

00368



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

"SEGREGACION DE IMPUREZAS A LA
FRONTERA DE GRANO"

T E S I S
que para obtener el grado de
MAESTRO EN FÍSICA DE MATERIALES
p r e s e n t a

FIS. JOSE REYES GASGA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1986



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

PAGINA	TEMA		
1	INTRODUCCION		
	CAPITULO I		
5	1.1 LA FRONTERA DE GRAND		
9	1.2 MODELOS DE LA FRONTERA DE GRAND		
18	1.3 SEGREGACION DE IMPUREZAS A LA FRONTERA DE GRAND		
21	1.3.1 TENDRIA DE LA SEGREGACION		
21	1.3.1.1 APROXIMACION TERMODINAMICA		
26	1.3.1.2 APROXIMACION ESTADISTICA		
	CAPITULO II		
30	MICROANALISIS		
	CAPITULO III		
38	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		
38	3.1 PREPERACION DE MUESTRAS		
41	3.2 OBSERVACION CON EL MICROSCOPIO ELECTRONICO		
44	3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL		
44	3.4 EFECTO DE LA GEOMETRIA DETECTOR-MUESTRA EN MICROANALISIS		
47	3.5 CONTRASTE EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO		
48	3.6 CALCULO DE LAS PAREJAS ANGULO/EJE DE ROTACION DE LA FRONTERA		
	CAPITULO IV		
53	RESULTADOS	61	COMENTARIOS FINALES
70	ANALISIS Y DISCUSION	63	APENDICE
77	CONCLUSIONES	67	BIBLIOGRAFIA
79	RECOMENDACION		

INTRODUCCION

Los metales se usan en su forma policristalina, y el estudio de sus propiedades físicas (termofluencia, recristalización, superplasticidad, fragilidad, etc.) nos ha conducido de los procesos que ocurren en los cristales individuales a aquellos que ocurren en la unión de estos con sus vecinos. Esta región se conoce como FRONTERA DE GRANO.

Hay numerosas variables que pueden afectar la estructura y las propiedades de una frontera de grano, las cuales incluyen parámetros cristalográficos, que describen la orientación relativa de los granos que la forman; la naturaleza de la relajación atómica, que obedece a la minimización de la energía de la frontera; la distribución de las impurezas segregados en la frontera y la cantidad de perturbaciones elásticas en la misma.

El objetivo que perseguimos es conocer el efecto de la estructura de la frontera de grano en la segregación de impurezas.

Recientemente el interés en la estructura de la frontera de grano se ha centrado sobre las fronteras "especiales", que a partir de datos experimentales (energía y movilidad diferentes de aquellas fronteras más "generales" o "aleatorias") se infiere que tienen una estructura periódica con "celda unitaria" de pocos angstroms de dimensión. Se tratará de determinar un criterio de especialidad en las fronteras.

El procedimiento a seguir en esta ocasión será medir la segregación relativa de las impurezas a la frontera de grano y correlacionar estos datos con la orientación relativa que presentan los granos que la forman. Posteriormente estos

resultados se compararán con los cálculos de parámetros físicos, como la energía libre, y geométricos de la frontera realizados por programas de simulación en computadora.

Existe bastante evidencia que indica que las propiedades de la frontera varían con la orientación relativa de los granos que la forman y se han propuesto varios modelos para explicar estas diferencias (3). El modelo más utilizado es el modelo de sitios de coincidencia, el cual supone que las fronteras que guardan relaciones de coincidencia muestran un buen ajuste atómico y, por lo tanto, presentan menor energía libre que las fronteras "aleatorias". Las fronteras de coincidencia presentan propiedades especiales, tales como menor energía de activación para migrar, menor velocidad de deslizamiento, menor coeficiente de difusión, etc (38). Sin embargo, no hay una relación simple entre estas propiedades y Σ , la densidad de sitios de coincidencia. Esto indica que hay algo más que coincidencia. Además, se tiene razón para suponer que las fronteras de coincidencia no son las únicas que poseen propiedades especiales.

En anteriores trabajos (3 y 39) obtuvimos resultados consistentes con la hipótesis de que la migración y el deslizamiento de la frontera de grano son producidos por el movimiento de dislocaciones en la frontera. A partir de esto, se clasificó a las fronteras en:

- a) FRONTERAS DE COINCIDENCIA, que presentan alta densidad de dislocaciones durante termofluencia, por lo que deduce que tienen estructura, y pequeña o nula migración.
- b) FRONTERAS DE NO COINCIDENCIA, que a su vez se dividen en:
 - 1) Fronteras que tienen estructura, presentando dislocaciones

y migración localizada, produciendo protuberancias en ésta, que a su vez está asociada a la presencia de dislocaciones en la frontera.

ii) Fronteras sin estructura, que no presentan dislocaciones y sí una migración extensiva.

A partir de estos resultados, podríamos concluir que las fronteras especiales abarcan requisitos más generales dentro de los cuales las fronteras de coincidencia son una particularidad.

Para el estudio de la segregación, en el presente trabajo se utilizaron muestras de la aleación COBRE-ANTIMONIO con la concentración de 0.5% Sb.

Puesto que el microscopio electrónico que tiene el Instituto de Física tiene adaptado un microanalizador, utilizamos este método directo de analizar la segregación de átomos de antimonio a la frontera de grano. La microsonda, la cual se ha aplicado con éxito en una gran variedad de investigaciones metalúrgicas, no ha sido usada para medir cuantitativamente la segregación de impurezas a la frontera de grano debido a que las impurezas se localizan alrededor de ésta en un espesor aproximado de diez angstroms, y con la microsonda que utilizamos hemos logrado una resolución espacial de una centésima de micra. Como las medidas de segregación que haremos son concentraciones relativas de la impureza alrededor de la frontera y no se desea una medida absoluta de la cantidad de impureza presente, el método resulta adecuado a nuestros fines.

Este trabajo consta de cuatro capítulos. En el capítulo I se hace una breve descripción de las propiedades de la frontera de

grano, con mayor atención en la segregación de impurezas a la frontera de grano, y de los modelos de la estructura de la frontera de grano. En el capítulo II se describen los aspectos esenciales del microanálisis. En el capítulo III se detalla el proceso experimental y en el capítulo IV se describen y discuten los resultados obtenidos, incluyendo la conclusión de esta investigación.

CAPITULO I

1.1 LA FRONTERA DE GRANO

Aunque la estructura cristalina y sus imperfecciones han sido estudiadas y detalladas por mucho tiempo, la estructura atómica de la frontera de grano y sus propiedades aún no han sido entendidas.

Las fronteras de grano son regiones de desajuste entre los cristales y de acuerdo a la magnitud de la desorientación relativa de los granos que las forman se clasifican en FRONTERA DE BAJO ANGULO (fig. 1) y FRONTERA DE ALTO ANGULO (fig. 2).

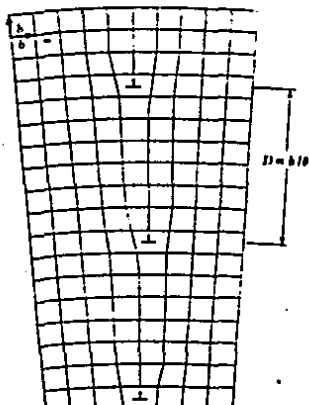


Fig.1 Frontera de inclinación de bajo ángulo.

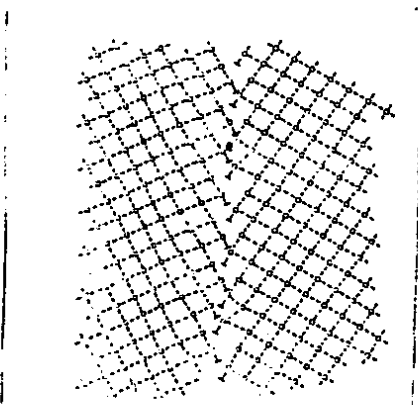


Fig.2 Frontera de inclinación de alto ángulo (60°).

La frontera de alto ángulo representa la región de desajuste entre las dos redes cristalinas y a medida que la diferencia de orientación entre los granos decrece, el estado de orden en la frontera se incrementa. Para el caso límite tenemos una frontera de grano de bajo ángulo, donde la diferencia de orientación se

ajusta mediante un arreglo de dislocaciones.

Es posible que dos o más monocristales se unan de manera simétrica, ya sea por reflexión, eje de rotación o centro de simetría, formando un cristal maclado (twinned crystal). El límite que separa a los dos cristales, FRONTERA DE MACLA (TWIN), constituye una interfase coherente, es decir, sin esfuerzos mecánicos (fig. 3).

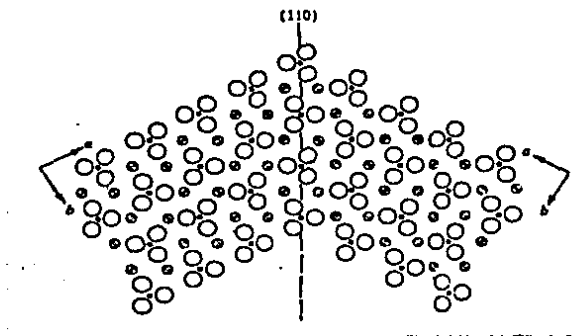
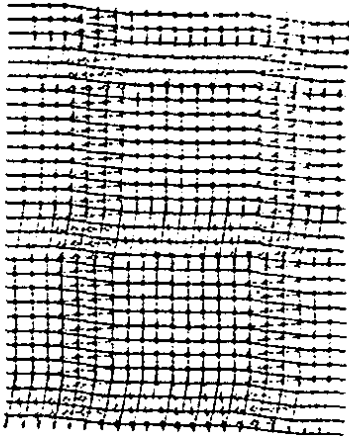
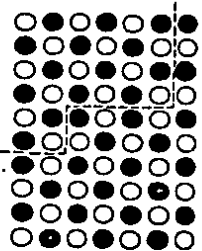


Fig.3 Frontera de macla (twin).

Ahora bien, la desorientación relativa entre los dos cristales se puede obtener al girar ambos alrededor de un eje. Por la manera de girar los cristales, la frontera se clasifica en FRONTERA DE INCLINACIÓN (TILT) (fig.1) y FRONTERA DE ROTACIÓN (TWIST) (fig.4). La frontera de inclinación es la que se forma al girar un cristal con respecto al otro alrededor de un eje que se encuentra en el plano de la frontera, y la frontera de rotación es la que se obtiene al girar estos cristales alrededor de un eje que sea perpendicular a dicho plano.



**Fig.4 Frontera de rotación
de bajo ángulo.**



**Fig.5 Frontera de
antifase**

En algunas aleaciones puede darse el caso de que los átomos de un mismo tipo se encuentren colocados en posiciones regulares dentro de la celda unitaria, teniendo por lo tanto una estructura ordenada. Cuando esta estructura se refleja a partir de un plano se produce el defecto cristalino llamado FRONTERA DE ANTIFASE (fig. 5).

En la frontera de grano se observan los siguientes fenómenos: MIGRACION, que se define como el movimiento de la frontera en la

dirección normal a su plano tangente y que ocurre por la transferencia de átomos de un cristal a otro.

SEGREGACION, o precipitación de átomos de impurezas en la región de la frontera como una forma de reducir la energía libre del sistema.

DESLIZAMIENTO, que es la traslación relativa de los cristales en el plano de la frontera debido al movimiento de

dislocaciones en esta.

La energía interfacial contribuye a aumentar la energía total del sistema y entonces, tèrmicamente hablando, las fronteras son inestables y tienden a ajustarse geomètricamente para minimizar la energía libre. Se esperaria entonces que un monocristal metálico fuese más estable que un arreglo policristalino del mismo. Sin embargo Fullman (1) demostró que, ya que la energía interfacial es la suma de la energía superficial y la energía de la frontera, para un cristal con energías superficiales anisotròpicas es posible que un arreglo policristalino tenga una energía interfacial menor que un monocristal con el mismo volumen.

Las fronteras de grano juegan un papel importante en la resistencia de los materiales al actuar como obstáculos para el deslizamiento de dislocaciones ocasionando un apilamiento de éstas contra las fronteras. Estos apilamientos deben producir una concentración de esfuerzos en el siguiente grano (fuera imágen), que varia con el número de dislocaciones apiladas y la magnitud del esfuerzo aplicado. De esta manera, en materiales de granos gruesos, la multiplicación del esfuerzo en el grano siguiente debe ser mucho mayor que en materiales de grano fino por lo que se necesita un mayor esfuerzo aplicado para ocasionar que la deformación pase a través de la frontera que en el caso de grano grueso.

Con lo que respecta a la difusión atómica, mediciones experimentales (2) han mostrado que las formas de difusión en la superficie y en las fronteras de grano obedecen leyes de tipo

Arrhenius. La difusión en la superficie es mayor que en la frontera, que a su vez es mayor que en el interior de los cristales.

Estas observaciones son bastante comprensibles en vista de la estructura progresivamente más abierta que se encuentra en la frontera de grano y en la superficie exterior.

Las fronteras de grano forman sitios apropiados para la nucleación heterogénea, ya que cualquier imperfección local en el cristal produce deformaciones cristalinarias en su vecindad tales que la energía requerida para la transición a nueva configuración es minimizada por la energía de deformación en el sitio de la imperfección.

1.2 MODELOS DE LA FRONTERA DE GRANO

Ya se ha analizado la estructura de la frontera de grano a partir del desarrollo histórico de los modelos usados para explicar geoméricamente sus propiedades (3). Ahora repasaremos las ideas más importantes del modelo más riguroso y útil de todos; el modelo de coincidencia de la frontera de grano.

Si dos redes son rotadas una con respecto a la otra un ángulo determinado, alrededor de un eje común, existen "sitios donde átomos de ambas redes coinciden (fig.7). Estos "sitios de coincidencia" forman una nueva red tridimensional con una celda unitaria más grande que la de las dos redes. Sólo para ángulos específicos se tienen altas densidades de sitios de coincidencia (4,5,6).

Un bicristal se dibuja introduciendo un plano frontera en

cuyas ideas básicas son:

- a) Cuando dos cristales guardan una relación de coincidencia y la frontera puede tener cualquier inclinación, propone que la frontera se encuentra en un plano de alta densidad de sitios de coincidencia, ya que con esto la frontera tendrá un pequeño espesor, un campo de esfuerzos de corto alcance y baja energía (AB o CD de la fig. 8a).
- b) Si la frontera no coincide con los planos densos de la red de coincidencia, tenderá a hacer una estructura escalonada de tal forma que tendrá una superficie máxima en los planos de alta densidad de coincidencia (BC en la fig. 8a).
- c) Si la relación de orientación de los dos cristales se desvía ligeramente de la relación de coincidencia ideal, la frontera ajustará esta desviación con una red de dislocaciones sobrepuesta en la frontera de coincidencia ideal (fig. 8b). La existencia de tales dislocaciones en la frontera de grano ha sido confirmada experimentalmente por Schober y Balluffi (10).

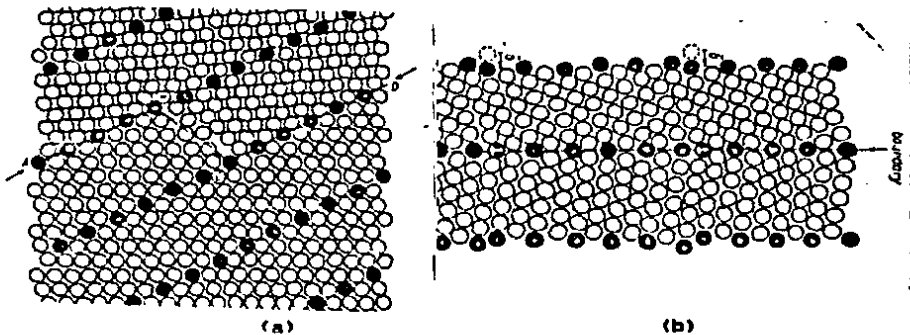


Fig. 8 Estructura de una frontera de grano de acuerdo al modelo de Brandon (13).

TABLA I

Pares eje-ángulo para fronteras de coincidencia en sistemas cúbicos hasta $\Sigma = 19$, "a" y "b" distinguen pares de diferentes redes de sitios de coincidencia con los mismos valores de Σ (17).

θ°	Σ	θ°	Σ	θ°	Σ	θ°	Σ
<100> Axis		<221> Axis		<410> Axis		<522> Axis	
22-62	13a	61-93	17b	107-92	13b	160-25	17b
28-07	17a	90-00	9	152-73	9		
36-87	5	112-62	13b	180-00	17a	<330> Axis	
53-13	5	143-13	5			142-14	19b
61-93	17a	180-00	9	<411> Axis		180-00	17a
67-38	13a			93-37	17a		
112-62	13a			129-52	11	<531> Axis	
118-07	17a	<310> Axis		153-47	19b	99-59	15
126-87	5	76-66	13b	180-00	9	126-22	11
143-13	5	93-02	19a			160-81	9
151-93	17a	115-38	7				
151-93	17a	144-90	11	<421> Axis			
157-38	13a	180-00	5	113-58	15	<532> Axis	
				155-38	11	180-00	19b
<110> Axis		<311> Axis		<430> Axis		<533> Axis	
26-53	19a	50-70	15	118-07	17b	105-35	17a
38-94	9	67-11	9	157-38	13b	130-83	13b
50-48	11	95-74	5			162-66	11
70-53	3	117-82	15	<431> Axis			
86-63	17b	146-44	3	137-17	15	<551> Axis	
93-37	17b	180-00	11	180-00	13b	110-01	19b
109-47	3					134-43	15
129-52	11	<320> Axis		<432> Axis		164-06	13a
141-06	9	71-59	19b	121-76	19a		
153-47	19a	100-48	11	158-96	15	<553> Axis	
		121-97	17b			137-33	17a
<111> Axis		149-00	7	<433> Axis		165-16	15
27-80	13b	180-00	13a	142-14	19a		
38-21	7			180-00	17b	<610> Axis	
46-83	19b	<321> Axis				161-33	19a
60-00	3	86-18	15	<441> Axis			
73-17	19b	123-75	9	160-25	17a	<611> Axis	
81-79	7	150-07	15			180-00	19a
92-20	13b	180-00	7	<510> Axis			
147-80	13b			137-17	15	<711> Axis	
158-21	7	<322> Axis		180-00	13a	110-01	19a
166-83	19b	107-92	13a			134-43	15
180-00	3	152-73	9	<511> Axis		164-06	13b
		180-00	17b	73-17	19a	<731> Axis	
<210> Axis				92-20	13a	137-33	17b
48-19	15	<331> Axis		120-00	9	165-16	15
73-40	7	63-82	17b	158-21	7		
96-38	9	82-16	11	<510> Axis		<733> Axis	
131-81	3	110-92	7	137-17	15	139-74	19b
180-00	5	154-16	5	180-00	13a	166-07	17b
<211> Axis		180-00	19a	121-76	19b		
62-96	11			158-96	15		
78-46	15	<332> Axis					
101-54	5	99-08	19a	<521> Axis			
135-58	7	133-81	13a	139-88	17b	<751> Axis	
180-00	3	180-00	11	180-00	15	166-83	19a

TABLA I (continuación)

Forma general del conjunto completo de 24 parejas eje-ángulo para fronteras de coincidencia en sistemas cúbicos. (40)

Σ 1	0° on any axis	6 of 90° on <100> 8 of 120° on <111>	3 of 180° on <100> 6 of 110° on <110>
Σ 3	2 of 60° on 180° same <111>	3 of 70.51° on 3 of 109.47° same <110>	6 of 131.81° on <210> 6 of 146.44° on <311> 3 of 180° on <211>
Σ 5	36.87° 53.11° 126.87° 143.13°	4 of 94.22° on <311> 4 of 101.54° on <211> 4 of 143.11° on <221>	4 of 134.16° on <311> 2 of 180° on <210> 2 of 180° on <310>
Σ 7	38.21° .81.79° 158.21°	3 of 73.40° on <210> 3 of 110.92° on <331> 3 of 115.38° on <310>	3 of 135.58° on <211> 3 of 149.00° on <320> 3 of 158.21° on <411> 3 of 180° on <321>
Σ 9	38.94° 141.06°	2 of 67.11° on <311> 2 of 90° on <221> 2 of 96.38° on <210> 2 of 120° on <311> 4 of 123.75° on <321>	2 of 152.73° on <410> 2 of 152.73° on <322> 4 of 160.81° on <531> 1 of 180° on <221> 1 of 180° on <411>
Σ 11	30.48° and 129.52°	2 of 62.96° on <211> 2 of 82.16° on <331> 2 of 100.48° on <320> 4 of 126.22° on <511> 2 of 129.52° on <411>	2 of 144.90° on <310> 4 of 155.38° on <421> 2 of 162.56° on <533> 1 of 180° on <311> 1 of 180° on <332>
Σ 13a	22.62° 67.38° 112.62° 157.38°	4 of 92.20° on <511> 4 of 107.92° on <322> 4 of 133.81° on <332>	4 of 164.06° on <531> 2 of 180° on <320> 2 of 180° on <510>
Σ 13b	27.80° 92.20° 147.80°	3 of 76.66° on <310> 3 of 107.92° on <410> 3 of 112.62° on <221>	3 of 130.83° on <533> 3 of 137.38° on <430> 3 of 164.06° on <711> 3 of 180° on <411>
Σ 15	48.19° on <210> 50.70° on <311> 78.46° on <211> 2 of 86.18° on <321> 2 of 99.59° on <531> 2 of 113.58° on <421>	117.82° on <311> 134.43° on <551> 134.43° on <711> 2 of 137.17° on <431> 137.17° on <510> 2 of 150.07° on <321>	2 of 158.96° on <412> 158.96° on <520> 165.16° on <553> 2 of 165.16° on <731> 180° on <521>
Σ 17a	28.07° 61.93° 118.07° 151.93°	4 of 93.37° on <411> 4 of 105.35° on <533> 4 of 137.33° on <553>	4 of 160.25° on <441> 2 of 180° on <410> 2 of 180° on <530>
Σ 17b	2 of 61.93° on <221> 2 of 63.82° on <331> 86.63° on 93.37° same <110>	2 of 118.07° on <430> 2 of 121.97° on <320> 4 of 137.33° on <731> 4 of 139.88° on <521>	2 of 160.25° on <522> 2 of 166.07° on <733> 180° on <322> 180° on <433>
Σ 19a	26.53° 153.47°	2 of 73.17° on <511> 2 of 93.02° on <310> 2 of 99.08° on <332> 2 of 110.01° on <711> 4 of 121.36° on <412>	2 of 142.14° on <433> 2 of 161.33° on <610> 4 of 166.83° on <751> 180° on <331> 180° on <611>
Σ 19b	46.83° 73.17° 166.83°	3 of 71.89° on <320> 3 of 110.01° on <551> 3 of 121.70° on <520>	3 of 139.71° on <733> 3 of 142.14° on <540> 3 of 151.47° on <411> 3 of 180° on <532>
Σ 21a	21.70° 98.21° 141.79°	3 of 79.02° on <410> 3 of 101.77° on <510> 3 of 115.87° on <551>	3 of 128.25° on <322> 3 of 162.25° on <500> 3 of 167.38° on <911> 3 of 180° on <541>

TABLE I (continua)

E71b	44.40°	nn <211>	124.84°	nn <441>	154.80°	nn <210>
	58.40°	nn <210>	124.84°	nn <522>	162.25°	nn <411>
	79.02°	nn <322>	128.25°	nn <410>	2 of 162.25°	nn <621>
	2 of 80.41°	nn <511>	2 of 141.79°	nn <751>	2 of 167.48°	nn <753>
	2 of 103.77°	nn <431>	2 of 144.05°	nn <532>	180°	nn <421>
2 of 113.87°	nn <731>	144.05°	nn <611>			
E33	40.45°	nn <311>	117.16°	nn <753>	155.94°	nn <512>
	55.56°	nn <310>	127.49°	nn <610>	163.04°	nn <210>
	2 of 85.01°	nn <421>	130.71°	nn <331>	2 of 163.04°	nn <542>
	86.25°	nn <533>	143.56°	nn <911>	2 of 168.04°	nn <931>
	2 of 102.55°	nn <321>	2 of 143.56°	nn <753>	180°	nn <631>
2 of 107.72°	nn <521>	2 of 145.70°	nn <541>			
E35a	16.25°	nn	4 of 91.13°	nn <711>	4 of 168.83°	nn <771>
	73.75°	same	4 of 111.10°	nn <433>	2 of 180°	nn <430>
	106.25°	same	4 of 129.80°	nn <443>	2 of 180°	nn <710>
	163.75°	<110>				
E35b	51.68°	nn <311>	2 of 120°	nn <751>	156.93°	nn <211>
	2 of 63.88°	nn <321>	129.80°	nn <540>	2 of 163.75°	nn <652>
	73.75°	nn <221>	2 of 129.80°	nn <621>	168.53°	nn <311>
	90°	nn <430>	2 of 132.86°	nn <421>	168.53°	nn <755>
	91.13°	nn <551>	2 of 145.07°	nn <911>	180°	nn <541>
111.10°	nn <350>	2 of 147.15°	nn <631>			
E37a	31.58°	nn	2 of 70.51°	nn <411>	2 of 146.44°	nn <755>
	148.42°	same	2 of 94.25°	nn <520>	2 of 157.82°	nn <510>
	<110>	<110>	2 of 95.30°	nn <553>	2 of 164.36°	nn <641>
			2 of 114.05°	nn <611>	180°	nn <511>
			4 of 122.50°	nn <753>	180°	nn <552>
E37b	35.42°	nn <210>	2 of 114.05°	nn <532>	2 of 157.82°	nn <431>
	60°	nn <511>	122.50°	nn <911>	164.36°	nn <720>
	79.32°	nn <311>	2 of 131.81°	nn <542>	2 of 168.97°	nn <931>
	2 of 94.25°	nn <432>	146.44°	nn <771>	168.97°	nn <733>
	2 of 95.30°	nn <731>	148.42°	nn <710>	180°	nn <721>
109.47°	nn <411>	2 of 148.42°	nn <543>			
E29a	43.61°	nn	4 of 97.93°	nn <522>	4 of 149.55°	nn <552>
	46.39°	nn	4 of 98.92°	nn <733>	2 of 180°	nn <520>
	133.61°	same	4 of 147.65°	nn <773>	2 of 180°	nn <730>
	136.39°	<100>				
E29b	46.39°	nn <221>	2 of 116.62°	nn <541>	2 of 149.55°	nn <721>
	2 of 66.63°	nn <531>	2 of 124.68°	nn <911>	164.92°	nn <722>
	76.02°	nn <332>	2 of 133.61°	nn <612>	164.92°	nn <534>
	84.03°	nn <320>	136.40°	nn <430>	2 of 169.56°	nn <953>
	97.93°	nn <441>	2 of 147.65°	nn <951>	180°	nn <412>
112.29°	nn <210>	149.55°	nn <211>			
E31a	17.90°	nn	3 of 80.70°	nn <510>	3 of 126.62°	nn <755>
	102.10°	same	3 of 101.16°	nn <610>	3 of 165.41°	nn <640>
	137.90°	<111>	3 of 114.79°	nn <332>	3 of 169.70°	nn <1111>
					3 of 180°	nn <651>
E41b	52.19°	nn <211>	126.62°	nn <311>	150.57°	nn <730>
	54.49°	nn <320>	126.62°	nn <771>	2 of 159.33°	nn <521>
	72.15°	nn <533>	135.20°	nn <220>	2 of 165.41°	nn <643>
	2 of 80.70°	nn <431>	2 of 135.20°	nn <641>	169.70°	nn <773>
	2 of 102.10°	nn <751>	137.91°	nn <511>	180°	nn <332>
2 of 118.93°	nn <631>	2 of 148.74°	nn <953>			
E33a	20.05°	nn	2 of 76.86°	nn <711>	2 of 136.67°	nn <544>
	159.95°	same	2 of 91.73°	nn <410>	2 of 163.87°	nn <810>
	<110>	<110>	2 of 104.05°	nn <443>	4 of 170.02°	nn <971>
			2 of 104.95°	nn <911>	180°	nn <441>
			4 of 121.01°	nn <543>	180°	nn <811>
E33b	33.55°	nn <311>	117.04°	nn <211>	2 of 151.51°	nn <651>
	60.98°	nn <410>	121.01°	nn <710>	2 of 165.87°	nn <652>
	2 of 84.78°	nn <521>	128.41°	nn <773>	165.87°	nn <740>
	91.73°	nn <322>	2 of 139.25°	nn <432>	2 of 170.02°	nn <1111>
	2 of 104.02°	nn <621>	149.72°	nn <773>	180°	nn <741>
2 of 104.95°	nn <753>	149.72°	nn <1111>			

TABLE I (continued)

E34c	58 98" on	2 of 60 98" on <322>	2 of 130 25" on <520>
	121 02" same	2 of 76 86" on <551>	2 of 151 51" on <732>
	<110>	2 of 104 02" on <540>	2 of 170 02" on <955>
		4 of 128 41" on <951>	180" on <552>
		2 of 136 67" on <722>	180" on <554>
E35a	34.04" on <211>	119.05" on <510>	152.35" on <811>
	64.63" on <310>	122.89" on <211>	161.54" on <530>
	2 of 80 95" on <731>	122.89" on <552>	2 of 166.28" on <821>
	88.37" on <433>	2 of 137.98" on <643>	2 of 170.31" on <973>
	2 of 106.60" on <542>	2 of 150.63" on <971>	180" on <531>
	2 of 107.46" on <931>	152.35" on <554>	
E35b	43.23" on <331>	2 of 119.05" on <431>	2 of 152.35" on <341>
	2 of 66.40" on <421>	2 of 122.89" on <721>	161.54" on <433>
	80.95" on <553>	2 of 130 00" on <933>	2 of 166.28" on <742>
	88.37" on <530>	137.98" on <630>	170.31" on <11.33>
	94.90" on <331>	150.63" on <935>	180" on <653>
	106.60" on <210>	2 of 150.63" on <11.31>	
E37a	18.92" on	4 of 91.55" on <611>	4 of 166.66" on <661>
	71.08" same	4 of 109.75" on <755>	2 of 180" on <610>
	108.92" same	4 of 131.46" on <775>	2 of 180" on <750>
161.08" <100>			
E37b	43.13" on <310>	109.75" on <311>	2 of 153.12" on <653>
	50.37" on <511>	131.46" on <11.11>	161.08" on <221>
	84.58" on <733>	2 of 139.18" on <552>	166.66" on <830>
	2 of 91.55" on <532>	139.18" on <510>	2 of 170.58" on <11.51>
	2 of 97.75" on <421>	141.62" on <441>	180" on <831>
	2 of 108.92" on <632>	2 of 151.45" on <973>	
E37c	50.37" on	3 of 71.06" on <430>	3 of 139.18" on <740>
	69.43" same	3 of 109.75" on <771>	3 of 141.62" on <522>
	170.57" <111>	3 of 124.54" on <730>	3 of 151.45" on <11.31>
		3 of 180" on <743>	
E39a	32.21" on	3 of 75.14" on <520>	3 of 132.80" on <955>
	87.79" same	3 of 111.02" on <720>	3 of 153.83" on <750>
	152.21" <111>	3 of 111.83" on <773>	3 of 161.57" on <611>
		3 of 180" on <752>	
E39b	50.13" on <321>	122.58" on <521>	152.23" on <15.51>
	56.53" on <531>	126.15" on <651>	153.83" on <743>
	73.62" on <321>	126.15" on <732>	153.83" on <831>
	75.14" on <432>	132.80" on <971>	161.57" on <532>
	87.80" on <751>	132.80" on <11.31>	167.01" on <654>
	94.40" on <541>	140.29" on <742>	167.01" on <832>
	111.02" on <641>	140.29" on <821>	170.82" on <975>
	111.83" on <951>	142.65" on <531>	170.82" on <11.51>
E41a	12.68" on	4 of 90.68" on <911>	4 of 171.05" on <991>
	77.32" same	4 of 112.95" on <544>	2 of 180" on <540>
	102.68" same	4 of 127.56" on <554>	2 of 180" on <910>
	167.32" <100>		
E41b	40.88" on <210>	2 of 113.73" on <933>	2 of 154.48" on <752>
	55.88" on <411>	127.56" on <811>	162.03" on <410>
	78.75" on <522>	2 of 134.05" on <973>	167.32" on <221>
	2 of 90.68" on <753>	141.32" on <661>	2 of 167.32" on <841>
	2 of 97.00" on <631>	145.60" on <610>	180" on <621>
	112.95" on <722>	2 of 152.91" on <975>	
E41c	55.88" on	2 of 61.61" on <533>	2 of 141.32" on <830>
	124.12" same	2 of 78.75" on <441>	4 of 152.91" on <11.51>
	<110>	2 of 102.68" on <430>	2 of 167.32" on <741>
		4 of 127.56" on <741>	180" on <441>
		2 of 134.05" on <11.31>	180" on <833>
E43a	15 18" on	3 of 81.97" on <610>	3 of 125.57" on <433>
	104 82" same	3 of 99.68" on <710>	3 of 167.62" on <761>
	135 82" <111>	3 of 115.47" on <735>	3 of 171.27" on <13.11>
			3 of 180" on <761>
E43b	27 91" on <210>	2 of 114.34" on <643>	2 of 162.47" on <541>
	65.99" on <711>	115.47" on <11.11>	167.62" on <920>
	80.62" on <411>	2 of 128.89" on <653>	174.27" on <331>
	2 of 93.31" on <931>	2 of 142.25" on <684>	2 of 171.27" on <11.71>
	2 of 99.68" on <543>	155.26" on <991>	180" on <921>
	104 81" on <511>	155.99" on <910>	

LA RED DSC. Es así llamada porque es la red del patrón de desplazamientos de la red de coincidencia. La red DSC de una frontera de grano particular define todos los vectores de desplazamiento de la red 1 a la red 2.

Una propiedad importante de la red DSC es que el espaciado de la red en el plano perpendicular al eje de rotación tiende a variar reciprocamente con el espaciado de la red de coincidencia (fig.9). Esto significa que si Σ decrece, la red DSC tiende a ser más grande.

Para visualizar más fácilmente esta última afirmación definamos L como el lado del cubo formado por la red de coincidencia con un volumen V_c , y S el lado del cubo formado por la red DSC con un volumen V_s . De la figura 9 observamos que

$$S = L / \Sigma$$

ya que $V_c = L^3$ y $V_s = S^3$ tenemos

$$V_s = (L / \Sigma)^3 = V_c / \Sigma^3$$

por lo que nos falta demostrar que al aumentar Σ , V_c crece más lentamente.

Sabemos que $\Sigma = N_{total} / N_c$ y $N_{total} = N_p + N_c$ donde N_{total} es el número total de puntos de la "celda unitaria" de la red de coincidencia, N_p es el número de puntos que están dentro de la "celda unitaria" y N_c es el número de puntos de coincidencia. Por lo consiguiente

$$N_p = (N_c \cdot \Sigma) - N_c$$

El volumen mínimo que ocupa N_p es

$$V_c \text{ max} = (N_p \cdot a)^3$$

donde a es el diámetro del objeto colocado en cada punto de la red de coincidencia. Entonces llegamos a

$$V_c = (N_c \cdot a) [\Sigma - 1]^3 = (N_c \cdot a) (\Sigma - 1)^3$$

Por lo tanto

$$V_c \ll \Sigma^3$$

con lo que demostramos que V_c aumenta cuando Σ decrece.

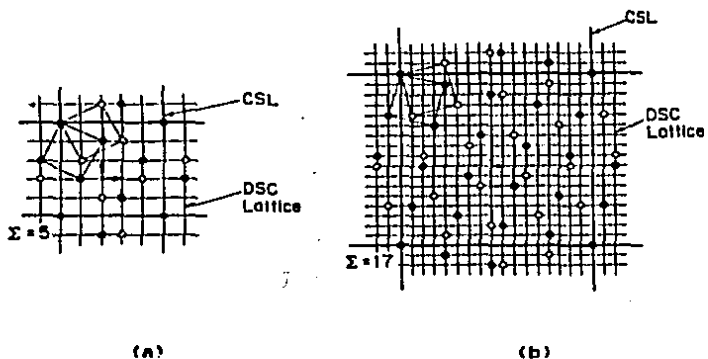


Fig.9 Redes DSC formada por planos interpenetrables (001) de redes cúbicas simples rotadas unas con respecto a las otras. (a) 36.9° ($\Sigma = 5$). (b) 28.1° ($\Sigma = 17$). La base de los vectores son mostrados en el centro de cada diagrama. También se muestra la red de coincidencia.

La importancia de esta red es que define los vectores de Burgers posibles de todas las dislocaciones de frontera de grano que existen en la frontera (fig.9). En el caso de fronteras de bajo ángulo se ha confirmado que la estructura consiste de un arreglo de dislocaciones características del cristal (34), las cuales son ahora llamadas dislocaciones intrínsecas primarias de frontera de grano (GBD) (fig. 24). Para las fronteras de alto ángulo, donde la propia ángulo/eje de rotación es cercano a la

orientación de coincidencia, la desviación de la exacta orientación de coincidencia es compensada mediante un arreglo de dislocaciones referidas como dislocaciones intrínsecas secundarias de frontera de grano (GBD's), las cuales son capaces de acomodar pequeñas desviaciones de la coincidencia exacta. Estas dislocaciones tienen vectores de Burgers que son más pequeños que los de las dislocaciones cristalinas y pertenecen a la red de vectores diferencia (DSC). El contraste que estas dislocaciones presentan en el microscopio electrónico es de líneas paralelas periódicas a través de la frontera.

Otro tipo de dislocaciones presentes en la frontera de grano son las llamadas extrínsecas, que son perturbaciones de la estructura de la frontera causadas por la interacción, y posible acomodación, de las dislocaciones cristalinas con la frontera (35). El contraste de las dislocaciones cristalinas es superimpuesto a las franjas de espesor de la frontera distorsionándolas en forma característica.

1.3 SEGREGACION DE IMPUREZAS A LA FRONTERA DE GRANO

La concentración de impurezas (solute) en la región de la frontera de grano puede diferir apreciablemente del contenido promedio en el cristal. Este efecto es llamado segregación a la frontera de grano, e influye drásticamente en varias propiedades de los metales, en particular puede incrementar la propensión a la fractura intergranular (11).

El tratamiento termodinámico del problema de la segregación ha sido desarrollado por varios autores tanto en sistemas

binarios como en sistemas multicomponentes (12,13,14). Sin embargo no existe una teoría capaz de describir en detalle cómo se produce la segregación a una frontera de grano en particular, tomando en cuenta su estructura, y que sea capaz de predecir cómo se afectan sus propiedades. Si ésta se ha de desarrollar, la estructura atómica de la frontera de grano debe ser tomada en cuenta. Como los átomos del soluto deforman la red, podrán interaccionar con los campos de esfuerzos asociados con las fronteras de grano. De acuerdo con los modelos existentes (3), las fronteras de grano especiales son ordenadas y tienen pequeños campos de esfuerzos, pero cuando la desorientación se desvía de este tipo de fronteras se genera un campo de deformación que puede ser periódico de tal forma que la frontera podrá interaccionar con el soluto más fuertemente que en el caso de una frontera especial. Hart (15) ha sugerido que algunas de las especies segregadas pueden formar estructuras ordenadas en la frontera.

La interacción de los átomos del soluto con las fronteras de grano es de importancia práctica ya que todos los metales contienen cierta proporción de impureza. La fuerza motora para la segregación es proporcional a la reducción de la energía libre de la frontera de grano. Se distinguen dos tipos de interacción:

1. Cuando la fuerza motriz es la atracción entre el soluto y la frontera (segregación en equilibrio).
2. Cuando hay una fuerza motriz adicional para que el movimiento de los átomos solutos ocurra, por ejemplo, cuando hay un gradiente de concentración de soluto o una interacción entre soluto y vacancia (segregación en no equilibrio).

El problema en el estudio de la segregación a la frontera de grano está en que el soluto se distribuye en un rango espacial tan estrecho que, de hecho, ésta región es de algunas décimas de micras alrededor de la frontera (16). A pesar de esto, el estudio de tal fenómeno es posible, en principio con la microsonda electrónica adaptada a un microscopio electrónico. La microsonda tiene una resolución espacial adecuada (<0.1 micra) y la sensibilidad suficiente para resolver este problema, al menos cualitativamente.

Las técnicas para investigar la segregación pueden dividirse en directas, en las cuales la concentración en la interfase o la variación en la energía de la frontera se puede medir; e indirectas, en las cuales alguna propiedad relacionada con la segregación es medida. Dentro de las técnicas directas están la espectroscopia Auger, la microsonda, autoradiografía, microscopia de campo iónico, dispersión inelástica, etc. Las técnicas indirectas son el ataque químico a la frontera de grano, observación por rayos X, medidas de la constante de la red, medidas de resistividad y la microdureza.

Las técnicas que se utilicen para medir la segregación de impurezas a la frontera de grano, cuantitativamente, deben cumplir los siguientes requisitos:

- a) Resolución espacial de aproximadamente 10 Å.
- b) Identificación química, con las posibles excepciones del hidrógeno y gases raros.
- c) Medidas cuantitativas, con un límite de detectabilidad inferior al 1%.
- d) El estado químico del segregante. Un requerimiento futuro para

las técnicas será la información sobre el enlace químico del soluto con la frontera de grano.

- e) No exponer la muestra a esfuerzos que puedan fracturar, y de ese modo destruirla

1.3.1 TEORIA DE LA SEGREGACION

Las nociones teóricas básicas de la segregación en equilibrio de la frontera de grano han sido centradas alrededor de la isoterma derivada por McLean (17), la cual es análoga a la isoterma de Langmuir para la adsorción superficial (18). Usando la mecánica estadística y asumiendo una función de partición del soluto entre la red y los sitios de la frontera, trataremos de dar un repaso a las dos aproximaciones existentes (19) para el problema de la segregación de impurezas a la frontera de grano desde el punto de vista de la termodinámica clásica y la mecánica estadística.

Para propósitos de discusión es conveniente clasificar a las interfases, o superficies, en dos categorías generales: superficies externas y superficies internas. La primera categoría pertenece a la interfase entre la fase sólida y la fase vapor, o entre la fase sólida y la fase líquida. La última categoría es subdividida en interfases entre cristales de la misma fase, llamadas fronteras de grano, y las interfases entre fases de diferente estructura y composición.

1.3.1.1 APROXIMACION TERMODINAMICA

Siguiendo a Gibbs (20) examinemos los aspectos fenomenológicos de las superficies.

El término cantidad en exceso será muy utilizado en este análisis y es conveniente definirlo.

El coeficiente de actividad γ se define a partir de la relación

$$a_i = (b / P_i^0) X_i = \gamma_i X_i$$

donde a_i es la actividad del componente i, P_i^0 es la presión de vapor del componente i en estado puro, X_i es su concentración y b es una constante cuyo valor depende de la naturaleza del soluto y del solvente.

Las soluciones se pueden clasificar de acuerdo al valor que tome γ . Una solución ideal es aquella en la que $\gamma = 1$, es decir

$$a_i = X_i$$

a esta expresión se conoce como la ley de Raoult.

La cantidad γ puede ser, además, mayor o menor que uno para el soluto en una solución no-ideal, pero es independiente de la composición cuando la concentración del soluto es pequeña. A este tipo de solución se conoce como diluida no concentrada y obedece la ley de Henry:

$$a_i = \gamma_i X_i$$

con γ_i constante. Ahora, una solución concentrada es aquella en la que γ es función de la composición y la exacta dependencia debe ser determinada experimentalmente para cada sistema. Dentro de este tipo de solución tenemos la solución regular (19), cuya entalpía de mezclado que presenta es diferente de cero pero su entropía de mezclado es igual que para una solución ideal:

$$\Delta S_m = -R (X_a \ln X_a + X_b \ln X_b)$$

(para una solución ideal además de la expresión anterior para ΔS_m , $\Delta H_m = 0$)

Las cantidades termodinámicas en exceso representan la desviación entre los valores presentados por las cantidades en soluciones no ideales y las obtenidas para una solución ideal. Las representaremos por el superíndice "xs".

El superíndice "o" será usado para referirnos a las propiedades termodinámicas del componente en su estado puro y usaremos una línea sobre la letra que representen estas propiedades para denotar las cantidades molales parciales.

Consideremos una superficie plana entre las fases α y β . A temperatura constante, las cantidades en exceso de la superficie son

$$dW = \sigma dA = dU^{xs} - T ds^{xs} - \sum_i \mu_i d n_i^{xs}$$

donde σ es la tensión superficial que es el trabajo reversible necesario para crear una área unitaria de superficie bajo las condiciones de temperatura y volumen constante, μ_i es el potencial químico y n_i es la concentración.

Pero la variación total de la energía del sistema, dU , está relacionada con la cantidad en exceso, dU^{xs} , por

$$dU^{xs} = dU - dU^\alpha - dU^\beta$$

Tenemos que para las fases volumétricas

$$dU^\alpha = T ds^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i d n_i^\alpha$$

$$dU^\beta = T ds^\beta - p^\beta dV^\beta + \sum_i \mu_i d n_i^\beta$$

entonces

$$dW = dU - T ds - \sum_i \mu_i d n_i + p^\alpha dV^\alpha + p^\beta dV^\beta = \sigma dA$$

A volumen constante, la energía libre de Helmholtz es

$$F = U - TS$$

por lo que $dF^{XS} = -S^{XS}dT + \sum_i \mu_i d n_i + \sigma dA$

y
$$\sigma = \left(\frac{\partial F^{XS}}{\partial A} \right)_{n_i, T, V} \quad (1)$$

Si se integra (1) y luego se sustrae de la ecuación diferencial total, se encuentra que

$$S^{XS} dT + A d\sigma + \sum_i n_i^{XS} d\mu_i = 0$$

Definiendo la concentración superficial, Γ_i , como n_i^{XS}/A , la densidad de energía superficial, U_s , como U/A y la densidad de entropía S , como S^{XS}/A , obtenemos

$$d\sigma = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2)$$

que es la ECUACION DE ABSORCION DE GIBBS.

Si suponemos que tenemos el sistema binario a temperatura constante, (2) nos da

$$d\sigma = -\Gamma_\alpha d\mu_\alpha - \Gamma_\beta d\mu_\beta \quad (3)$$

La exacta posición de la frontera es arbitraria y por conveniencia la definimos como el plano donde $\Gamma_\alpha = 0$, entonces

$$\Gamma_\beta = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_\beta} \right)_T \quad (4)$$

además, como

$$\mu_\beta = \mu_\beta^\circ + RT \ln a_\beta$$

$$d\mu_\beta = RT d \ln a_\beta$$

Para una solución diluida de β en α , se aplica la ley de Henry ($P_i = bX_i$; entonces $a_\beta = \gamma_\beta^\circ X_\beta$) con $\gamma_\beta^\circ = \text{cte}$

entonces

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT\gamma_B} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln X_B} \right)_T$$

La ecuación (4) indica que la energía interfacial es minimizada por la adición de soluto β . la concentración en exceso de β , Γ_B será positiva. Esta ecuación también nos provee de un medio por el cual la concentración en exceso de la superficie se puede medir.

Ya que la absorción de impurezas ocurre en ciertas fronteras, puesto que σ será reducida por la absorción de la mayoría de impurezas, Γ_B será positiva.

A partir de la relación de Gibbs-Duhem, que nos dice

$$X_1 d\bar{G}_1 + X_2 d\bar{G}_2 + \dots = 0 \quad \text{con } X_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

tenemos para el sistema binario

$$X_\alpha d\mu_\alpha = -X_\beta d\mu_\beta$$

que sustituyendo en (3) tenemos

$$d\sigma = -\Gamma_\alpha \left(-\frac{X_\beta}{X_\alpha} \right) d\mu_\beta - \Gamma_\beta d\mu_\beta$$

entonces

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_\beta} \right)_T = -\Gamma_\beta + \Gamma_\alpha \left(\frac{X_\beta}{X_\alpha} \right)$$

Para una solución diluida de β en α , a partir de la ley de Henry, se obtiene que ($X_\alpha \approx 1$):

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT\gamma_B} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln X_B} \right)_T + X_B \Gamma_\alpha \quad (5)$$

entonces, para una solución sustitucional, $\Gamma_\alpha = -\Gamma_\beta$, si la densidad es constante y para una solución intersticial de β en α ,

$\Gamma_\alpha = 0$, la ecuación (5) se reduce a

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT\gamma_B} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln X_B} \right)_T$$

Pero una frontera de grano no se puede introducir usando el criterio del plano para el cual $T_\alpha = 0$ ya que la segregación de las impurezas se espera que sea simétrica alrededor de la frontera y no hay una superficie divisora.

La dependencia de T_A con la temperatura se encuentra con la expresión:

$$\frac{\partial (T_A / X_B)}{\partial T} = - \frac{1}{RT^2 X_B} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_A} \right) + \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial S_s}{\partial X_A} \right)$$

1.3.1.2 APROXIMACION ESTADISTICA

Para manejar la segregación desde el punto de vista de la estadística clásica, consideremos dos tipos de sitios:

- Aquellos fuera del campo de esfuerzos de la frontera;
- Aquellos dentro del campo de esfuerzos de la frontera.

Habrà N sitios del primer tipo los cuales contengan N átomos solutos y habrá n sitios distorsionados del segundo tipo con n átomos. Por simplicidad asumimos que todos los sitios distorsionados son equivalentes y que los átomos solutos en estos sitios tienen una entalpia \bar{H}_B^b . Fuera de la frontera cada impureza tendrá una entalpia \bar{H}_B . Así que $\bar{H}_B^b - \bar{H}_B$ es la energía de enlace de las impurezas en la frontera.

El número de modos de arreglar N_B átomos en N sitios y n_B átomos en n sitios dentro del mismo sistema es

$$W = \frac{N!}{N_B! (N - N_B)!} \cdot \frac{n!}{n_B! (n - n_B)!}$$

entonces

$$\Delta S_m = k \ln W = -k \left(N_B \ln \frac{N}{N-N_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n-n_B} \right) - k \left(N \ln \frac{N-N_B}{N} + n \ln \frac{n-n_B}{n} \right)$$

La energía libre del cristal que consiste de $(N+n-N_B-n_B)$ átomos de solvente y (N_B+n_B) átomos de soluto es

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m - T \Delta S^{xs} = (N+n-N_B-n_B) \bar{H}_A + N_B \bar{H}_B + n_B \bar{H}_B^b - T \Delta S_m - T \Delta S^{xs}$$

y la energía libre del cristal que contiene $(N+n-N_B-n_B)$ átomos de solvente puro y (N_B+n_B) átomos de soluto puro es

$$\Delta G = (N+n-N_B-n_B) H_A^0 + (N_B+n_B) H_B^0$$

Si $(N_B+n_B) \ll 1$ entonces $H_A^0 = H_A$ y $\Delta S^{xs} \approx 0$ por lo que

$$\Delta G_m = N_B (\bar{H}_B^0 - H_B^0) + n_B (\bar{H}_B^b - H_B^0) - T \Delta S_m$$

Fuera de (N_B+n_B) , la distribución más probable es la que minimiza a ΔG_m . Suponiendo que $dN_B = -dn_B$ la minimización de ΔG_m con respecto a n_B implica que:

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial n_B} = 0$$

entonces

$$\frac{n_B}{n-n_B} = \frac{N_B}{N-N_B} \exp \left(- \frac{(\bar{H}_B^b - \bar{H}_B^0)}{kT} \right)$$

La fracción molar de soluto en la frontera de grano está dada por

$$\bar{\beta} = X_B^b = \frac{n_B}{n}$$

donde $\bar{\beta}$ es la razón de enriquecimiento de la frontera de grano que es la proporción de segregación de elementos impureza. La fracción molar de soluto en el volumen delo cristal está dada

por

$$X_B = \frac{N_B}{N}$$

La energía de enlace del soluto a la frontera de grano será igual a $-Q$, donde $Q = (\bar{H}_B^b - \bar{H}_B)$, entonces

$$\bar{B} = X_B^b = \frac{X_B \exp(Q/RT)}{(1-X_B) + X_B \exp(Q/RT)}$$

Generalmente tenemos que $X_B \ll 1$ por lo que $(1-X_B) \approx 1$ entonces

$$\bar{B} = \frac{X_B \exp(Q/RT)}{1 + X_B \exp(Q/RT)}$$

Además, si la temperatura es alta, $Q/RT \ll 1$, podemos despreciar el exponente del denominador, nos da

$$\left(\frac{X_B^b}{X_B} \right) \approx \exp(Q/RT)$$

En general Q está en el rango de 0 a 20 KJ/mol, entonces en la región de 1000 °K la razón de enriquecimiento está dada por

$$\bar{B} = (1 \text{ a } 10) X_B = (1 \text{ a } 10) \frac{N_B}{N} \quad (6)$$

Esto es, la razón de enriquecimiento está en relación inversa del límite de solubilidad sólida. Esta correlación, de acuerdo con la ecuación (6), se muestra en la figura 10 donde se tienen factores de enriquecimiento altos (10^4) para Cu-Bi comparado con el enriquecimiento pobre de Cu-Au.

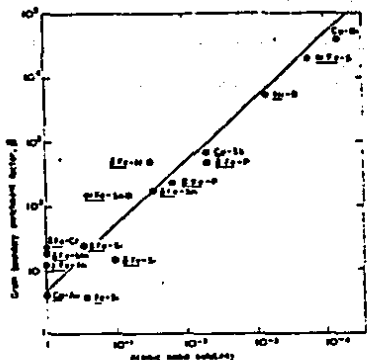


Fig. 10 Relación entre el factor de enriquecimiento de la frontera de grano, \bar{B} , y el inverso de la solubilidad sólida. El elemento de la matriz está subrayado en cada par (17).

CAPITULO II

MICROANALISIS

El análisis químico de un material desconocido (21) es un problema frecuentemente encontrado tanto en la investigación como en la industria. La identificación de precipitados en una aleación metálica, o de las inclusiones en una fibra sintética, el desarrollo de nuevas aleaciones, el estudio de transformaciones de fase en sistemas metálicos o cerámicos y el control de la especificación de un material durante su producción son algunas de las aplicaciones del microanálisis, técnica capaz de hacer una correlación a escala fina entre el análisis químico y la microestructura de la muestra dentro de una región menor de una micra de diámetro.

Existen cuatro técnicas disponibles para realizar un análisis, tanto cualitativo como cuantitativo, de un rango grande de elementos en una escala microscópica: microsonda electrónica, espectroscopia de electrones Auger, espectroscopia de emisión iónica y la microprueba láser. La tabla II presenta los datos comparativos de estas técnicas. La selección de una técnica depende de la aplicación, pero es evidente que la microsonda electrónica es, en el presente, el instrumento más versátil. Los otros instrumentos tienen grandes méritos en aplicaciones particulares.

La microsonda electrónica mide la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de un elemento al ser excitado por un haz de electrones. La espectroscopia de electrones Auger recoge y cuenta electrones secundarios emitidos

dentro de una cierta banda de energía característica de los átomos del sólido. La espectroscopia de emisión iónica mide la razón carga/masa de los iones secundarios emitidos por el sólido al ser excitado por un haz primario de iones. Y, por último, la microsonda láser analiza la emisión en la banda visible de átomos volatilizados de la muestra por un láser, no es muy sensible (10%) pero es barato y puede usarse al aire.

TABLA II. COMPARACION DE TECNICAS DE MICROANALISIS

FACTOR	M.E.	M.L.	M.I.	E.A.
Resolución espacial del análisis, μm	0.5-1	1-2	1-2	0.1
Profundidad del análisis, μm	0.5-2	1-2	<0.005	<0.005
Masa mínima del volumen muestreado, gr	1E-12	1E-8	1E-13	1E-16
Límites de detectabilidad: 1) masa, gr 2) conc, wt ppm	1E-16 50-1000	5E-10 1-10	1E-19 0.01-100	1E-18 10-1000
Elementos analizables	Z>9	metales	todos	Z>2
Precisión cuantitativa	1-5X	10X	---	---
Vacio requerido, torr	1E-5	1	1E-8	1E-10
Daño causado a la muestra	Si	Destrucción completa	Rara	vez
Tiempo de exposición para el análisis, seg	100	3E-8	0.005	1000

M.E. = microsonda electrónica
M.L. = microsonda láser
M.I. = emisión iónica
E.A. = espectroscopia Auger

Desde el punto de vista analítico, el método Auger tiene una considerable superioridad sobre el método de la microsonda, ya que los elementos ligeros emiten electrones Auger con mayor eficiencia que rayos x, siendo las energías de los electrones Auger mucho más fáciles de detectar y medir. La microsonda sólo puede detectar elementos con número atómico mayor de 10.

Otra ventaja de la espectroscopia Auger es que se combina fácilmente con el microscopio electrónico de barrido; en el futuro la técnica Auger será, probablemente, simplemente uno de los modos de operación del microscopio electrónico de barrido.

Tanto las técnicas de microsonda, espectroscopia Auger y la espectroscopia iónica requieren de un medio ambiente de ultra alto vacío alrededor de la muestra para evitar cualquier efecto espurio debido a la contaminación de la muestra, lo cual es una desventaja debido a su complejidad y al costo del equipo.

En el diseño de la microsonda electrónica se usan dos tipos de espectrómetros: el espectrómetro dispersivo de longitud de onda (WDS) y el espectrómetro de dispersión de energía (EDS).

Los dispersores de longitud de onda analizan esta última difractando la radiación característica de la muestra mediante un cristal adecuado. Así, usando la ley de Bragg y la geometría detector-contador puede medirse la longitud de onda de la radiación que llega al detector.

En el dispersor de energía se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra que produce un pulso de intensidad proporcional a la energía de la radiación característica. Conociendo el número de pulsos y su intensidad puede medirse la energía de los rayos x.

En la tabla III se da la comparación entre los espectrómetros WDS y EDS, de donde se puede concluir que los dos tipos no son competitivos sino complementarios, ya que mientras EDS puede obtener un espectro rápidamente, buenos resultados con

TABLA III. COMPARACION ENTRE WDS Y EDS

FACTOR	WDS	EDS	CAUSA
Tiempo para espectro, min	25-100	0.5-5	Eficiencia de colección. EDS mide el espectro completo simultáneamente.
Razón de conteo, cps/s	1000	10,000	Eficiencia de colección.
Razón señal-ruido	1000	50	EDS recolecta mayor rayos x espurios y tiene mayor ruido inherente.
Máxima razón de conteo, cps	100,000	30,000	EDS se satura al contar todos los canales.
Resolución, eV	5-10	150-200	WDS inferior a EDS arriba de 25 eV por falta de cristales adecuados
Minima masa detectable, ppm	50-1000	2000-5000	WDS usa mayor corriente y los picos son más definidos. EDS mejor a bajas corrientes.
Precisión	1-2%	6%	Experimental.
No. atómico mínimo.	4	10	EDS usa ventanas de berilio y WDS colodion.
Superficie rugosa	malo	bueno	EDS sensible a la posición de la fuente.

bajas corrientes y el análisis de superficies rugosas, con el WDS se obtiene mayor precisión y resolución, menores límites de detectabilidad y el mayor desempeño con elementos ligeros.

Debido a que el espectrómetro EDS es fácilmente adaptable a cualquier microscopio, sea de barrido o transmisión, nos concentraremos principalmente en él.

Como estamos tratando el análisis de los elementos por medio de la radiación características veamos, con poco detalle pero comprensivo, este tipo de señal.

Los rayos x son un tipo de radiación electromagnética cuya región en el espectro electromagnético está entre 0.05 y 125 KeV. Se producen por el bombardeo de un blanco (la muestra) con electrones acelerados por una diferencia de potencial en el vacío. La energía de los rayos x emitidos por la muestra pueden ser usados para determinar los elementos que constituyen la muestra ya que los átomos de diferentes elementos dan lugar a diferentes energías de rayos x. Sabemos que el átomo contiene electrones que se mueven en diferentes niveles de energía alrededor de él. Estos niveles son llamados "K", el más próximo al átomo, que puede acomodar 2 electrones; el próximo es el nivel "L" el cual puede acomodar 8 electrones; el tercero es llamado "M" con 18 electrones. Los otros niveles, llamados "N" y "O", estarán también ocupados en los átomos de los elementos más pesados. La energía de estos niveles decrece conforme aumenta la distancia al núcleo.

Se dice que un átomo está en el "estado base" cuando su energía total es mínima. Cuando un átomo de un elemento es bombardeado por un haz electrónico, los electrones pueden ser

movidos a niveles de energía no ocupado. A este proceso se le llama "excitación", por lo que el átomo estará "excitado".

La energía mínima es algunas veces llamada energía crítica o borde de absorción. Para excitar un electrón en un átomo, el haz debe tener una energía más alta que el borde de absorción. Si un electrón tiene bastante energía como para excitar los electrones K de una átomo, es también capaz de excitar los electrones L y M.

Cuando un electrón es "sacado" de un átomo, el átomo se queda con un "hoyo" en su estructura y en un estado energético "excitado". Para que el átomo regrese a su estado base necesita que un electrón de algún nivel de energía negativa menor se mueva hacia la posición vacante. Pero al moverse el electrón hacia el nivel interior pierde energía que es acompañada por la emisión de rayos x.

Las energías de los rayos x son clasificadas de acuerdo con el tipo de transición que las provoca. Por ejemplo, los rayos x "K" resultan de una transición de otro nivel hacia el nivel K; los rayos x "L" resultan de la transición de electrones de otros niveles al nivel L y así sucesivamente.

También sabemos que existen subniveles dentro de los niveles debido a ligeras diferencias de energía entre los electrones de estos: el nivel L tiene tres subniveles; el nivel M tiene cinco y el nivel N tiene siete. Ya que cada subnivel tiene diferente energía, los electrones en ellos tienen valores de energía diferentes. Debido a esto, las energías de los rayos x relacionados cuando los electrones de las subcapas hacen la transición a una capa interior, varían ligeramente. Estas

variaciones son tomadas en cuenta y, por ejemplo, los rayos x "K" son subclasificados en K-alfa (KA), K-beta (KB) y K-gama (KG); los rayos "L" son divididos en L-alfa (LA), L-beta (LB), L-gama (LG), y L-lambda (LL) y así sucesivamente con la serie M.

El procedimiento normal en microanálisis es comparar la razón de conteo para un elemento dado, primero a partir de una área de la muestra y luego de un estándar del elemento puro o de una aleación cuya composición es conocida. La razón de las intensidades de los elementos de concentración desconocida con los del estándar, K , es la medida experimental básica.

En primera aproximación se puede tomar el factor K como la composición química de la muestra.

La diferencia en la emisión a partir de un elemento químicamente puro de las que se obtienen cuando está rodeado por alguna combinación de elementos, puede ser expresada por un factor de corrección aplicado a los valores experimentales de K . Hay cinco procesos físicos que son generalmente aplicados como corrección de K , estos son:

1. Corrección de los electrones retrodispersados. Una cierta fracción de los electrones incidentes son retrodispersados en la superficie y no pueden producir rayos x en la muestra. Esta fracción se incrementa con el número atómico de la muestra siendo, por lo tanto, una función de la composición superficial).
2. Corrección del poder de frenado. Es relacionado con la eficiencia de producción de rayos x. El alcance electrónico medio será mas grande en un elemento ligero pero la energía de ionización por unidad de masa es alta y la generación de

rayos x es baja. Como esta corrección y la primera son controladas por el número atómico, son a menudo etiquetadas juntas con el nombre de "corrección del número atómico".

3. Corrección por absorción. Los rayos x son generados a varias profundidades a través del volumen de la muestra. La intensidad que escapa de la muestra depende de la cantidad de absorción que experimentan durante su paso hacia la superficie. Esto dependerá de la medida del volumen de interacción, de la absorción del material y de la longitud de onda de los rayos x que serán examinados. La longitud de la trayectoria de absorción también depende del ángulo de incidencia del espectrómetro. Esta corrección es la más importante.
4. Corrección de la fluorescencia característica. Los rayos x son producidos tanto por otros rayos x como por electrones. La emisión de alguna línea característica será causada por el haz primario y por alguna línea característica de otro elemento de la muestra de alta energía. La magnitud de este efecto depende de la composición de la muestra.
5. Corrección de la fluorescencia continua. Proviene de la continuidad de la radiación presente. Es normalmente separada de la corrección de la fluorescencia característica debido a que se calcula diferente y porque es la más pequeña de las correcciones y es frecuentemente ignorada.

Para un mayor detalle del tratamiento de las correcciones se puede consultar en el libro de Goldstein (22).

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental de esta tesis se dividió en dos secciones: la preparación de muestras para el microscopio electrónico del material a estudiar y la investigación microscópica misma.

3.1 PREPARACION DE MUESTRAS

En el Área de metalurgia del Departamento de Estado Sólido del Instituto de Física se está realizando un estudio exhaustivo de las propiedades mecánicas de las aleaciones cobre-antimonio. Dado que se ha confirmado experimentalmente que el antimonio segrega a la frontera de grano del cobre (26), dando por resultado el debilitamiento del material, hemos decidido realizar nuestros experimentos de segregación a la frontera de grano utilizando la aleación Cu-0.5%Sb.

La muestra la hemos trabajado en frío, lo cual aumenta notablemente el número de dislocaciones en el material, aumentando con esto su energía libre, que actuarán como núcleos de recristalización al momento de recocer. Puesto que el número de núcleos es grande (10^{12} dislocaciones/cm³, aproximadamente, se tienen en el metal después de trabajarlo en frío, mientras que después de recocerlo se tiene aproximadamente 10^5 dislocaciones/cm³), al recocer se tendrá un tamaño de grano pequeño permitiéndonos observar un número grande de fronteras en el microscopio.

Para las medidas de concentraciones alrededor de la frontera, la difusión deberá suministrar suficiente antimonio a la frontera, motivo por el cual, después de recocer la muestra por diferentes tiempos a temperatura de 900 °C y 500 °C, después de esto, seleccionamos un tiempo de recocido de 2 hrs a 500 °C. En estas condiciones se han tomado en cuenta que necesitamos que el material recristalice formando granos pequeños y que se difunda el antimonio a las fronteras de grano. A la temperatura seleccionada, 0.5% de antimonio es soluble en cobre (fig. 11). El recocido se hizo en un vacío de 10E-4 atm para evitar la oxidación de la muestra. Después de esto se templó a la temperatura del nitrógeno líquido (77 °K).

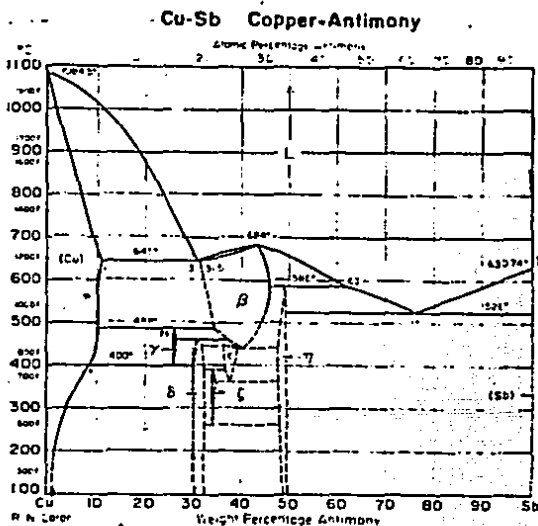


Fig. 11 Diagrama de fase de la aleación Cu-Sb.

El coeficiente de autodifusión del cobre a 500 C es (27):

$$D_{Cu} = 0.47 \exp\left(\frac{-47140}{RT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

y el incremento de la velocidad de segregación del antimonio es esperado a partir del conocimiento de los datos de difusión. Inman y Barr (28) encontraron que el coeficiente de difusión del antimonio en cobre, que contiene concentraciones menores a 1.0% Sb, está dado por:

$$D_{Sb} = 0.34 \exp\left(\frac{-42000}{RT}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

así que el antimonio difunde 10 veces más rápido que la autodifusión del cobre a 500 C. Sin embargo Hoffman, Turnbull y Hart (29) encontraron que si el soluto difunde más rápido que el solvente, la velocidad de difusión del solvente es también incrementada por un factor $[\exp(bx)]$ donde x es la fracción atómica del solvente y b es un parámetro dependiente de la temperatura. En cobre que contenga 0.78% Sb, la velocidad de difusión del cobre puede incrementarse por un factor de 2 para $b=100$ (27).

Las muestras metálicas son transparentes a los electrones cuando tienen un espesor del orden de 1000 angstroms. Para correlacionar las propiedades de las muestras volumétricas con las estructuras que pueden observarse en las películas delgadas metálicas es necesario adelgazarlas sin modificar o destruir su estructura. Esto puede hacerse por varios métodos (30) como son: electropulido, ataque químico, bombardeo iónico, etc. Hemos preparado las muestras para su observación en el microscopio electrónico por ELECTROPULIDO.

El electropulido causa una perforación sobre la muestra y las áreas cercanas a la perforación son lo suficientemente

delgadas como para ser transparentes al haz electrónico. Las condiciones usadas para electropulir fueron:

ELECTROLITO: 90% Acido Fosfórico con 10% de agua.

CATODO: lamina de aluminio.

VOLTAJE: 5V.

DENSIDAD DE CORRIENTE: 0.1 amp/cm²

TEMPERATURA: -10 C.

OBSERVACION: Al parar el electropulido hay que lavar con agua destilada.

3.2 OBSERVACION CON EL MICROSCOPIO ELECTRONICO

Para la realización de las observaciones de la muestra se usó el microscopio electrónico JEOL-100CX, el cual está equipado con el sistema de barrido EM-ABID4D, un espectrómetro de dispersión de energía de rayos x "KEVEX" Modelo 7000 y goniometro EM-SEG de entrada lateral.

El microscopio electrónico puede ser operado de modo que produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones.

Una vez que los electrones dejan la lente objetiva, puede ponerse un diafragma en el plano focal del objetivo de la misma manera que sólo permita pasar uno de los haces enfocados ahí. Si se deja el haz transmitido, hacemos microscopia de campo claro; si se deja uno de los haces difractados para formar la imagen, se hace microscopia de campo oscuro.

Una pantalla fosforescente (o placa fotográfica) se coloca en el plano imagen de la lente proyectora, de manera que si

existen diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran las diferencias correspondientes de la luz emitida por la pantalla. Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia sino en el plano focal del objetivo, y la apertura del objetivo se quita, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción formado ahí. El área de la que se obtiene el patrón de difracción es la misma que se ve en el modo imagen. Por lo tanto, para localizar dicha área con precisión se coloca un diafragma en el plano de la imagen. Este modo de operación se llama difracción de área selecta (SADIFF).

El sistema EM-ASID4D permite obtener diferentes tipos de imágenes: electrones secundarios, transmitidos, patrones de micro-microdifracción y tunelaje. Para esto debemos enfocar el haz sobre una área reducida de la muestra (aproximadamente cien angstroms), colocando el área de observación en el plano focal de la lente objetiva. Los electrones emitidos por la muestra son recolectados con detectores apropiados y se utilizan para modular la polarización de rejilla de un tubo de rayos catódicos, estableciendo de esta manera una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen completa de la muestra se construye finalmente por medio de un generador de barrido que deflecta al haz incidente y al haz del tubo de rayos catódicos sincrónicamente de manera que cada punto del área barrida de la muestra corresponde a otro en la pantalla.

El detector "KEVEX" es un cristal semiconductor de silicio

dopado con litio (detector Si(Li)). El cristal detector permanece dentro de un alto vacío y a la temperatura del nitrógeno líquido; su Arna es normalmente entre 10 y 80 mm ² y es operado con un voltaje de polarización de -500 a -1000 volts.

Cuando se emiten rayos x de la muestra, estos entran al detector a través de una ventana de Berilio y golpean el cristal detector creando un par carga-hoyo en él. Este par es separado por medio del voltaje de polarización para formar un pulso de carga que se convierte después en un pulso de voltaje que será amplificado y convertido, finalmente, en un valor numérico proporcional a la energía del rayo x que lo originó. Los voltajes son coleccionados y almacenados como "cuentas" en un canal del espectrómetro MICRO-X7000. Cada canal del espectrómetro representa una banda estrecha de energía. Las cuentas que son almacenadas representan el espectro de energía de rayos x y este espectro es mostrado como un histograma del número de cuentas de rayos x y la energía de estos rayos x medidos en KeV.

El SEG (Side Entry Goniometer-Entrada de goniómetro) está diseñado para permitir que el eje de inclinación del portamuestras sea alineado con el eje óptico y la muestra suba o baje de acuerdo con la inclinación. Esto nos asegura que el campo de visión permanezca estacionario cuando la muestra sea inclinada. El goniómetro nos permite inclinar la muestra ± 60 grados alrededor de un eje que se encuentra en el plano de la muestra.

3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Una vez obtenida la muestra para el análisis microscópico, deben seguirse los siguientes pasos:

1. El microanálisis en varios puntos que se encuentren sobre una línea que sea perpendicular al plano de la frontera con el propósito de calcular la variación de la concentración de antimonio como función de la distancia a la frontera de grano. La separación entre dos puntos consecutivos será de aproximadamente una décima de micra y el tiempo de adquisición del espectro de 500 seg.
2. Repetir el proceso anterior para varios puntos a lo largo de cada frontera de grano.
3. Los patrones de difracción de área selecta de los cristales que forman la frontera de grano para conocer la orientación relativa que existe entre ellos y calcular la pareja ángulo-eje de rotación de cada frontera.
4. Microfotografías de alta resolución, a diferentes grados de inclinación para tratar de relacionar el tipo de contraste que presenta la frontera de grano con su cantidad de segregación y el tipo de estructura que presentan.

3.4 EFECTO DE LA GEOMETRIA DETECTOR-MUESTRA EN EL MICROANALISIS.

Durante la adquisición de datos para el microanálisis, la geometría que presentan el detector del espectrómetro y la muestra es un factor importante que debe tomarse en cuenta para el cálculo de la concentración de los elementos presentes. Este factor es considerado al corregir las intensidades de los rayos x característicos debido a la absorción.

Es fácil observar que si variamos por ejemplo la distancia que existe entre la muestra y el detector, el ángulo sólido que forman es mayor, al igual que la intensidad de rayos x registrada. Sea θ_e el ángulo entre la trayectoria de los rayos x y el plano de la muestra (ángulo de emergencia) y θ_T el ángulo que forma el haz electrónico y el plano de la muestra (ángulo de incidencia) tal como se observa en la figura 12.

Para un espesor fijo "t", la magnitud de la corrección por absorción para el análisis de rayos x descansa en la absorción a lo largo de la trayectoria "d" en lugar del espesor total de la muestra (23), donde

$$d = t \cdot \frac{\sin \theta_T}{\cos(\theta_T - \theta_e)}$$

Por lo tanto, el espesor de la muestra proyectada a lo largo de la dirección del haz decrece cuando θ_e decrece. La trayectoria de absorción "d" se incrementa debido a los efectos de la geometría del detector con la muestra.

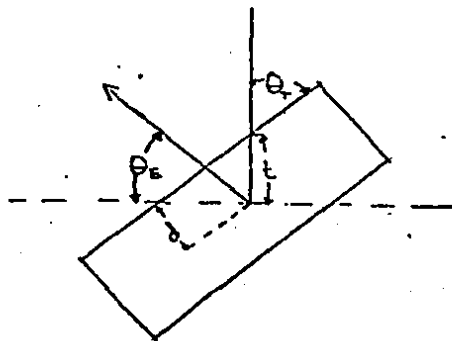


Fig. 12 Geometría detector-muestra

Para conocer el comportamiento de nuestro sistema de detección de rayos x debido a este efecto, medimos las intensidades relativas de varios elementos con respecto al ángulo de inclinación de la muestra con respecto al haz incidente. El resultado se presenta en la figura 13. Al tratar de reproducir estos valores por medio del cálculo de intensidades teórico, tomando en cuenta la corrección por absorción, para diferentes espesores de la muestra (fig. 13) observamos que al aumentar el valor del espesor de la muestra aumenta también la intensidad de los rayos x producidos. Esto es lógico ya que los rayos x aumentan al ser mayor el número presente de los átomos que los originan.

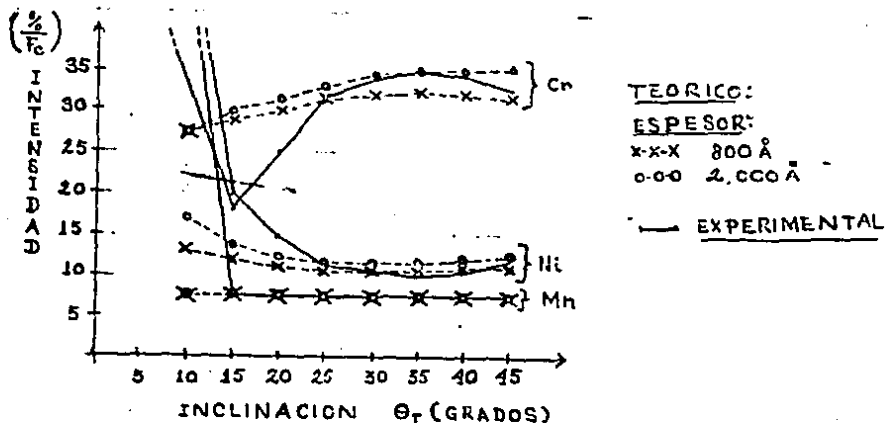


FIG. 13.

Concluimos, a partir de la grafica obtenida, que en nuestro caso el rango angular en el cual la concordancia con la teoría es gobernada tanto por el diseño del portamuestras y la inclinación de la muestra con respecto al detector. Entonces, cuando el portamuestras es de grafito y se usa el goniómetro para la inclinación del portamuestras, el rango angular es de 30 a 45 grados para la obtención del espectro en microanálisis. Como la curva es plana en esta región nos garantiza que pequeñas variaciones en la inclinación de diferentes muestras no alteren significativamente los resultados.

Otro factor geométrico que se tuvo que tomar en cuenta es el que forman el plano de la frontera, el haz electrónico y el detector del espectrómetro debido a que fué necesario conocer la variación de los resultados como función de la área que presenta el plano de la frontera. Al analizar este efecto concluimos que esta variación, dentro del rango antes mencionado y tomando en cuenta que el área que analiza el espectrómetro tiene un diámetro de aproximadamente una décima de micra, permanece constante dentro de un error de $\pm 0.5\%$, motivo por el cual no es tomado en cuenta.

3.5 EL CONTRASTE EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO

La condición de dos haces fué usada para estudiar el contraste ya que es necesario asegurar que mientras un grano está en condición de dos haces los granos vecinos no difractan. Esto se realizó observando alternadamente imágenes de área selecta y los patrones de difracción de ambos lados de la frontera. En esta condición, una frontera de grano es

efectivamente una frontera entre un cristal difractor y algún material al cual no tiene otra acción que extinguir ondas electrónicas.

El patrón de difracción obtenido en el microscopio no es más que la proyección de un plano de la red recíproca (aquellos puntos que están más cerca de la esfera de Ewald). Es claro entonces que al determinar a qué familia de planos cristalinos pertenece cada punto aparecido en el patrón de difracción, se puede determinar la orientación del cristal con respecto al haz incidente.

Existen en la actualidad muchos métodos para leer patrones de difracción los cuales se encuentran fácilmente en la literatura (por ejemplo (3)). Las orientaciones así calculadas son aproximadas dentro de un rango de ± 5 grados ya que si el grano estuviese exactamente en el plano calculado, se obtendría un patrón de difracción simétrico alrededor de unas líneas horizontal y vertical dibujadas al partir del centro (24).

3.6 CALCULO DE LAS PAREJAS ANGULO/EJE DE ROTACION DE CADA FRONTERA.

El cálculo de las parejas (ángulo)/(eje de rotación) de cada frontera de grano comprende la construcción de la matriz de transformación que nos lleva de un cristal a otro (25). A partir de ésta se obtiene el ángulo y el eje de rotación como se muestra a continuación. Tenemos que encontrar:

- a) La matriz del cristal al patrón de difracción.
- b) La matriz del microscopio al patrón de difracción.

- c) La matriz del cristal al microscopio.
 d) La matriz de un cristal al otro.

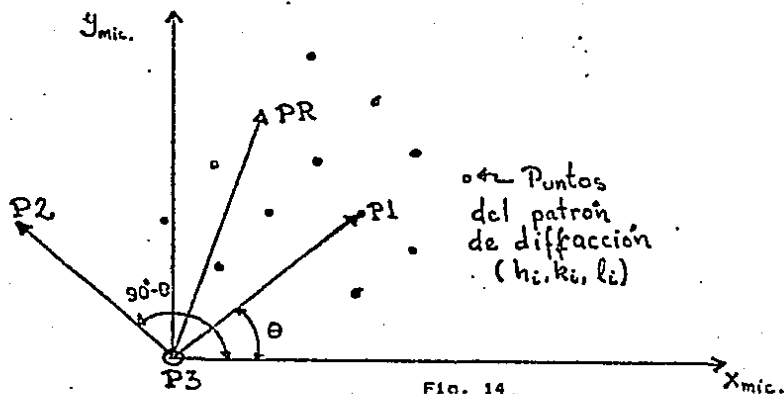


Fig. 14

- a) La matriz del cristal al patrón de difracción.

La matriz que va del patrón de difracción al cristal es:

$$A_1 = \begin{pmatrix} H_1 & H_2 & H_3 \\ K_1 & K_2 & K_3 \\ L_1 & L_2 & L_3 \end{pmatrix}$$

la cual formaremos de la siguiente forma. A partir del patrón de difracción (fig. 14) tomamos dos puntos, por ejemplo P1 y PR, y calculamos el eje de zona

$$P3 = P1 \times PR$$

y calculamos el eje P2, donde

$$P2 = P1 \times P3$$

formando así un sistema ortogonal. Para simplificar los cálculos normalizaremos estos vectores obteniendo el sistema ortonormal:

$$\frac{P1}{|P1|} = \frac{(h_1, k_1, l_1)}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}} = (H_1, K_1, L_1); \quad \frac{P2}{|P2|} = (H_2, K_2, L_2); \quad \frac{P3}{|P3|} = (H_3, K_3, L_3)$$

que son las columnas de la matriz A_1 .

La matriz que nos lleva del cristal al patrón de difracción es A_1^{-1} , la cual se define como

$$A_1^{-1} = \frac{\text{Adj}(a_{ij})}{\text{Det } A_1}$$

donde $\text{Det } A_1$ es el determinante de la matriz A_1 y $\text{Adj } a_{ij}$ es el adjunto de la matriz, definido como

$$\text{Adj } a_{ij} = (-1)^{i+j} |A_{ij}|$$

b) La matriz del patrón de difracción al microscopio.

De la figura 14 tenemos que la proyección de P_1 , P_2 y P_3 sobre los ejes del microscopio son

$$\begin{aligned} x_1 &= |P_1| \cos \theta & x_2 &= |P_2| \sin \theta & x_3 &= 0 \\ y_1 &= |P_1| \sin \theta & y_2 &= |P_2| \cos \theta & y_3 &= 0 \\ z_1 &= 0 & z_2 &= 0 & z_3 &= |P_3| \end{aligned}$$

pero $|P_1| = |P_2| = |P_3| = 1$ puesto que nuestro sistema es ortonormal, por lo tanto la matriz que va del patrón de difracción al microscopio es

$$B_1 = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

c) La matriz que va del cristal al microscopio.

Ya que A^{-1} es la matriz que va del cristal al patrón de difracción y B_1 es la matriz que va del patrón de difracción al microscopio, entonces la matriz que va del cristal al microscopio

es $B_1 A^{-1}$

d) La matriz que va de un cristal al otro.

Realizando el mismo procedimiento para el patrón de difracción del otro cristal, pero obteniendo la matriz que va del microscopio al cristal

obtenemos la matriz que va de un cristal a otro como

$$R = \begin{matrix} & & & -1 \\ & A & B & \\ & & & 2 \\ & & & 2 \\ -1 & & & \\ -1 & & & \\ 2 & 2 & 1 & 1 \end{matrix}$$

Ya que tenemos la matriz que va de un cristal al otro, R, hay que calcular su eigenvector con eigenvalor igual a uno, el cual nos dará el eje de rotación, es decir

$$R V_t = \lambda V_t = \lambda I_3 V_t \quad \text{con} \quad \lambda = 1$$

donde

$$I_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad V_t = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

por lo que tendremos el sistema de ecuaciones

$$(a_{11} - 1)x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 = 0$$

$$a_{21}x_1 + (a_{22} - 1)x_2 + a_{23}x_3 = 0$$

$$a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + (a_{33} - 1)x_3 = 0$$

Sea

$$n_1 = [a_{11} - 1, a_{12}, a_{13}]$$

$$n_2 = [a_{21}, a_{22} - 1, a_{23}]$$

$$n_3 = [a_{31}, a_{32}, a_{33} - 1]$$

entonces el sistema (*) equivale a

$$n_1 \cdot V_t = 0 ; \quad n_2 \cdot V_t = 0 ; \quad n_3 \cdot V_t = 0$$

Si escogemos una pareja de n's, por ejemplo, n_2 y n_3 y si $n_2 \times n_3 = V_t$ tendremos que V_t es el eje en el cual se rota un cristal un cierto ángulo para coincidir con el otro. Pero si

$n_2 \times n_3 = 0$, escogemos n_1 . Entonces tendremos que $V = (x_1, 0, 0)$

x_2, x_3 es el eje de rotación.

Además

$$\text{traza } R = a_{11} + a_{22} + a_{33} = 1 + 2 \cos \theta$$

por lo tanto

$$\theta = \arccos \left\{ \frac{a_{11} + a_{22} + a_{33} - 1}{2} \right\}$$

con lo que hemos obtenido la pareja ANGULO/EJE de rotación de la frontera.

Como son varias fronteras, se diseñó un programa para la computadora el cual nos dará los valores del eje y el ángulo de rotación (Apéndice I).

CAPITULO IV

RESULTADOS

En esta sección daremos los resultados obtenidos colocandolos en tablas para su mejor entendimiento. Se usará la siguiente nomenclatura:

#F = Número de la frontera analizada.

AEO = Relación ángulo-eje de rotación de la frontera.

RDC = Relación de orientación de la frontera de acuerdo con el modelo de coincidencia.

GPO = Grupo a la que pertenece cada frontera de acuerdo con la siguiente clasificación:

GRUPO I. Fronteras que presentan más antimonio que los granos que las forman.

GRUPO II. Fronteras que presentan la misma concentración de antimonio que los granos que las forman.

GRUPO III. Fronteras que presentan menos concentración que los granos que las forman.

FS = Factor de Segregación, que lo hemos definido como la cantidad, máxima o mínima, de antimonio relativo a la frontera. Es positivo para el GRUPO I, cero para el GRUPO II y negativo para el GRUPO III.

C = Frontera de coincidencia.

C-C = Frontera de no coincidencia, tomandola como aquellas que se desvian 5 grados de la exacta condición de coincidencia.

N-C = Frontera de no coincidencia.

FBA = Fronteras de bajo Angulo (<10 grados)

TABLA IV. RESULTADOS GENERALES

NE	AEQ	PDC	GPD	FS	OBSERVACIONES
1	68.5/<751>	N-C	I	+2	PEQUENA MIGRACION
2	79.4/<710>	C-C	II	0	SIN DISLOCACIONES
3	50.5/<110>	C	II	0	PEQUENA MIGRACION
4	110/<110>	C	III	-3	FACETEADA
5	97.7/<320>	C-C	III	-3	PEQUENA MIGRACION
6	93.7/<641>	N-C	I	+3	PEQUENA MIGRACION
7	1.7/<110>	FRA	II	0	FACETAS, DISLOCACIONES
8	70.7/<211>	N-C	II	0	FACETEADA
9	89.1/<320>	C-C	II	0	PEQUENA MIGRACION
10	171.4/<510>	N-C	III	-30	ALTA MIGRACION, DISLOCACIONES
11	23/<321>	N-C	III	-4	FACETAS, DISLOCACIONES
12	67.3/<532>	N-C	III	-20	PEQUENA MIGRACION
13	9.5/<211>	FPA	II	0	PEQUENA MIGRACION, DISLOCACION-
14	23.5/<322>	N-C	III	-30	DISLOCACIONES
15	11.5/<100>	FDA	II	0	DISLOCACIONES CRISTALINAS
16	19.3/<221>	C-C	II	0	PEQUENA MIGRACION
17	47/<511>	N-C	III	-25	ALTA MIGRACION
18	99/<421>	N-C	III	-20	ALTA MIGRACION
19	27.1/<110>	C-C	I	-20	PEQUENA MIGRACION
20	40.6/<421>	N-C	II	0	DISLOCACIONES
21	106.5/<221>	N-C	III	-12	DISLOCACIONES
22	15/<110>	C-C	III	-12	DISLOCACIONES
23	67/<631>	N-C	I	+1	FACETAS, DISLOCACIONES

#F	AED	RDC	EPD	FS	OBSERVACIONES
24	73/<110>	C-C	II	0	MUY RECTA
25	79.6/<513>	N-C	III	-3	DISLOCACIONES
26	70/<110>	C	III	-2	MUY RECTA
27	145/<110>	C-C	II	0	DISLOCACIONES
28	76.6/<520>	C-C	I	+1	DISLOCACIONES
29	60/<111>	C	III	-15	DISLOCACIONES
30	1.5/<110>	FBA	II	0	DISLOCACIONES Y RECTA
31	41.4/<322>	C	II	0	DISLOCACIONES Y RECTA
32	60/<111>	C	II	0	DISLOCACIONES
33	37.4/<110>	C-C	II	0	FACETAS, DISLOCACIONES
34	122.5/<741>	C-C	I	+2	ALTA MIGRACION
35	23/<110>	C-C	I	+3	DISLOCACIONES CRISTALINAS
36	106/<110>	C-C	I	+2	FACETAS, DISLOCACIONES
37	132/<432>	N-C	III	-3	DISLOCACIONES
38	32/<320>	N-C	III	-3	DISLOCACIONES
39	79.4/<511>	C-C	II	0	PEQUENA MIGRACION
40	68/<221>	C-C	II	0	MUY RECTA

TABLA V.

Clasificación de los resultados a partir del fenómeno de segregación.

GPO	ROC	FACETAS	MIGRACION	DISLOCACIONES	
I	8 N-C	2 N-C	pequeña	alta	
			2 N-C	1 N-C	3 N-C
II	3 C		pequeña	alta	2 C
	9 N-C	1 C	5 N-C		2 N-C
	4 FBA	2 N-C	1 C		3 FBA
III	3 C	1 N-C	2 N-C	3 N-C	1 C
	13 N-C	1 FBA			8 N-C

Se han escogido algunas de estas fronteras como representativas de las propiedades que discutiremos en la siguiente sección y se han colocado en las próximas figuras. También se muestran sus perfiles de concentración de antimonio así como el número que ocupa en la tabla IV. Las barras de error en estas figuras presentan, en la línea vertical, la desviación estándar dada por la computadora del microanalizador, en la línea horizontal, el error calculado a partir de la área analizada: ± 0.05 micras.

TABLA VI

Si clasificamos estas fronteras de acuerdo a la segregación que presentaron, tenemos:

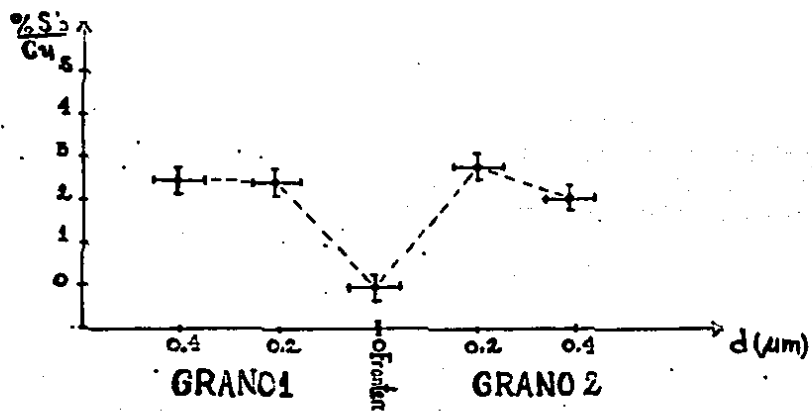
GRUPO	I	II	III
NUMERO Y	C - 0	C - 3	C - 3
TIPOS DE	C-C - 5	C-C - 7	C-C - 4
FRONTERAS	N-C - 3	N-C - 2 FBA - 4	C-C - 9
TOTAL	8	16	16



Fig. 15 Frontera de bajo ángulo $1.7/\langle 110 \rangle$ perteneciente al GRUPO II. (130,000x). Frontera número 7.

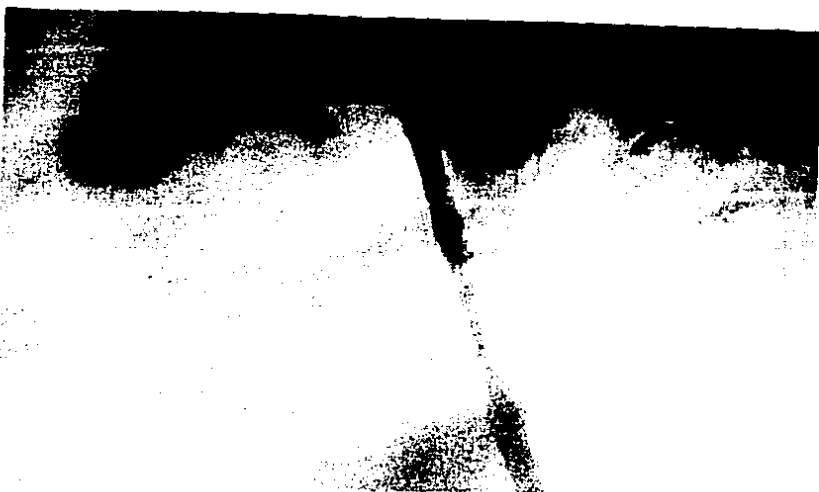


(A)

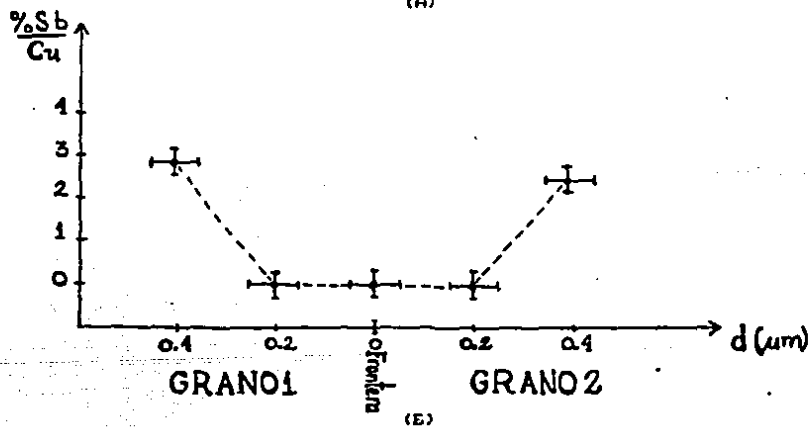


(B)

Fig. 16 (A) Frontera de no coincidencia, $23/321$, pertenece al GRUPO III como se observa en (B). (160,000x). Frontera número 11.

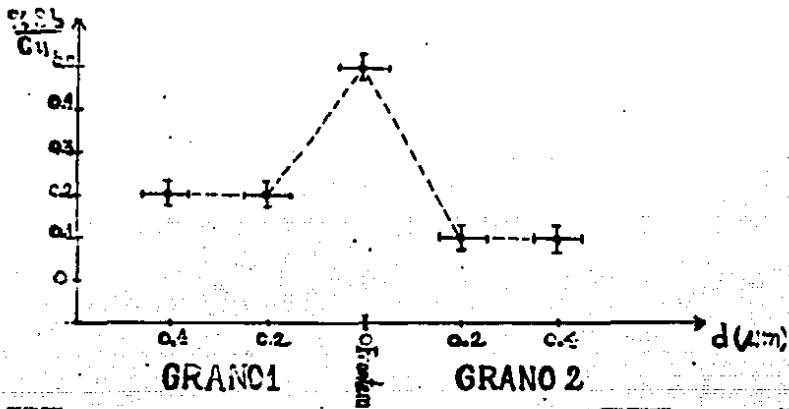


(A)



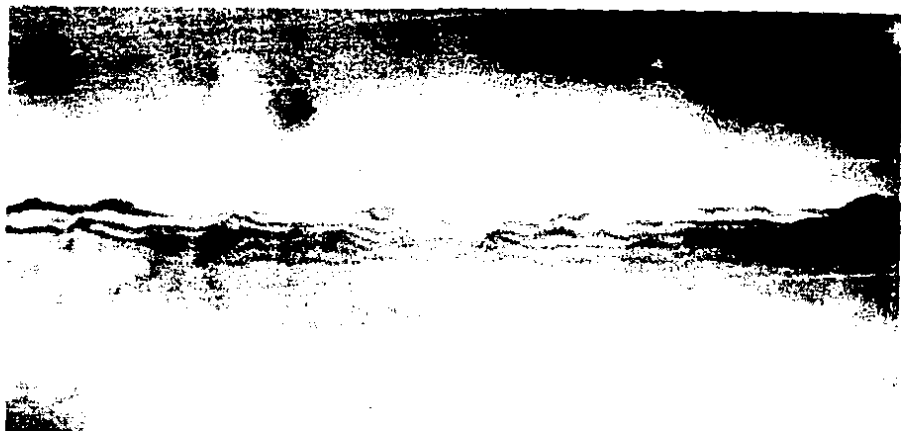
(B)

Fig. 17 (A) Frontera de cercaria coincidencia, $110\langle 110\rangle$, perteneciente al GRUPO III, como se observa en (B). (66,000x). Frontera número 4.

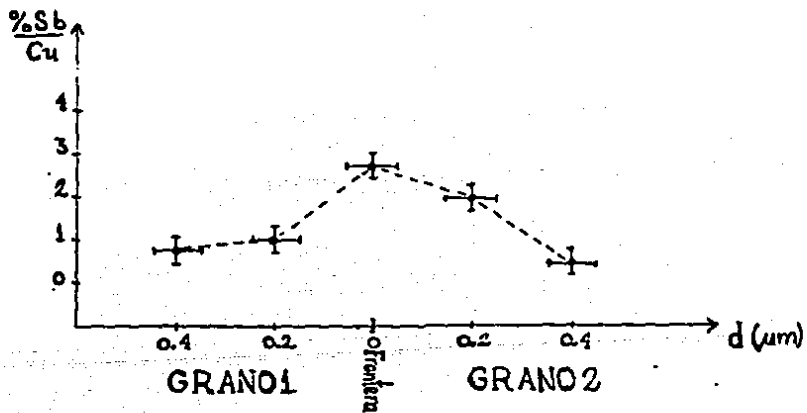


(C)

Fig. 1B (A) Frontera de no coincidencia, 49/621, perteneciente al GRUPO I como se muestra en (B). (66,000x). Frontera número 23.



(A)

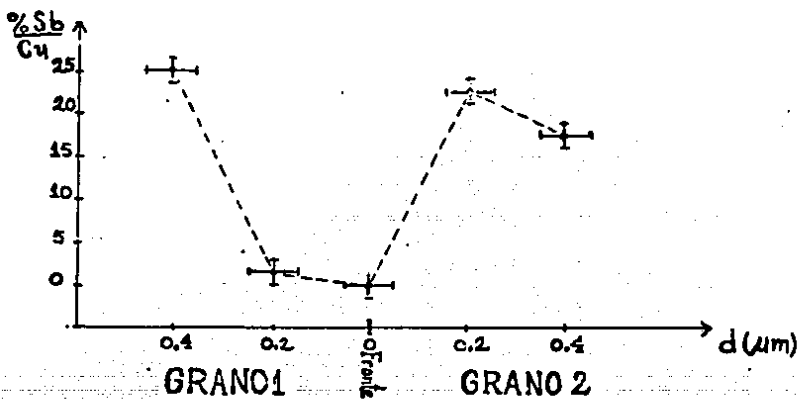


(B)

Fig. 19 (A) Frontera de no coincidencia, 68.5°(751), perteneciente al GRUPO I, como se observa en (B). (65,000x). Frontera número 1.



(A)



(B)

Fig. 20 (A) Frontera de no coincidencia, 17/(S11), perteneciente al GRUPO III como se observa en (B) (66,000x). Frontera número 17.

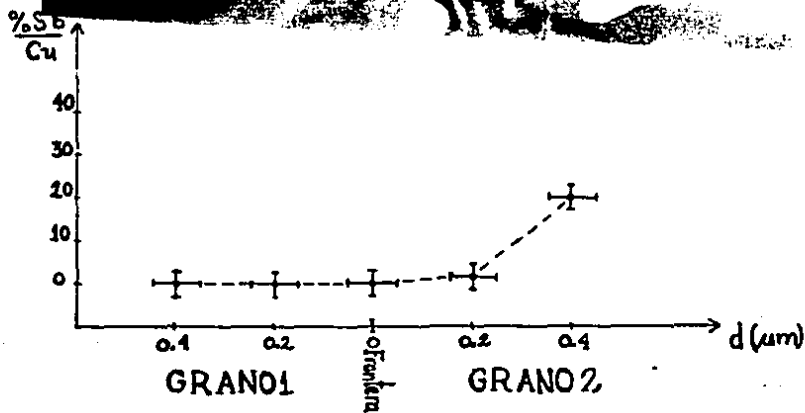
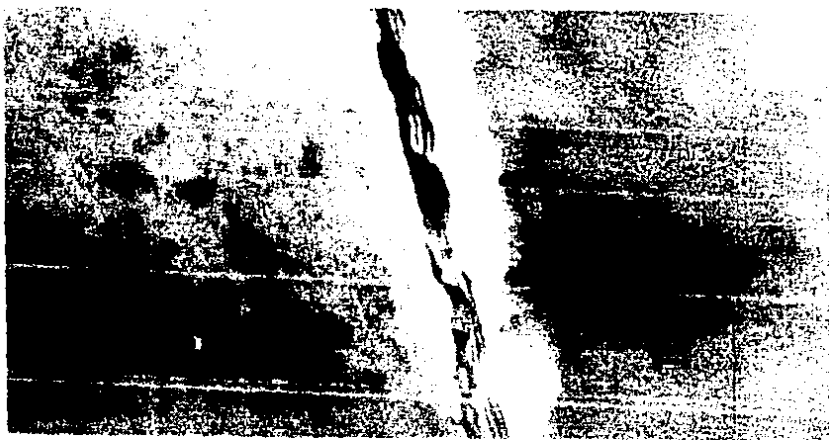
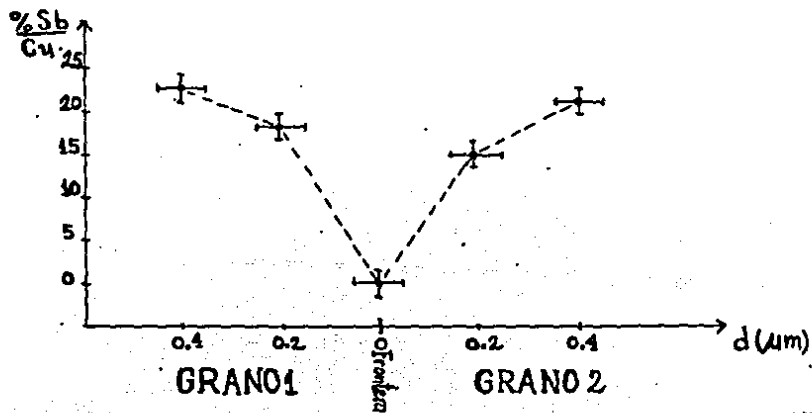


Fig. 21 (A) Frontera de no coincidencia, $171.4\langle 510 \rangle$, perteneciente al GRUPO III como se observa en (B). (50,000 \times). Frontera número 10.



(A)



(B)

Fig. 22 (A) Frontera de no coincidencia, $99/\langle 421 \rangle$, perteneciente al GRUPO III como se observa en (B). (50,000x). Frontera número 18.



Fig. 23 Frontera de cercana coincidencia, $49.3/\langle 221 \rangle$, perteneciente al GRUPO II. (66,000x). Frontera número

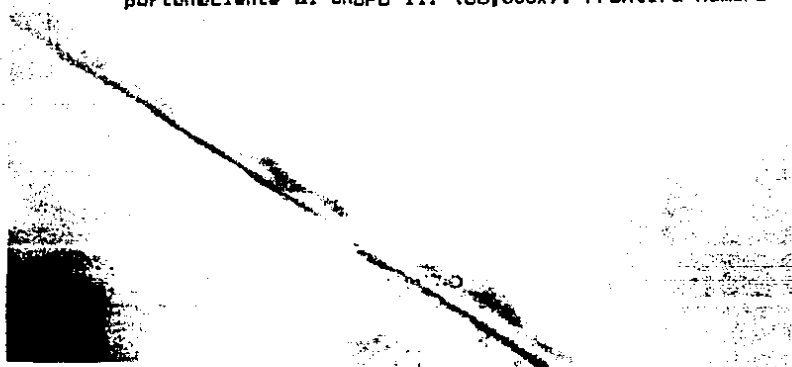


Fig. 24 Frontera de bajo ángulo, $11.5/\langle 100 \rangle$, perteneciente al GRUPO II. Observense las dislocaciones. (100,000x). Frontera número 15.

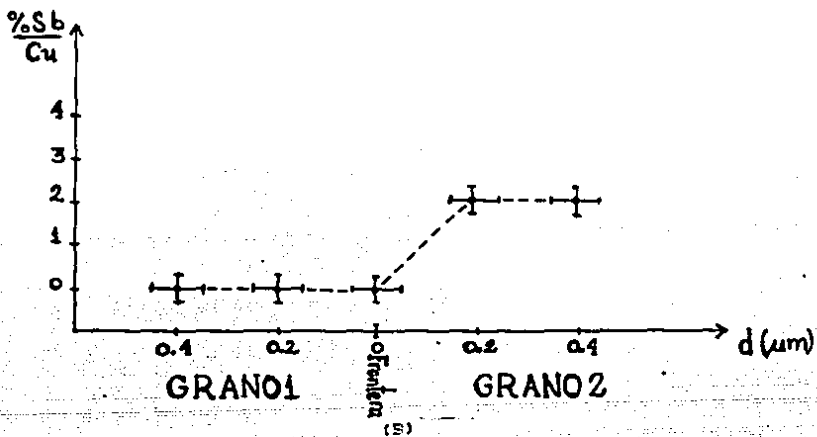
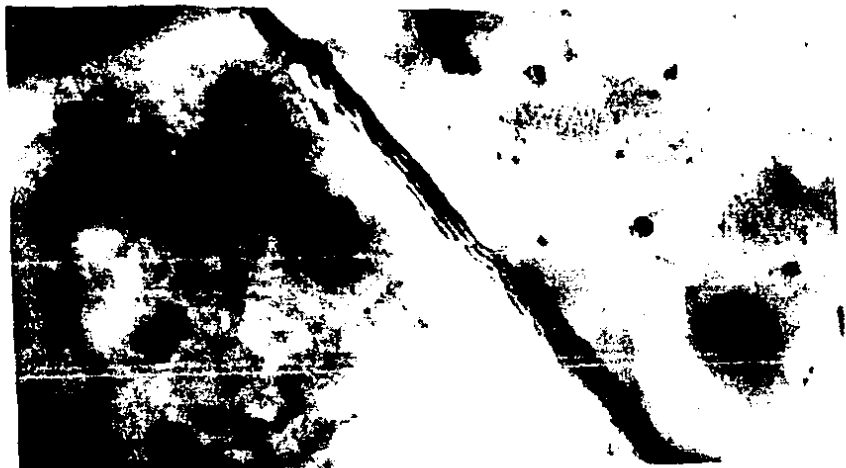


Fig. 25 (A) Frontera de no coincidencia, $\langle 132 \rangle / \langle 432 \rangle$, perteneciente al GRUPO III como se observa en (B). (66,000x). Frontera número 37.

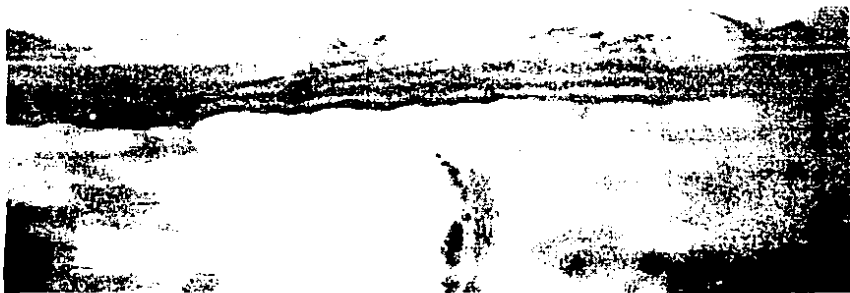
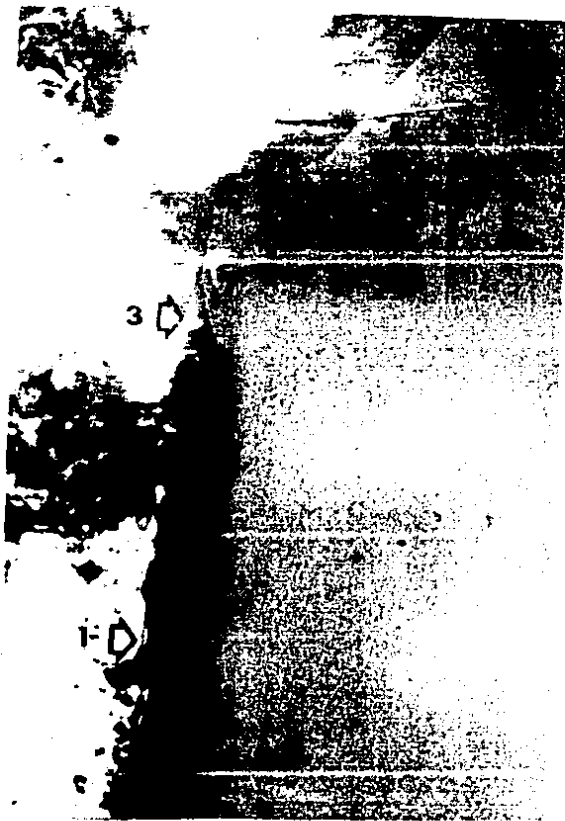


Fig. 26 Frontera de no coincidencia, 40.67(421), perteneciente al GRUPO II. (50,00%). Frontera número 20.



Fig. 27. Frontera de coincidencia, 50/(111), perteneciente al GRUPO II. (56,00%). Frontera número 22.



(A)

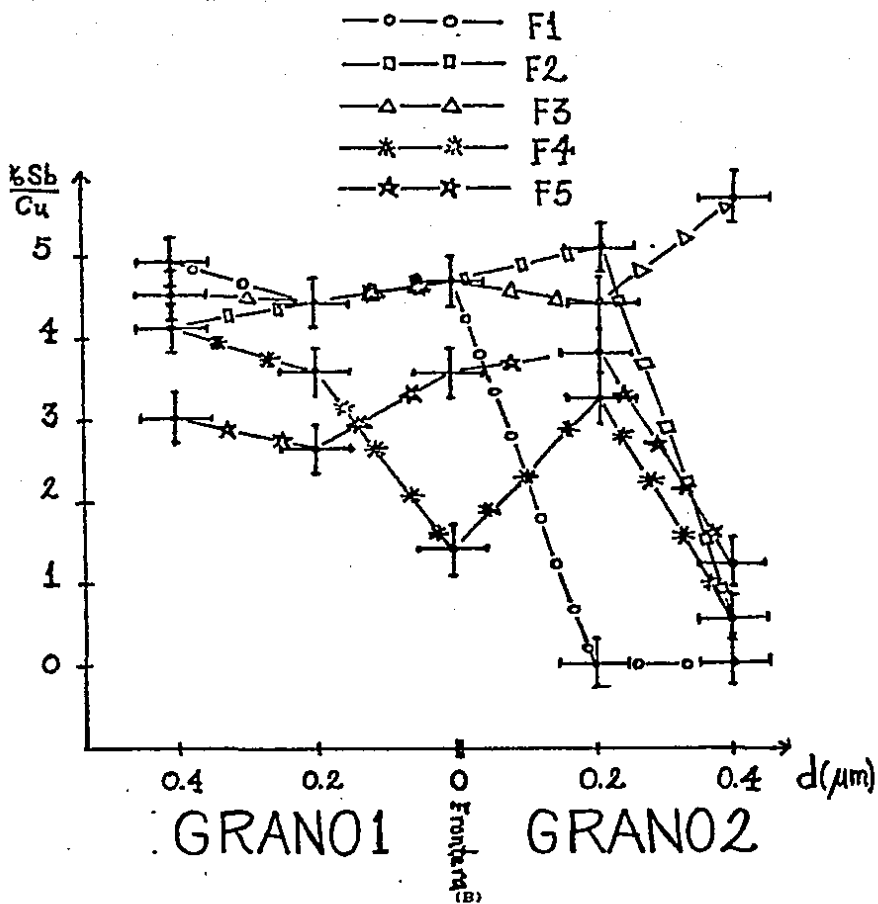


Fig. 28 Frontera faceteada que se le hizo el análisis a lo largo de la frontera y cuya concentración se muestra en (B).

ANALISIS Y DISCUSION

Se estudiaron 40 fronteras, resultando 31 fronteras de No-Coincidencia (N-C), de las cuales 18 fronteras presentaron relaciones de orientación cercana a la orientación de coincidencia y que hemos llamado C-C; 6 fronteras de coincidencia (C) y 3 fronteras de bajo ángulo.

Las fronteras C-C son las fronteras de grano con relaciones de orientación que se desvían ± 5 grados de la exacta relación de coincidencia. Este rango se ha elegido en forma arbitraria y no es más que un intento de tratar de clasificar las fronteras de no coincidencia (N-C). Pero al analizar las propiedades que presentaron estas fronteras y comparandolas con las que presentaron las fronteras N-C no se hallaron diferencias. Por lo tanto, la clasificación utilizada en este análisis será: fronteras de coincidencia (C) y fronteras de no coincidencia (N-C). Se mantiene la nomenclatura C-C en las tablas de los resultados sólo como presentación de la relación de orientación que guardan con respecto de las fronteras de coincidencia.

Las fronteras que presentaron antimonio fueron 8 (20.0% del total), siendo todas N-C. 23 fronteras N-C resultaron sin antimonio. Por lo que respecta a las fronteras C, ninguna presentó antimonio extra de acuerdo con lo esperado por el modelo de coincidencia. No hay segregación de antimonio en las fronteras de bajo ángulo.

En el aspecto de la estructura de la frontera de grano obtuvimos dislocaciones extrínsecas en 13 de las fronteras N-C y en 3 fronteras C. Todas las fronteras que no presentaron

dislocaciones de este tipo mostraron migración. De las fronteras que si tenían dislocaciones algunas también mostraban migración y/o facetamiento.

De lo anterior podemos concluir que no existe, hasta ahora, una relación clara entre la segregación de antimonio en las fronteras de grano del cobre y la geometría de éstas.

Como se puede observar, las fronteras de coincidencia que obtuvimos en nuestro análisis sólo representan el 15% del total de fronteras. Este porcentaje esta de acuerdo con el reportado en la literatura con el esperado para un metal dado (38). Entonces de todas las fronteras que tiene un metal, cuyas propiedades influyen drásticamente en las propiedades de éste, sólo se puede analizar en terminos de estructura el comportamiento presentado por una quinceava parte de ellas. Aquí se nota lo poco que se ha avanzado en el estudio de las propiedades de la frontera de grano.

Nuestros resultados están de acuerdo con la teoría de segregación a la frontera de grano elaborada en base al modelo de coincidencia en el sentido de que las fronteras de grano de coincidencia son poco propensas a la segregación de impurezas, ya que son altamente ordenadas y poseen un alto grado de periodicidad de tal forma que tenderán a preservar su estructura original más fuertemente que las fronteras más generales. Sin embargo, en nuestros resultados, algunas fronteras N-C presentaron también propiedades "especiales" (dislocaciones, que nos indica que la frontera tiene estructura que puede sostenerlas y facetamiento, que se debe a la existencia de planos de mínima

energía), al igual que las fronteras C, y no presentaron segregación de antimonio. El modelo de coincidencia no explica esto ya que está basado en consideraciones puramente geométricas. Incluso existen observaciones experimentales indicando que fronteras de igual Σ poseen distintas propiedades en distintos materiales (36 y 37).

Ya que la frontera de bajo ángulo simétrica de inclinación consiste, como se mencionó en el capítulo I, de dislocaciones de borde con el mismo vector de Burgers y uniformemente separadas, no tiene un campo de esfuerzos de largo alcance, que se piensa que es la fuerza motora de la segregación. Así que este tipo de frontera no favorecerá la segregación. Por otro lado, una frontera de grano de bajo ángulo antisimétrica, que está compuesta por dos conjuntos de dislocaciones con vectores de Burgers perpendiculares uno con respecto al otro, tiene un campo de esfuerzos de largo alcance y representa una región preferencial para la segregación de impurezas (41).

Con respecto al facetamiento de las fronteras, las observaciones experimentales que han sido reportadas en la literatura (31) indican que la segregación puede inducir el facetamiento en ciertos casos o suprimirlos en otros. Esto se puede interpretar como que la segregación estabiliza algunas fronteras más que otras y que por lo tanto debe ser sensitiva al tipo de frontera y al sistema en que ocurre. Por ejemplo Bishop (32) observó que el facetamiento de ciertas fronteras de grano ocurría sólo en regiones de alta pureza.

Al realizar el microanálisis a lo largo de la frontera se obtuvo que la concentración de antimonio no se modificaba

apreciablemente. Sin embargo, cuando la frontera estaba facetada con regiones planas, la concentración en las facetas era menor, como se puede observar en la figura 28 donde hemos reportado el perfil de concentración a lo largo de una frontera facetada. Esto quiere decir que, aunque la relación de los granos que formen la frontera sea fija, la orientación del plano de la frontera también juega un papel determinante en la presencia de este fenómeno.

A partir de los resultados obtenidos, el facetamiento se obtiene independientemente de si hay o no segregación (ver las figuras 15, 16, 17 y 18). El hecho de que las facetas contengan menos antimonio que el resto de la frontera implica que existen planos a lo largo de los cuales la frontera de grano tiene un mínimo en la energía y, de acuerdo al modelo de coincidencia, un mejor encaje atómico. No hay evidencia concluyente que demuestre la inducción del facetamiento por la segregación o el caso contrario.

La migración de la frontera de grano está relacionada con el contenido de soluto de la frontera. Varios experimentos, entre ellos el de Aust et al (33), relacionan la movilidad de la frontera de grano con la cantidad de soluto segregado. Aust et al observaron que la movilidad decrece con el contenido de impurezas y clasificaron como "especiales" aquellas fronteras que migran con mayor facilidad, esto es aquellas con menor concentración de impurezas. Esta definición de especialidad, si bien es arbitraria, es congruente con la definición de especialidad dada por el modelo de coincidencia ya que las fronteras "especiales"

en este modelo (fronteras de coincidencia) efectivamente migran más rápido y no presentan segregación.

Nuestros resultados comprueban estas observaciones ya que nuestras microfotografías muestran que aquellas fronteras en las que hubo abundante migración, evidenciada por una alta irregularidad de la frontera, no contienen antimonio en cantidades detectables por nuestro método. Por el contrario, sólo fue detectado antimonio en aquellas fronteras menos irregulares, es decir, con una menor cantidad de migración localizada (ver las figuras 19, 20, 21, 22 y 23). Entonces, como era de esperarse, los átomos de soluto obstaculizan la movilidad de las fronteras.

Las fronteras N-C y C presentaron dislocaciones del tipo extrínsecas (ver las figuras 24, 25, 26 y 27). las cuales son perturbaciones de la estructura periódica de la frontera causadas por la interacción, y posible acomodación, de las dislocaciones cristalinas con la frontera (33). Sus imágenes son sobrepuestas sobre las franjas de espesor que distorsionan en forma característica, a diferencia de las dislocaciones intrínsecas (GBD's) (ver capítulo I) cuyo contraste se presenta como líneas paralelas periódicas a través de la frontera. De nuevo se observa que las fronteras C no son las únicas que poseen una estructura periódica, por lo cual puede sostener dislocaciones, ya que hay fronteras que no siendo de coincidencia también presentan dislocaciones. En muchas situaciones estas dislocaciones, al igual que las dislocaciones intrínsecas, pueden tener una influencia dominante en las propiedades y procesos asociados a la frontera de grano.

Finalmente, un resultado que debemos hacer notar es la presencia de lo que hemos llamado ANTISEGREGACION, que se presenta cuando la concentración de soluto en la frontera es menor que la presentada por los granos que la forman (fronteras del GRUPO III).

La antisegregación se presentó en 16 de las 40 fronteras analizadas: 3 de coincidencia y 13 de no coincidencia.

Este fenómeno revela una zona estrecha alrededor de la frontera en la cual hay una fuerte oposición a la segregación de impurezas hacia la frontera de grano, y ya que la segregación induce la fragilización de la frontera, es muy importante conocer el mecanismo que lo produce.

La estructura atómica de la frontera de grano, en el sentido de mínima energía, juega un papel importante en este caso ya que debe ser tal que los átomos están en posiciones de mínima energía poseen una fuerte cohesión y rechazan a los átomos con diferente estructura electrónica.

La mayoría de las fronteras que presentan antisegregación pueden mantener dislocaciones extrínsecas. Entonces, la estructura de estas fronteras es tal que admite campos perturbativos del tipo estructural y rechaza campos perturbativos del tipo electrónico.

Estas afirmaciones no son concluyentes del todo, por lo que este fenómeno presenta un campo abierto a futuras investigaciones.

CONCLUSIONES

1. La cantidad de antimonio segregado a la frontera de grano depende de la orientación relativa que guardan los granos que la forman y de la orientación del plano frontera mismo.
2. No existe una relación clara entre la segregación de impurezas y las fronteras de grano de no coincidencia, mientras que las fronteras de grano presentan relaciones de coincidencia no tienen antimonio de acuerdo con lo predicho por el modelo de coincidencia.
3. El facetamiento de la frontera de grano es una variable adecuada para el estudio de la relación que presentan la segregación y la estructura de la frontera debido a que la concentración de soluto en ella y la parte no facetada de la frontera son diferentes.
4. La migración de la frontera de grano es un proceso limitado por la segregación de impurezas, siendo mayor en las fronteras que no presentan soluto.
5. Con lo que respecta a la estructura de la frontera de grano, las fronteras presentaron dislocaciones del tipo extrínseco, independientemente de la relación de orientación que presenten las fronteras.
6. El modelo de coincidencia de la frontera de grano no explica completamente los efectos observados en la segregación de antimonio a las fronteras de grano del cobre, motivo por el cual se debe de tener como objetivo en los siguientes estudios de las propiedades de la frontera de grano establecer un nuevo modelo que los explique.

7. La estructura de algunas fronteras de grano es tal que los átomos presentan una fuerte cohesión y rechazan a los átomos con diferente estructura electrónica, dando lugar al fenómeno de ANTISEGREGACION donde la concentración de soluto en la frontera es menor que la presentada por los granos que la forman, aunque esto es tan sólo una hipótesis.

RECOMENDACION

Una nueva técnica se ha puesto a las ordenes de los investigadores para aumentar la resolución de sus impresiones fotográficas: el proceso de digitalización de imágenes (DIP). El dip junto con la microscopía electrónica de alta resolución debe usarse en los estudios posteriores de la frontera de grano ya que nos permite resolver los planos atómicos, como se observa en las figuras 29 y 30, aumentando así la posibilidad de encontrar el modelo que nos describa el comportamiento y propiedades de la frontera de grano.



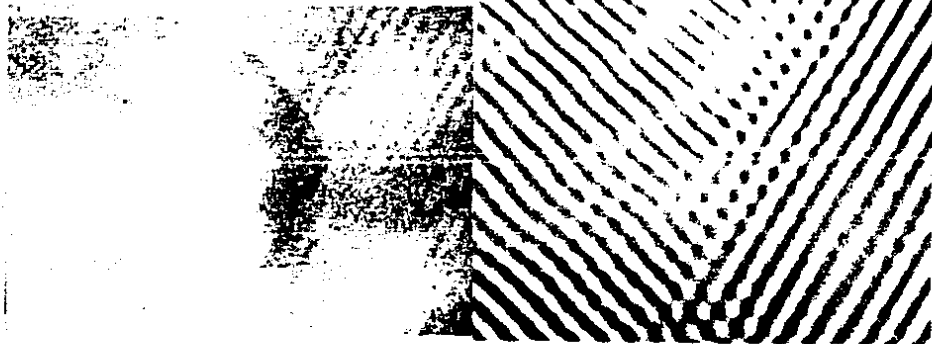
(A)



(B)

Fig. 29 La fotografía (B) nos muestra la imagen digitalizada de la frontera mostrada en (A).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



(A)

(B)

Fig. 30 Como ejemplo de digitalización de imágenes. La fotografía (B) es la imagen digitalizada de la frontera mostrada en (A).

COMENTARIOS FINALES

Nuestros resultados comprueban lo que los experimentos en frontera de grano realizados en los últimos cincuenta años han puesto de manifiesto una y otra vez: nos encontramos frente a un sistema altamente complicado por el número de variables tanto estáticas como dinámicas involucradas en cualquier experimento de este tipo.

El avance en este tema es, por lo tanto, sumamente lento y penoso. El conocimiento en frontera de grano no ha avanzado sensiblemente desde la formulación del modelo de coincidencia, que como hemos visto sólo describe parcialmente un conjunto muy reducido de fronteras. Experimentos como el realizado en este trabajo presentan un intento de agrupar las fronteras en familias con el objeto de determinar a posteriori las características físicas que las distinguen. Hemos visto como aun esto resulta difícil ya que la misma frontera presenta diferentes propiedades al variar su inclinación. La relación de orientación es el único parámetro utilizado para describir la frontera de grano y vemos aquí que no es suficiente. La variedad de comportamientos de las fronteras de grano en un policristal metálico explica el relativo éxito del tratamiento estadístico que se hacen de las propiedades de éstas en algunos campos como cavitación.

La magnitud de este problema deja claro que sólo se podrá lograr un avance importante en nuestros conocimientos del tema si combinamos todos los recursos disponibles. Esto supone el estudio de las propiedades de la frontera de grano, como se ha hecho aquí. Se requerirá además un estudio con ultra alta resolución y

procesamiento digital posterior para resolver la estructura de la misma frontera. Finalmente habrá de intentarse el recurso más adecuado para estudiar los sistemas con más variables de las que podemos controlar: simulación por computadora. Todo esto en el mismo sistema.

Esto no se ha hecho hasta ahora por la gran cantidad de recursos concentrados en un sólo laboratorio que supone. Por el momento quedan aún otras interrogantes que resolver, como por ejemplo el determinar si una misma frontera responde de la misma manera a impurezas diferentes. Esto podría aclarar los mecanismos involucrados en el fenómeno de segregación a frontera de grano.

APENDICE

PROGRAMA UTILIZADO PARA CALCULAR LAS PAREJAS ANGULO/EJE DE
ROTACION

```

L
300 FILE 6=T,UNIT=REMOTE,RECORD=22
400 DOUBLE PRECISION A1,A2,B1,B2,MAT,R,M1,M2,N1,N2,N3,UT
410 DOUBLE PRECISION R1,R2,R3,T,N,P1,P2,P3,PR,P,Q1,Q2,Q3
420 DOUBLE PRECISION QR,C,D,G
500 DIMENSION A1(3,3),A2(3,3),B1(3,3),B2(3,3)
600 DIMENSION MAT(3,3),R(3,3),R1(3,3),M1(3,3),M2(3,3)
700 DIMENSION N1(1,3),N2(1,3),N3(1,3),UT(1,3)
800 DIMENSION T(1,3),R2(3,3),R3(3,3),N(1,3)
810 DIMENSION P1(1,3),P2(1,3),P3(1,3),PR(1,3),P(1,3)
820 DIMENSION Q1(1,3),Q2(1,3),Q3(1,3),QR(1,3)
830 DIMENSION C(1,3),D(1,3),G(3,3)
900 DATA(P1(1,J),J=1,3),ALFA/0,2,0,352/
1000 DATA(PR(1,J),J=1,3)/-2,0,0/
1010 DATA(Q1(1,J),J=1,3),BETA/0,-2,2,199/
1020 DATA(QR(1,J),J=1,3)/2,0,2/
1050 ALFA=(ALFA/180)*3.14159268
1060 BETA=(BETA/180)*3.14159268
1070 CALL CROSS(P1,FR,P3)
1080 CALL CROSS(P1,P3,P2)
1090 CALL CROSS(Q1,QR,Q3)
1100 CALL CROSS(Q1,Q3,Q2)
1110 EA=((P1(1,1))**2+(P1(1,2))**2+(P1(1,3))**2)
1115 EA=SQRT(EA)
1120 EB=((P2(1,1))**2+(P2(1,2))**2+(P2(1,3))**2)
1125 EB=SQRT(EB)
1130 EC=((P3(1,1))**2+(P3(1,2))**2+(P3(1,3))**2)
1135 EC=SQRT(EC)
1140 FA=((Q1(1,1))**2+(Q1(1,2))**2+(Q1(1,3))**2)
1145 FA=SQRT(FA)
1150 FB=((Q2(1,1))**2+(Q2(1,2))**2+(Q2(1,3))**2)
1155 FB=SQRT(FB)
1160 FC=((Q3(1,1))**2+(Q3(1,2))**2+(Q3(1,3))**2)
1165 FC=SQRT(FC)
1170 DO 10 J=1,3
1180 P1(1,J)=P1(1,J)/EA
1190 10 CONTINUE
1200 DO 11 J=1,3
1210 P2(1,J)=P2(1,J)/EB
1220 11 CONTINUE
1230 DO 12 J=1,3
1240 P3(1,J)=P3(1,J)/EC
1250 12 CONTINUE
1260 DO 13 J=1,3
1270 Q1(1,J)=Q1(1,J)/FA
1280 13 CONTINUE
1290 DO 14 J=1,3
1300 Q2(1,J)=Q2(1,J)/FB
1310 14 CONTINUE
1320 DO 15 J=1,3
1330 Q3(1,J)=Q3(1,J)/FC
1340 15 CONTINUE

```

```

1350      DO 16 J=1,3
1360      A1(J,1)=P1(1,J)
1370      A1(J,2)=P2(1,J)
1380      A1(J,3)=P3(1,J)
1390 16 CONTINUE
1400      DO 19 J=1,3
1410      A2(J,1)=Q1(1,J)
1420      A2(J,2)=Q2(1,J)
1430      A2(J,3)=Q3(1,J)
1440 19 CONTINUE
1450      B1(1,1)= COS(ALFA)
1460      B1(1,2)=-SIN(ALFA)
1470      B1(1,3)=0
1480      B1(2,1)=SIN(ALFA)
1490      B1(2,2)=COS(ALFA)
1500      B1(2,3)=0
1510      B1(3,1)=0
1520      B1(3,2)=0
1530      B1(3,3)=1
1540      B2(1,1)=COS(BETA)
1550      B2(1,2)=-SIN(BETA)
1560      B2(1,3)=0
1570      B2(2,1)=SIN(BETA)
1580      B2(2,2)=COS(BETA)
1590      B2(2,3)=0
1600      B2(3,1)=0
1610      B2(3,2)=0
1620      B2(3,3)=1
1630      GO TO 18
2000 18 CONTINUE
2001      DO 2 I=1,3
2002      DO 2 J=1,3
2003      MAT(I,J)=A1(I,J)
2004 2 CONTINUE
2005      CALL INVER(MAT)
2006      DO 3 I=1,3
2007      DO 3 J=1,3
2008      A1(I,J)=MAT(I,J)
2009 3 CONTINUE
2010      DO 4 I=1,3
2011      DO 4 J=1,3
2012      MAT(I,J)=B2(I,J)
2013 4 CONTINUE
2014      CALL INVER(MAT)
2015      DO 7 I=1,3
2016      DO 7 J=1,3
2017      B2(I,J)=MAT(I,J)
2018 7 CONTINUE
2019      DO 20 I=1,3
2020      DO 20 J=1,3
2030      M1(I,J)=B1(I,J)
2040      M2(I,J)=A1(I,J)
2050 20 CONTINUE

```

2

```

2060      CALL MULT(M1,M2,R3)
2070      DO 21 I=1,3
2080      DO 21 J=1,3
2090      R1(I,J)=R3(I,J)
2100      M1(I,J)=A2(I,J)
2110      M2(I,J)=B2(I,J)
2120 21    CONTINUE
2130      CALL MULT(M1,M2,R3)
2190      DO 23 I=1,3
2200      DO 23 J=1,3
2210      M1(I,J)=R3(I,J)
2220      M2(I,J)=R1(I,J)
2230 23    CONTINUE
2240      CALL MULT(M1,M2,R3)
2250      DO 24 I=1,3
2260      DO 24 J=1,3
2270      R(I,J)=R3(I,J)
2280 24    CONTINUE
2290      GO TO 46
6100 46    CONTINUE
6200      N1(1,1)=R(1,1)-1
6300      N1(1,2)=R(1,2)
6400      N1(1,3)=R(1,3)
6500      N2(1,1)=R(2,1)
6600      N2(1,2)=R(2,2)-1
6700      N2(1,3)=R(2,3)
6800      N3(1,1)=R(3,1)
6900      N3(1,2)=R(3,2)
7000      N3(1,3)=R(3,3)-1
7100 100   VT(1,1)=N1(1,2)*N2(1,3)-N1(1,3)*N2(1,2)
7200      VT(1,2)=N1(1,3)*N2(1,1)-N1(1,1)*N2(1,3)
7300      VT(1,3)=N1(1,1)*N2(1,2)-N1(1,2)*N2(1,1)
7400 102   WRITE(6,200)
7500 200   FORMAT(10X,"EL EJE DE ROTACION ES : ",F3.2,F3.2,F3.2)
7600      WRITE(6,/)VT(1,1),VT(1,2),VT(1,3)
7700      F=F+1
7800      IF(F.EQ.3)GO TO 86
7900      IF(F.EQ.2)GO TO 34
8000      DO 5 I=1,3
8100      T(1,I)=N2(1,I)
8200      N2(1,I)=N3(1,I)
8300 5     CONTINUE
8400      GO TO 100
8500 34    DO 6 I=1,3
8600      N1(1,I)=T(1,I)
8700      N2(1,I)=N3(1,I)
8800 6     CONTINUE
8810      GO TO 100
8830 86    CONTINUE
9000      TETA=R(1,1)+R(2,2)+R(3,3)-1
9100      TETA=TETA/2
9200      TETA=ARCOS(TETA)
9300      TETA=TETA/3.14159268*180
9400      WRITE(6,300)
9500 300   FORMAT(10X,"EL ANGULO DE ROTACION, EN GRADOS, ES : ")
9600      WRITE(6,/)TETA
9700      STOP
9800      END

```

B I B L I O G R A F I A

1. Fullman, Acta Metall, 5, 638 (1957).
2. J. E. Reynolds and B. L. Averbach, Acta Metall, 5, 29 (1957).
3. J. Reyes, Tesis de Licenciatura: "Estructura de la Frontera de Grano", Facultad de Ciencias, México, Nov. (1983).
4. C. G. Dunn, Annual AIME Meetings, S. Francisco, Feb. (1959).
5. S. Ranganathan, Acta Cryst., 21, 197 (1966).
6. W. Bollman, Phil. Mag., 16, 363 (1967); 16, 383 (1967).
7. G. Friedel, "Lecons de Cristallographie", Paris (1926).
8. M. L. Kronberg and F. H. Wilson, Trans. AIME, 185, 501 (1949).
9. D. G. Brandon, Acta Metall., 14, 1479 (1966).
10. T. Schober and Balluffi, Phil. Mag., 21, 109, (1970).
11. E. D. Hondros and M. Seah, Review 222, Int. Metals Rev. (1977).
12. M. P. Seah, Acta Metall., 28, 955 (1980).
13. C. L. Briant and R. P. Messner, Phil. Mag. B, 42, 569 (1980).
14. W. Losch, Scripta Metall., 13, 661 (1979).
15. E. W. Hart, Scripta Metall., 2, 179 (1968).
16. J. H. Westbrook, Interfaces Proc. Conferences, Melbourne.
17. D. McLean, "Grain Boundaries in Metals", London. Oxford University Press.
18. J. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).
19. R. A. Swalin, "Thermodynamics of solids". Second Edition. Wiley-Interscience Publication. New York. (1972).
20. J. W. Gibbs, "Collected Works". Yale University Press. New Haven, Vol. 1. (1957).
21. D. K. Bowen and C. R. Hall. "Microscopy of Materials".

- McMillan (1975).
22. J. Hren, I. Goldstein and D. C. Joy, "Introduction to Analytical Electron Microscopy". Plenum Press (1979).
 23. D. M. Maher, D. C. Joy, M. B. Ellington, P. E. Mochel and N. J. Zaluzec, "Analytical Electron Microscopy". Proc. of the AEM Vorkshop, Vail, CO (1981). San Francisco Press, San Francisco, CA, Edited by R. H. Geis.
 24. A. Hirsch; A. Howie; R. B. Nicholson, D. W. Pashley, N. Sholan, "Electron Microscopy of Thin Crystals". Butterworths, London (1965).
 25. M. Marcus y H. Minc, "Elementos de Algebra Lineal". Ed. Limusa, México (1978).
 26. D. McLean, J. Inst. Metals, 81, 121 (1952).
 27. M. C. Inman, D. McLean and H. R. Tipler, Proc. Roy. Soc. A, 538 (1963).
 28. M. C. Inman and L. W. Barr, Acta Met., 8, 112 (1960).
 29. R. E. Hoffman, D. Turnbull and E. W. Hart, Acta Met., 3, 417 (1955).
 30. G. Thomas, "Transmission Electron Microscopy of Metals". Edition J. Wiley and Sons, Inc. (1964).
 31. A. Donald, Phil. Mag., 34, 1185 (1976).
 32. G. H. Bishop, W. H. Martt and G. A. Bruggeman, Acta Met., 19, 37 (1971).
 33. K. T. Aust and J. W. Rutter, Trans. AIME, 215, B20 (1959).
 34. J. M. Burgers, Proc. Roy. Soc., 52, 52 (1940).
 35. P. R. Howell, A. R. Jones, A. Horsenell and B. Ralph, Phil. Mag., 33, 21 (1976).

36. H. Gleiter, G. Herrmann and G. Baro, *Acta Met.*, 24, 353 (1976).
37. H. Gleiter, H. Sautter and G. Baro, *Acta Met.*, 25, 467 (1977).
38. G. A. Chadwick and D. A. Smith, "Grain Boundary Structure and Properties". *Materials Science and Technology*. Academic Press (1976).
39. L. D. F. Romeu, Tesis Doctoral: "GBS and its Relations to Internal Structure". Bristol University. Dic. (1977).
40. "Grain Boundary, structure and kinetics". Articulos presentados en el Seminario de Ciencias de Materiales ASM. 1979.
41. R. Monzen and K. Kitagawa, *Scrip. Metall.* 19, 1261 (1985).