aumenta con el tiempo de envejecimiento que confirma la presencia de mecanismo de descomposición espinodal. La figura indica que la solución sólida sobresaturada se descompone en una mezcla de fases Al-Zn rica  $\alpha_1$  y Al-Cu ricos  $\alpha_2$  de acuerdo con las lagunas de miscibilidad calculados que se muestran en la figura 2.

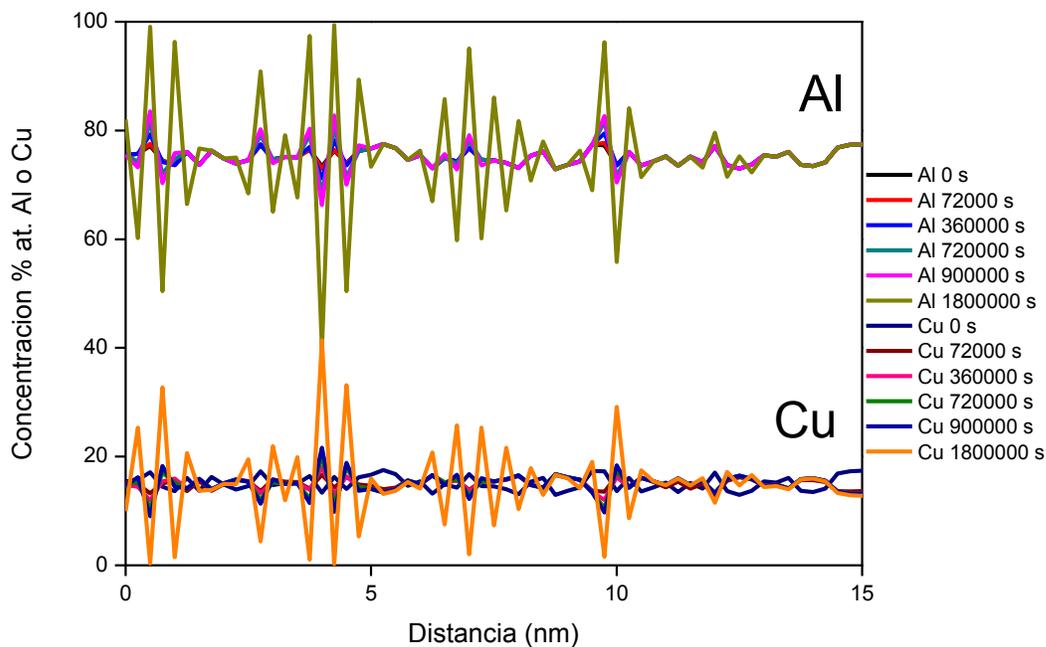


Figura 43. Perfiles de concentración de Al y Cu para la aleación Al-15% at. Zn-10% at. Cu envejecido a 400 °C por diferentes tiempos.

Los perfiles de concentración de Al se muestran en la figura 44 para la misma aleación de composición envejecida a 450 °C durante tiempos diferentes. La modulación de amplitud también aumenta con el tiempo de envejecimiento. La evolución de la descomposición espinodal tiene lugar más rápidamente que la de la misma aleación envejecida a 400°C. Esto se relaciona con el proceso más rápido difuso a 450 °C. Sin embargo, la evolución del proceso de envejecido es aún más lenta que la observada en las aleaciones binarias.

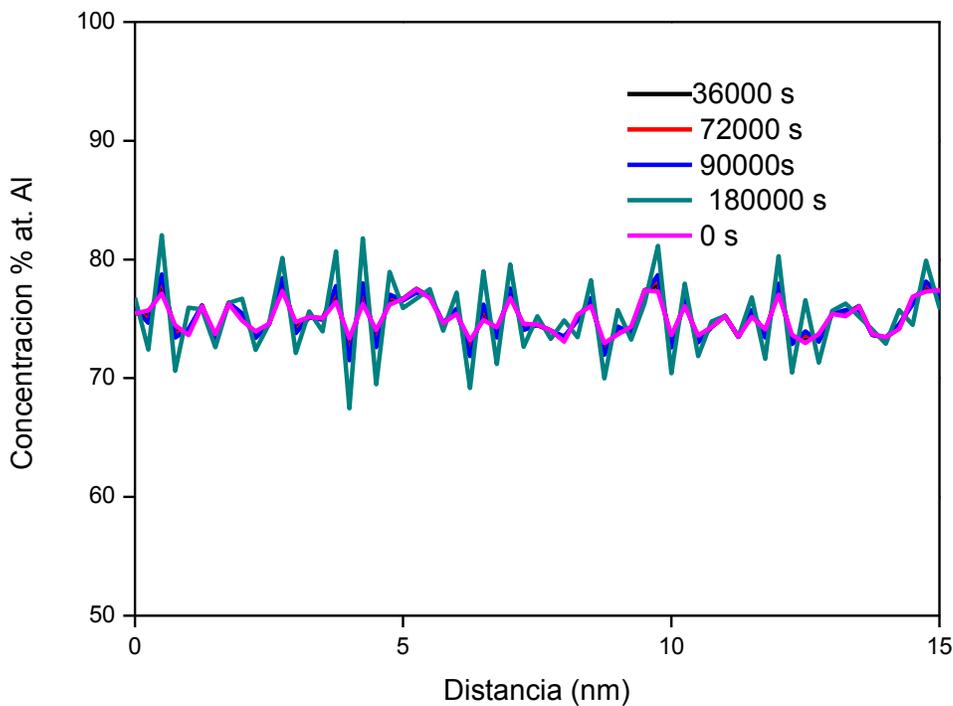


Figura 44. Perfiles de concentración de Al para la aleación Al-15% at. Zn-10% at. Cu envejecido a 450 °C por diferentes tiempos.

En contraste con los resultados anteriores, la evolución de los perfiles de concentración de Al para la aleación Al-10% at. Zn-10% at. de Cu envejeció a 450 °C, proceso de descomposición espinodal es más rápida

que en la otra aleación envejecido a la misma temperatura ya que la modulación de amplitud es mayor, como se muestra en la figura 45. Este comportamiento puede ser acreditado a la mayor fuerza motriz, ya que esta composición está más cerca del centro de la laguna de inmiscibilidad que la otra composición. La longitud de onda de modulación para la descomposición espinodal en las aleaciones ternarias es ligeramente mayor que la observada en las aleaciones binarias, 1.0-1.25 nm. Hao y col. [16] también reportaron valores similares para la longitud de onda de modulación en las aleaciones binarias y ternarias.

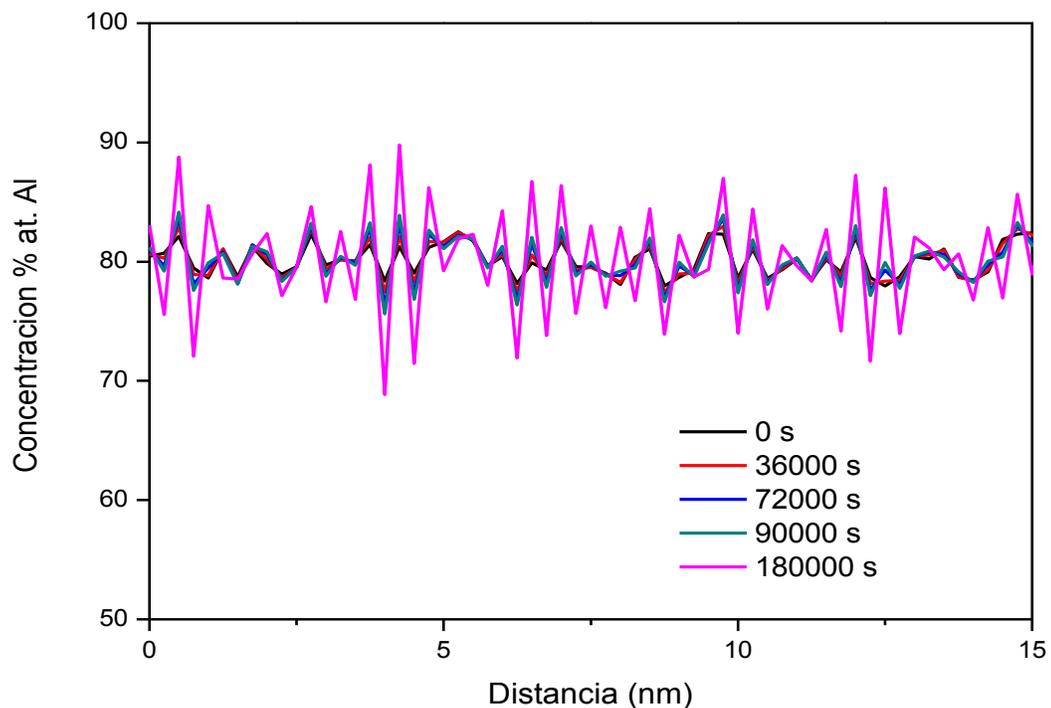


Figura 45. Perfiles de concentración de Al para la aleación Al 10% at. Zn 10% at. Cu envejecido a 450 °C por diferentes tiempos.

En la figura 46 se muestra la micrografía de la descomposición de fase, formada por perfiles de concentración de Al, Zn y Cu en dos dimensiones en la aleación Al-20% at. Zn-15% at. Cu envejecida a 400 °C durante 720,000 s. Se observan dos fases, Al-Zn rica  $\alpha_1$  (color azul) y Al-Cu rica  $\alpha_2$  (color gris), que presenta una forma irregular e interconectada, similar a la observada en las aleaciones binarias, se puede observar que las fases van creciendo cada vez más en concentración manteniendo su forma irregular e interconectada.

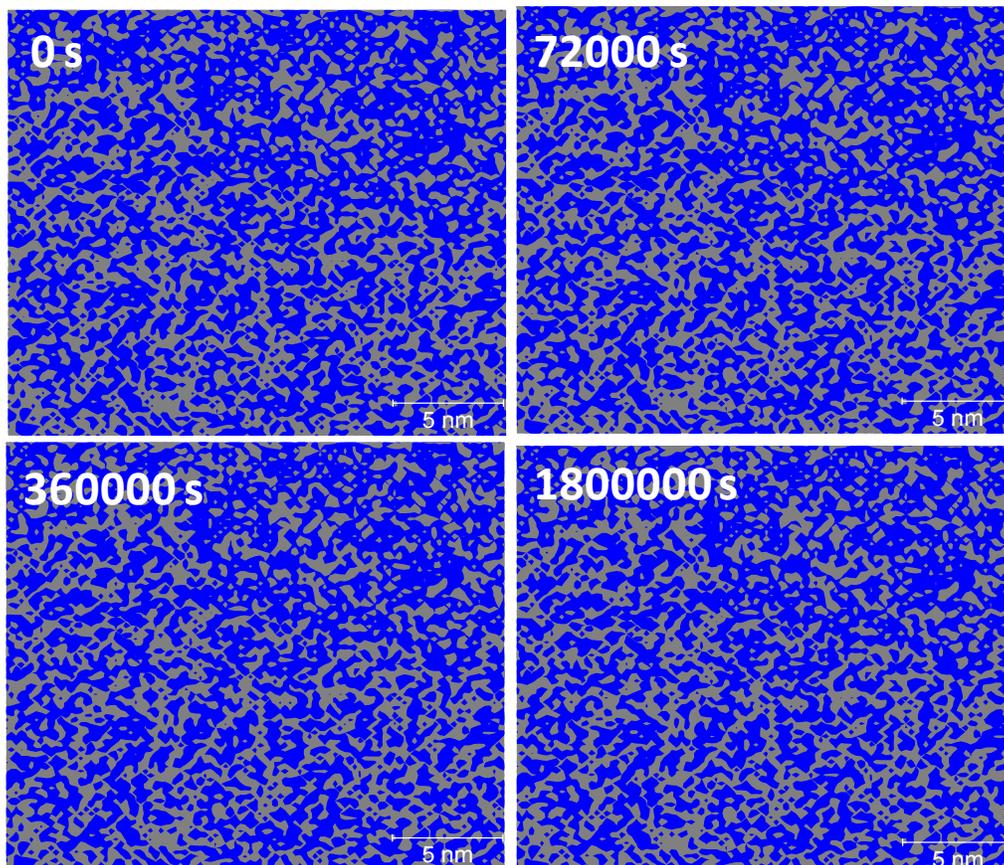


Figura 46. Evolución microestructura simulada para la aleación Al-20% at. Zn-15% at. Cu envejecido a 400 °C.

## 4 Discusión de resultados

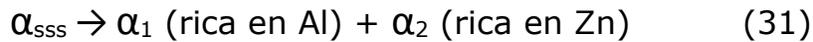
### A) Diagramas de equilibrio

Las figuras 9 y 10 ilustran los diagramas de equilibrio de fases del sistema binario Al-Zn y el ternario para Al-Zn-Cu. La comparación entre estos hace evidente que la adición de cobre promueve la extensión de la laguna de inmiscibilidad a temperaturas más altas. Esto indica que la interacción repulsiva que presenta el sistema binario [21] y el mayor punto de fusión del cobre. Este diagrama también muestra que la descomposición de una solución sólida sobresaturada se descompone en dos fases, una rica en Al-Zn y otra en Al-Cu. Asimismo, esta comparación indica que las temperaturas de envejecido son mayores en las aleaciones binarias que en las ternarias. Es importante aclarar que en el caso del envejecido de las aleaciones ternarias se formarían otras fases metaestables o estables no mostradas en la figura 10 como lo son la fase  $\tau'$ ,  $\theta$ ,  $\varepsilon$  características en estas aleaciones.

### B) Descomposición espinodal

Los resultados obtenidos en las simulaciones para las aleaciones Al-20, 25, 35 y 45% at. Zn envejecidas a las temperaturas de 50, 100, 125, 150°C, figuras 12, 14-18, 20-29, 31-37, presentan la descomposición de fases, una rica en Al-Zn  $\alpha_1$  y otra rica en Al-Cu  $\alpha_2$ . Asimismo, se puede ver claramente que el mecanismo de descomposición de fases de la solución sólida sobresaturada se da por descomposición espinodal, ya que la amplitud de los perfiles de concentración incrementa con el tiempo de envejecido. Se observa claramente que la descomposición de

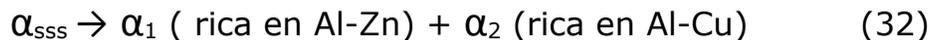
la solución sobresaturada ocurre de acuerdo con la siguiente reacción [24]:



Como se predijo en el diagrama de fases de equilibrio Al-Zn calculado por Thermo-Calc en la figura 10 [21].

Por otro lado, la morfología de la descomposición de fases es irregular e interconectada en las primeras etapas de envejecido lo una característica más de la descomposición espinodal. Posteriormente, las fases se van interconectando aún más observándose las fases ricas en Zn (figuras 13, 19 y 30). Se han reportado trabajos experimentales [25] donde la descomposición en la aleación Al-22%at Zn a temperaturas de envejecido a 50°C muestra una cinética de la descomposición de fases muy lenta, obteniendo una morfología irregular e interconectada y posteriormente se observó que la fase rica en Zn se vuelve redondeada y dispersa en la matriz de Al.

En las aleaciones Al-5, 10, 15, 20 y 25 %at Zn-5, 10, 15, 20 % at. Cu, envejecidas a temperaturas de 400 y 450°C por diferentes tiempos, se observó que al igual que en las aleaciones binarias, la descomposición de fases de solución sólida sobresaturada se da por descomposición espinodal, ya que la amplitud de los perfiles de concentración incrementan con el tiempo de envejecido. Aunque en el caso de las aleaciones ternarias, esta descomposición se lleva a cabo de forma más lenta. Se observa claramente que la descomposición de la solución sobresaturada ocurre de acuerdo con la siguiente reacción [24]:



Como se predijo en el diagrama de fases de equilibrio Al-Zn calculado por Thermo-Calc en la figura 12 [21].

Asimismo, la morfología de la descomposición de fases en este tipo de aleaciones es irregular e interconectada, característica de la descomposición espinodal. Además, las fases descompuestas son un poco más gruesas que las observadas en las aleaciones binarias (figuras 47). Hao y colaboradores [20] también reportaron valores de la longitud de onda de modulación, cerca de 1 nm, similares a los observados en las aleaciones binarias y ternarias de este trabajo.

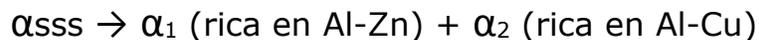
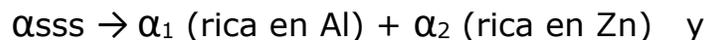
### C) Cinética de la descomposición

Como se mostró en la sección de resultados la adición de cobre promueve el retardo del inicio de la descomposición espinodal durante el envejecido en las aleaciones ternarias. Como se mostró anteriormente, la descomposición de fase en las aleaciones binarias ocurre en tiempos tan cortos de 10 s, figuras 12, 14-18, 20-29, 31-36 mientras que para las aleaciones ternarias el inicio se presenta en tiempos tan largos como  $7.2 \times 10^6$  s, figuras 38-45. Este retardo se asocia principalmente con la adición de cobre que al tener un punto de fusión mayor al aluminio y cinc presenta una movilidad atómica menor. Ya que la descomposición espinodal es un proceso difusivo [11], su cinética se ve afectada con la presencia de cobre. Los resultados experimentales [20] de la descomposición en aleaciones con una adición de 2% at. Cu a una aleación Al-50% Zn indicaron que el tiempo de inicio para la descomposición espinodal aumenta 20 y 30 veces para el envejecimiento a 300 ° C y temperatura ambiente, respectivamente.

## Conclusiones

Se llevó a cabo el estudio de simulación numérica empleando la ecuación no lineal de Cahn y Hilliard para la caracterización microestructural de la descomposición de fases de las aleaciones Al-20, 25, 35 y 45% at. Zn envejecidas a temperaturas de entre 50 y 450 °C por diferentes tiempos y Al-5, 10, 15, 20 y 25% at. Zn-5, 10,15 y 20% at. Cu envejecidas a temperaturas 400 y 450 °C por diferentes tiempos y se llegó a la siguiente conclusión:

1. La adición de cobre a la aleación incrementa la temperatura en la laguna de inmiscibilidad.
2. La descomposición espinodal se da en los ambos casos de aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu durante el envejecido isotérmico.
3. Las reacciones observadas durante la composición de las aleaciones binarias y ternarias son:



4. La reacción de la descomposición espinodal es más rápida en aleaciones Al-Zn que en las aleaciones Al-Zn-Cu, a pesar de que en estas aleaciones se realizaron a mayor temperatura de envejecido.

5. La morfología de la microestructura de las aleaciones Al-Zn y Al-Zn-Cu, obtenidas son irregulares e interconectadas y con el transcurso del tiempo éstas incrementan su tamaño.

---

---

## Referencias

1. Y. H. Zhu: Mater. Trans JIM 45, (2004). 3083-3097.
2. L.L. Dai, H.X. Li y Y.P. Ren, Journal of Alloys and Compounds 478. (2009). 144-146.
3. Raymond A. Higgins, Ingeniería Metalúrgica, Tomo 1, 6ª Ed. (1980). 333-341.
4. W. D. Callister Jr. Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales, Ed. Reverte S. A. de C. V. México, (1995), 378.
5. I. J. Polmear, Metallurgy of the Light Metals, third edition, Arnold, London, (1995), 362.
6. J. T. M. De Honsson, G. Boom, U. Sclagowski y O. Kanert, Solution Hardening in Al-Zn alloys, Acta Metall. 34, (1986). 1571.
7. E. P. Butler y G. Thomas. "Structure and Properties of Spinodally Decomposed Cu-Ni-Fe Alloys" Act Metallurgica. 18, (1970), 347-365.
8. R. J. Livak y G. Thomas. "Spinodally decomposed Cu-Ni-Fe alloys of asymmetrical compositions" Act Metallurgical. 19, (1971), 497-505.
9. J. W. Cahn, P. Haasen y E. J. Kramer, "Phase Transformations in Material, Materials Science & Technology, Alemania, 5, (1991), 215-298.
10. G. M. Pound, Perspective on Nucleation, Metallurgical Transition, 16ª, (1985), 487-502.
11. D. A. Porter y K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", Second Edition, Chapman y Hall, USA, (1990), 308-317.
12. D. Melo Máximo, E. O. Ávila Dávila, O. Soriano Vargas, O. Salas Martínez, V. M. López Hirata, Simulación numérica de la evolución microestructural en aleaciones Cu-Ni-Fe envejecidas

- isotérmicamente. *Scientia et Technica*, Año XIII, 36, (2007), 47-52.
13. I. M. Lifshitz y V. V. Sillyozov, "The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solutions", *Journal Phys. Chem. Solids*, 19, (1961), 35-50.
  14. C. Wagner, "Theorie the Alterung Von Niederschläng durch Umlösen", *Z. Electrochem*, 65, (1961), 581-594.
  15. R. W. Cahn, P. Haasen y E. J. Kramer, "Phase Transformations in Materials", *Materials Science and Technology*, VCH, 5, Alemania, (1991), 213-303.
  16. M. Honjo and Y. Saito: *ISIJ International* 40 (2000) 914-919.
  17. L.L. Dai, H.X. Li and Y.P. Ren. *Journal of Alloys and Compounds* 478, (2009), 144-146.
  18. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (ASM International, Metals Park OH, USA, (1986), 363-364.
  19. J. E. Hilliard, Spinodal Decomposition, in: Aaronson H.I., editor. *Phase Transformations* (ASM, Metals Park Ohio, 1970), 497-560.
  20. S. Hao, Y. Ren, H. Li, D. Wang and G. Zhao, *J. Mater. Sci. Technol.* 21, (2005), 836-840.
  21. Thermo-Cal software 2008 v. 3.1/pbin data.
  22. S. Popovic y B. Grzeta. *Croatica Chemica Acta* 72, (1999), 621-643.
  23. Y. P. Ren, G. W. Qin, W. L. Pei y S. M. Hao: *Scripta Mater.* 61, (2009), 36-39.
  24. E. O. Ávila-Dávila, S. Lezama-Álvarez, M. L. Saucedo-Muñoz, V. M. López-Hirata, J. L. González-Velázquez, M. Pérez-Labra. Simulación numérica de la descomposición espinodal en sistemas de aleación hipotéticos A-B y A-B-C. *Revista de Metalurgia*, 48, No 3, (2012).

25. Tesis ESIQIE, Lizbeth Melo Máximo, Descomposición de fases en aleaciones Al-Zn, Abril de 2009.