

La secuencia de precipitación en aleaciones de aluminio y cobre

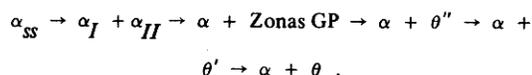
Roberto Rioja J

y

David E Laughlin

Resumen

Se presenta un resumen de la secuencia de precipitación a partir de soluciones sólidas sobresaturadas y se propone la secuencia



donde α_I y α_{II} representan regiones enriquecidas en aluminio y cobre, respectivamente. Se muestran evidencias sobre la relación cristalográfica entre las fases precipitadas y la fase matriz. Se discuten los mecanismos de nucleación y se presentan resultados de la cinética de crecimiento de precipitados θ'' , consistentes con el modelo de crecimiento controlado en la interfaz.

El Dr Roberto Rioja Jasso estudió en la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN y obtuvo la maestría y el doctorado en metalurgia y ciencia de materiales en la Universidad Carnegie-Mellon, EUA. Ha sido profesor en el IPN y actualmente es investigador en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (Interior Internado Palmira, AP 475, Cuernavaca, Morelos). Sus campos de investigación comprenden mecanismos de corrosión en generadores de vapor, desarrollo de aleaciones y transformaciones de fase al estado sólido. El Dr David E Laughlin hizo sus estudios en la Universidad de Drexel y obtuvo la maestría y el doctorado en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, EUA. Ha sido investigador en el *US Bureau of Mines* y actualmente es profesor en la Universidad Carnegie-Mellon (Pittsburgh, Pa 15213, EUA). Sus temas de investigación son: descomposición espinodal, transformaciones orden-desorden, estructura de interfaces y mecanismos de galvanizado.

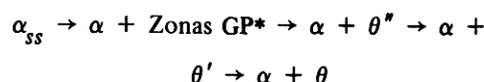
I. INTRODUCCION

Dentro del desarrollo de aleaciones, para satisfacer las demandas de materiales de la industria aeronáutica, se busca optimizar las propiedades mecánicas a la vez que se mantiene una baja densidad. Junto con las aleaciones de titanio, las de aluminio ofrecen el atractivo de tener baja densidad. Además, en ellas se puede variar el esfuerzo de flujo mediante reacciones que están determinadas por los elementos de aleación y los tratamientos térmicos.

La documentación científica de los mecanismos operantes durante las reacciones de precipitación, permite conocer básicamente la naturaleza del fenómeno y determinar los parámetros ingenieriles para optimizar la aleación en cuestión y desarrollar otras.

El incremento espontáneo de la dureza en las aleaciones de aluminio supersaturadas y en otras aleaciones, se debe a la formación de precipitados metaestables. Una de tales aleaciones binarias es el sistema aluminio-cobre. Este sistema ha sido objeto de numerosas investigaciones, principalmente por la formación de varias fases metaestables (α_I , α_{II} , GP, θ'' , θ') antes de la formación de la fase en equilibrio, la fase θ , y porque la diferencia de números atómicos entre soluto y solvente facilita la difracción de rayos X y de electrones. El número de contribuciones en la literatura sobre este sistema binario es tan grande que sería imposible dar parte de todas; sólo se mencionarán las más pertinentes.

Generalmente se acepta que la secuencia de precipitación a partir de soluciones sólidas supersaturadas, envejecidas a 130°C (403 K) y temperaturas superiores, es la siguiente⁶



* Las zonas GP tienen este nombre debido a que los investigadores que las caracterizaron originalmente fueron A Guinier y GD Preston.⁷

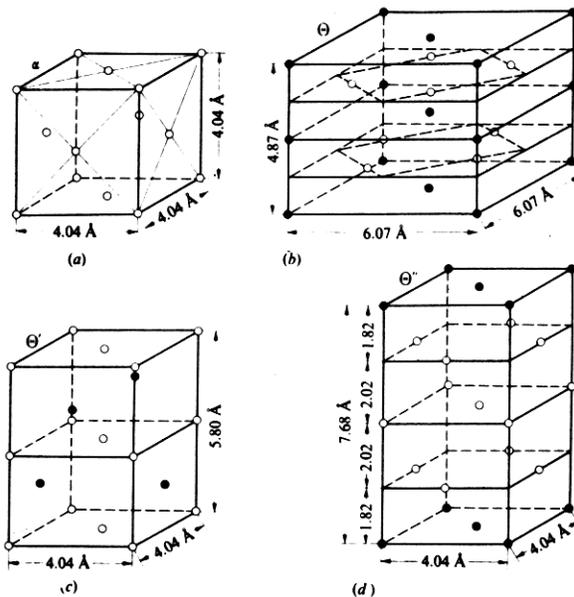
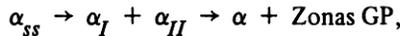
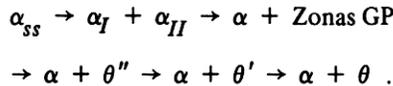


Figura 1. Estructuras cristalinas de las fases α , θ , θ' y θ'' en aleaciones de Al-4% Cu⁶. Los círculos llenos son átomos de Cu, los círculos vacíos son átomos de Al.

Recientemente, se demostró que el inicio de la separación de fases a temperatura ambiente (25°C, 298 K) es de la siguiente forma^{5,8}



donde α_I y α_{II} representan regiones enriquecidas en aluminio y cobre, respectivamente. Estas regiones se forman vía la descomposición espinodal⁹ y es por esto que a superenfriamientos adecuados la secuencia de precipitación en aleaciones de aluminio con bajos porcentajes de cobre es la siguiente:



Las regiones enriquecidas en cobre dan lugar a la formación de las zonas GP⁸, las cuales tienen la forma de discos monoatómicos constituidos por átomos de cobre⁷ a lo largo de los planos {100} de la fase matriz.

Los precipitados θ'' tienen una estructura tetragonal con los parámetros reticulares $c = 7.68 \text{ \AA}$ y $a = 4.04 \text{ \AA}$. Estos precipitados coherentes, con la forma de discos, tienen la siguiente orientación cristalográfica con la fase matriz⁴:

$$\{100\}_\alpha \parallel \{100\}_{\theta''}; \langle 100 \rangle_\alpha \parallel \langle 100 \rangle_{\theta''}$$

La fase θ'' se puede ver como planos {100} constituidos de cobre puro separados por tres planos de aluminio puro. Se ha demostrado que un mínimo en la energía elástica a una distancia de cuatro planos atómicos de una zona GP existente, propicia la formación de otra zona GP¹² dando lugar a la formación de la fase θ'' .

La fase θ' es tetragonal con los parámetros reticulares $c = 5.8 \text{ \AA}$ y $a = 4.04 \text{ \AA}$. Estos precipitados, con una morfología de discos y/o placas, tienden a nuclearse heterogéneamente, principalmente en dislocaciones³. La orientación cristalográfica de la fase θ' con la fase matriz es idéntica a la de la fase θ'' . La fase θ' es coherente en las direcciones a e incoherente en la dirección c . La composición química de esta fase es CuAl₂.

La fase en equilibrio, θ (CuAl₂), es también tetragonal con los parámetros reticulares $a = 6.07 \text{ \AA}$ y $c = 4.87 \text{ \AA}$. Esta fase es incoherente; los precipitados se nuclean preferentemente, en forma heterogénea, en los límites de grano, dislocaciones y en la interfaz de los precipitados θ'' ⁴.

La Fig (1) muestra un resumen de las estructuras cristalinas de las diferentes fases mencionadas y la Fig (2) muestra el diagrama de fase metaestable estable recopilado por Aaronson y Rusell¹⁰.

A continuación se referirán el método y los resultados experimentales obtenidos durante la caracterización de la secuencia de precipitación en las aleaciones en cuestión, por medio de la difracción de electrones (DE) y la microscopía de electrones transmitidos (MET).

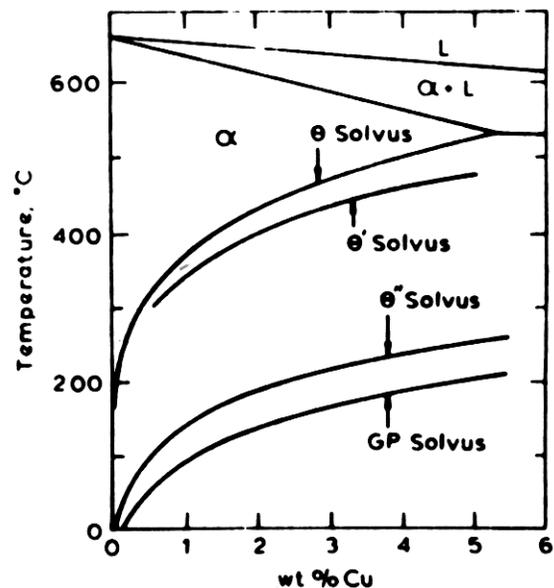


Figura 2. Diagrama de fase para aleaciones Al-Cu, mostrando las líneas de solubilidad de las fases θ , θ' , θ'' y las zonas GP.

II. METODO EXPERIMENTAL

Se homogeneizaron aleaciones binarias, de alta pureza, de Al con 4% en peso de Cu a 540°C (813 K) por 5 horas en un horno de tubo con una atmósfera de gas argón. Las muestras homogeneizadas se templaron en varios medios a diferentes temperaturas por distintos tiempos de envejecimiento.

Con las muestras tratadas se prepararon discos de 3 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor para preparar laminillas delgadas por medio del método electro-lítico de Fischioni. La solución electrolítica empleada consistió en 1/3 de ácido nítrico y 2/3 de alcohol metílico a -25°C (248 K).

El análisis de difracción de electrones y de microscopía de electrones transmitidos se efectuó en un mi-

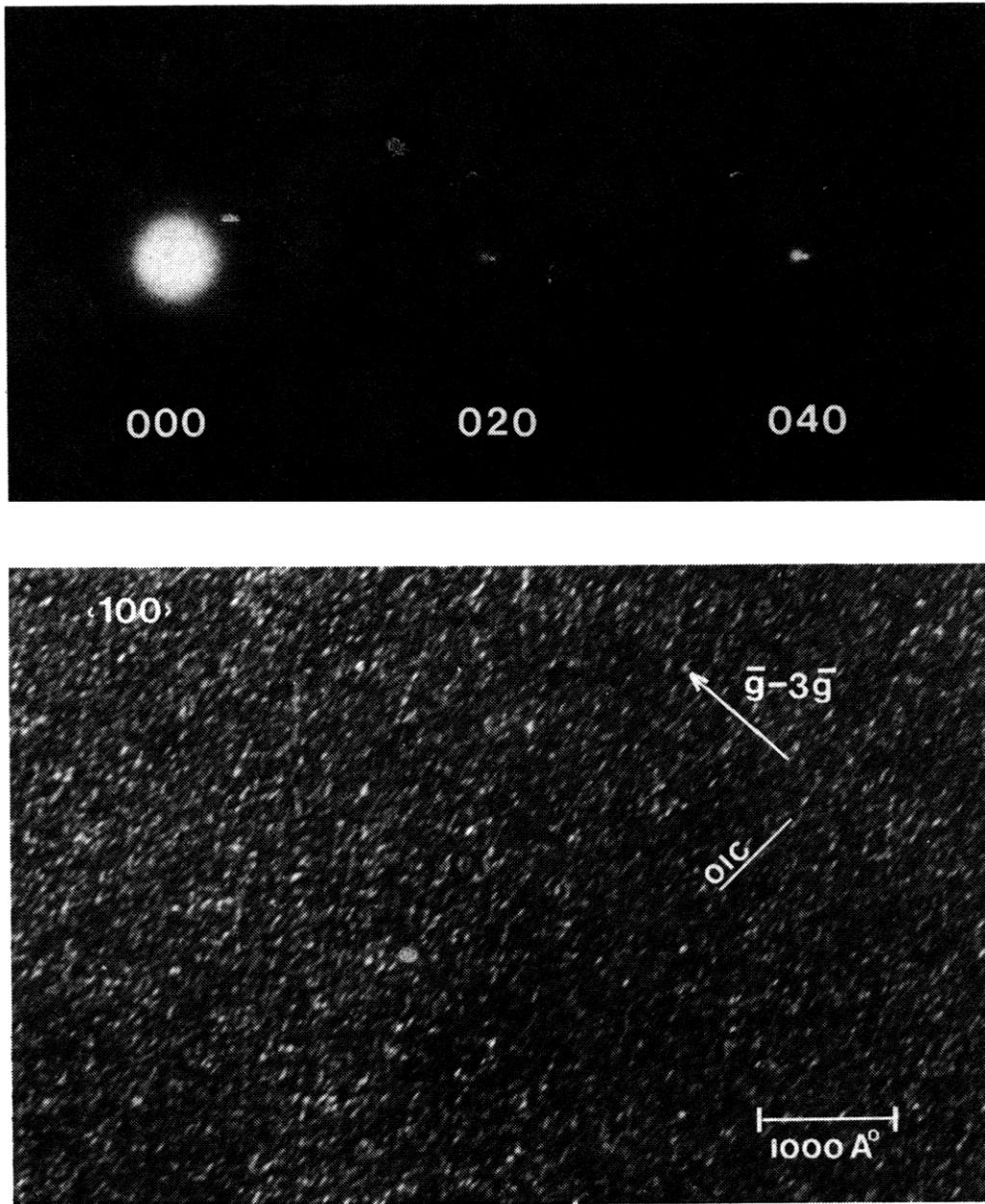


Figura 3a. Patrón de difracción [100] de una aleación Al-4% Cu envejecida a temperatura ambiente por 672 h. Nótese las reflexiones Satélite en la dirección [010]. Figura 3b. Micrografía obtenida por medio del haz débil en campo oscuro en una aleación de Al-4% Cu envejecida a temperatura ambiente por 672 h $\vec{s} = 0.09 \text{ nm}^{-1}$, $\vec{g} = (020)$. La orientación de la muestra es cercana a [100]. Nótese las zonas GP que aparecen como líneas claras.

croscopio JEOL 100B equipado con un portamuestras que permitió inclinación doble de $\pm 30^\circ$ y $\pm 60^\circ$ en ejes perpendiculares.

Se tomaron micrografías empleando la técnica del haz débil, cumpliendo la reflexión de Bragg (020) y transportando esta reflexión al centro de la columna. Como resultado se satisfizo reflexión (060). En estas condiciones el valor del vector de desviación es aproximadamente $\vec{s} = 0.9 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$. Los patrones de difracción se documentaron desenfocando la lente

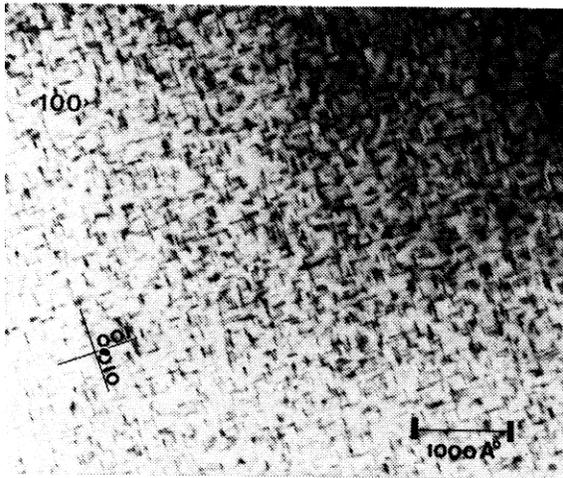
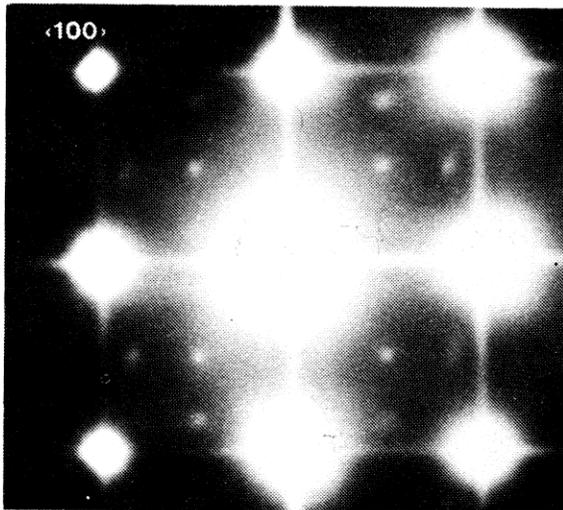


Figura 4a. Patrón de difracción [100] de una aleación Al-4% Cu con zonas GP. Nótese las líneas de difracción a lo largo de las direcciones [010] y [001]. Las reflexiones en las posiciones (011) corresponden a las líneas de difracción ortogonales al patrón de difracción. Las reflexiones extra se deben al óxido de aluminio que se forma hepitaxialmente en la superficie de la muestra. Figura 4b. Micrografía en campo claro de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 160°C por 1 h. La orientación es [100]. La imagen se formó teniendo varios haces fuertemente difractados. Nótese las zonas GP ortogonales unas a otras.

condensadora y utilizando tiempos de exposición de 30 a 150 segundos.

III. RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS MISMOS

A. La descomposición espinodal

La teoría de la descomposición espinodal predice la evolución de fluctuaciones periódicas de concentración con una longitud de onda dada¹. Esto da lugar a la formación de fluctuaciones de esfuerzos de coherencia, que se pueden elucidar en patrones de difracción por la aparición de reflexiones "satélite" flanqueando las reflexiones fundamentales (de la fase matriz). Las reflexiones satélite (ver Fig 3a) prueban, en espacio recíproco, la presencia de fluctuaciones periódicas de esfuerzos de coherencia en espacio real. Dicha periodicidad es inversamente proporcional a la distancia entre la reflexión satélite y la reflexión fundamental.

La Fig (3a) muestra un patrón de difracción que se obtuvo de una muestra de Al-4% Cu homogeneizada, templada en agua a temperatura ambiente y envejecida a esta temperatura por 672 horas. La longitud de onda medida en los patrones de difracción es de 40 a 80 Å. Las micrografías tomadas siguiendo la técnica del haz débil muestran fluctuaciones en concentración con una longitud de onda de aproximadamente 60 Å (Fig 3b). Tiempos de envejecimiento mayores dan lugar a la formación de zonas GP bien definidas.

Ya que las reflexiones satélite evolucionan desde una intensidad nula en muestras templadas con tiem-

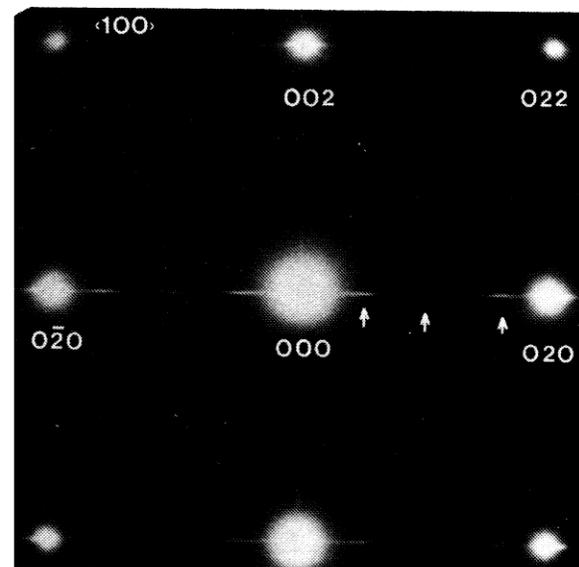


Figura 5a. Patrón de difracción de una aleación de Al-4% Cu con precipitados θ'' . La orientación es [100]. Obsérvense las reflexiones a $1/4$, $1/2$ y $3/4$ de la reflexión (020).

pos de envejecimiento menores de media hora, Rioja y Laughlin concluyeron, como lo predice la descomposición espinodal, que la separación de fases ocurre por medio de la evolución continua de una fluctuación periódica de la concentración.

El que las zonas GP se formen a temperatura ambiente después de la descomposición espinodal es un hecho ya esperado con base en la teoría de Cahn para la etapa posterior a la descomposición espinodal, donde las contribuciones anarmónicas a la expansión de la ecuación de difusión tienen un efecto exagerado².

B. Las zonas Guinier-Preston (GP)

Como se muestra en la Fig (4a), las zonas GP en el sistema Al-Cu dan lugar a la formación de líneas de intensidad en espacio recíproco en la dirección perpendicular al espesor de las zonas⁷. La Fig (4b) muestra la apariencia de las zonas GP, vistas en una orientación $\{100\}$ a lo largo de los planos (010). Como se mencionó, las zonas GP pueden evolucionar a partir de la descomposición espinodal o a temperaturas superiores a la región espinodal e inferiores a la temperatura de solubilidad. Las zonas GP se pueden nu-

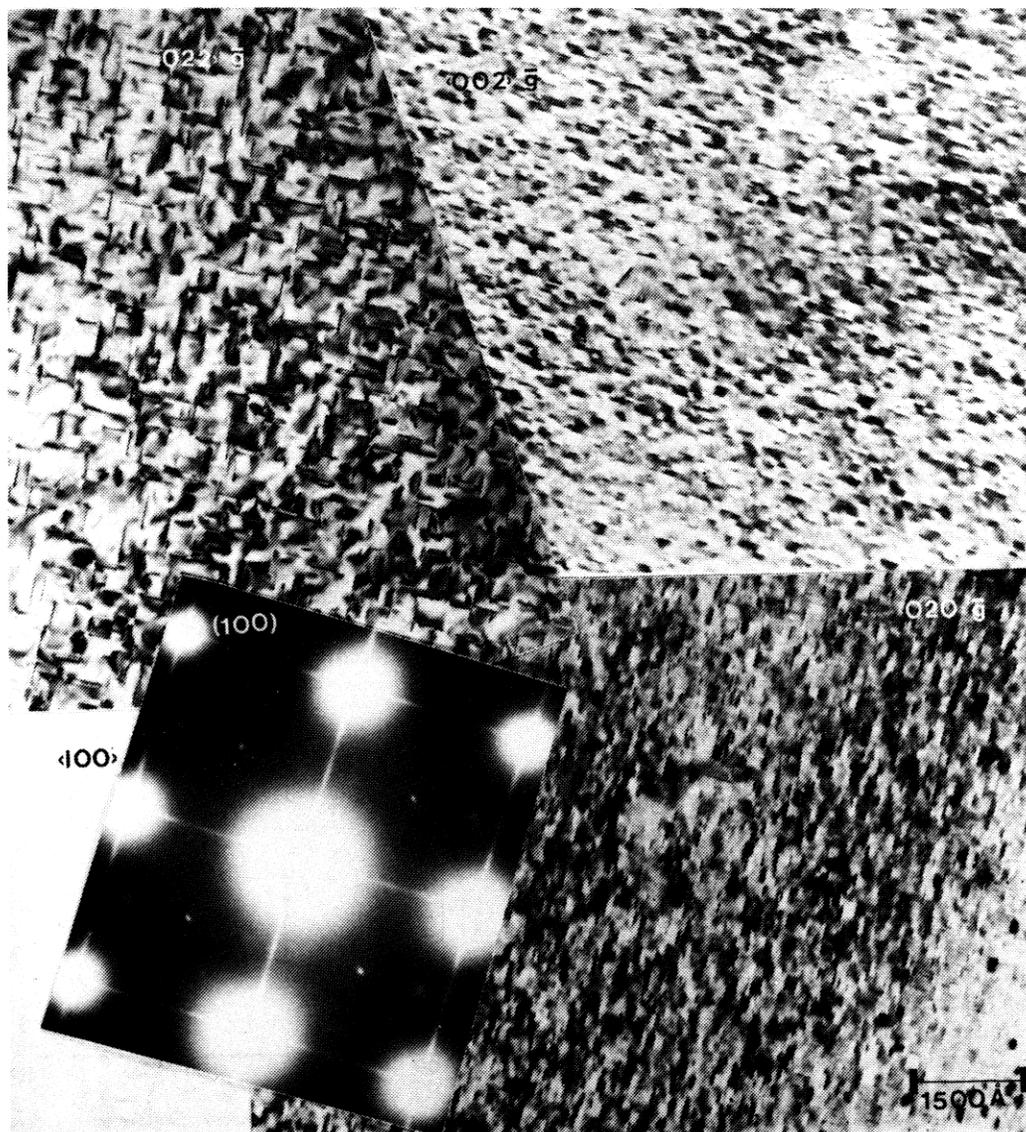


Figura 5b. Micrografías en campo claro de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 160° C por 11 h. La orientación es $[100]$. Las imágenes de las tres micrografías se obtuvieron utilizando dos haces fuertemente difractados. Los vectores \vec{g} que operan fueron (022), (002) y (020) como se indica en la figura. El patrón de difracción insertado proporciona la relación entre espacio real y espacio recíproco.

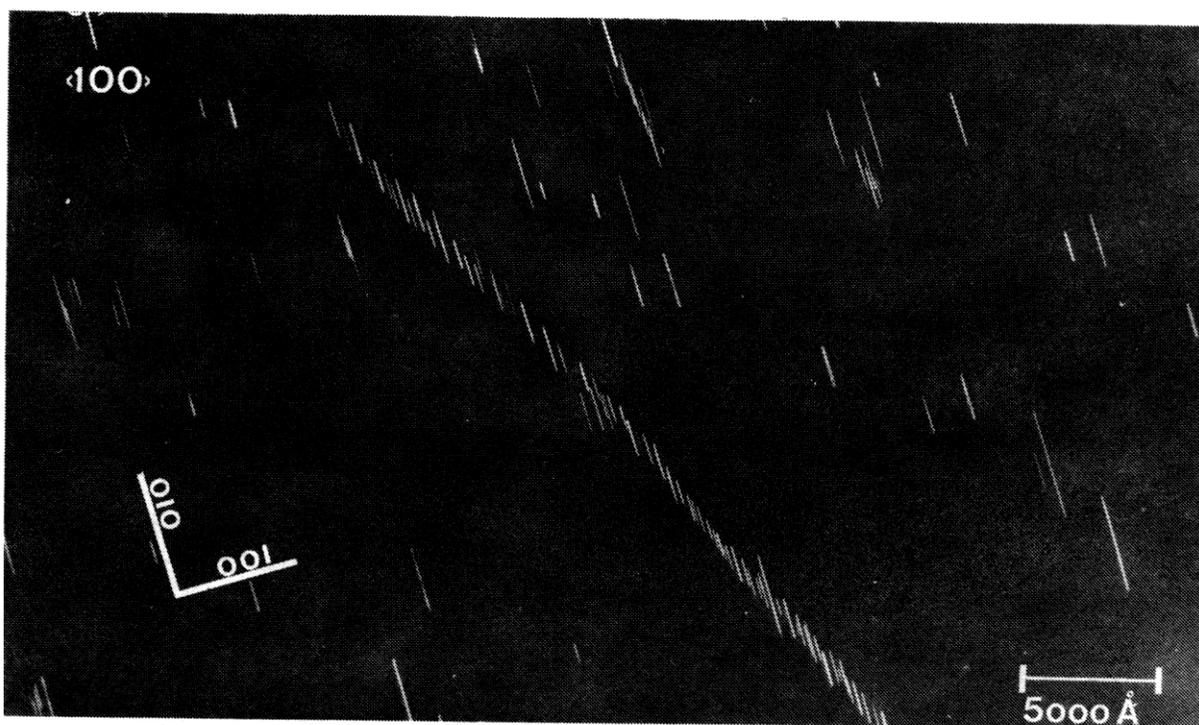


Figura 5c. Micrografía en campo oscuro de segunda fase de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 160°C por 49 h. La orientación es $[100]$, $\vec{g} = (011)$. Nótese la sucesión de precipitados conglomerados en una dirección particular. Condición de dos haces.

clear vía nucleación homogénea o heterogénea, dependiendo de diferentes parámetros metalúrgicos como son la densidad de defectos, el tamaño de grano, el sobre-enfriamiento, la supersaturación, etcétera.

C. La fase θ''

La Fig (5a) muestra el patrón de difracción que se obtuvo de una muestra envejecida con el objeto de formar precipitados θ'' . En esta figura se puede apreciar que existen tres máximos en intensidad aproximadamente a $1/4$, $1/2$ y $3/4$ de la distancia entre la reflexión (000) y la reflexión (002). Estas reflexiones corresponden a los planos (001), (002) y (003) de la fase θ'' , respectivamente. La morfología de estos precipitados en campo claro se puede apreciar en la Fig (5b), donde se muestran tres micrografías obtenidas bajo condiciones diferentes de difracción. El patrón de difracción insertado en la última figura permite obtener la orientación cristalográfica de los precipitados con la fase matriz. La predicción teórica de Zeitz y Defontaine sobre la formación de la fase θ'' no fue posible corroborarla de una manera inambigua; sin embargo, el hecho de que en muchas ocasiones se observaron pares de zonas GP, durante la transición zonas GP $\rightarrow \theta''$, indica la posibilidad de que la transformación tenga una contribución elástica a la fuerza matriz total.

Los precipitados θ'' también presentan microestructuras como la que se observa en la Fig (5c). Se ha sugerido¹¹ que este tipo de formaciones de precipitados se desarrolla de acuerdo a un mecanismo llamado "nucleación simpática". Sin embargo, todavía no se sabe si este tipo de microestructuras se desarrolla gracias a un fenómeno de nucleación o de coagulación preferente bajo esfuerzos de coherencia.

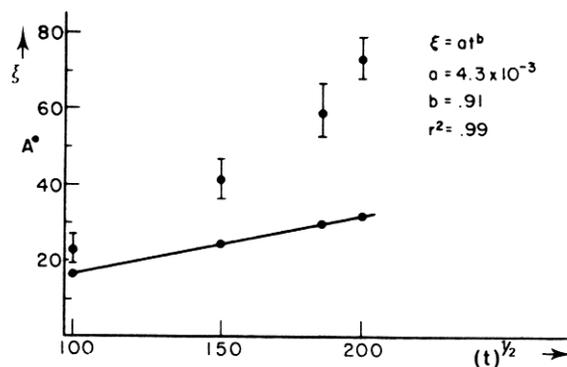


Figura 5d. Gráfica del espesor medido contra el tiempo de envejecimiento a la un medio para precipitados θ'' envejecidos isotérmicamente a 160°C . La línea corresponde a los espesores calculados suponiendo crecimiento controlado por difusión. Los círculos con barras corresponden a los valores medidos y su desviación estándar.

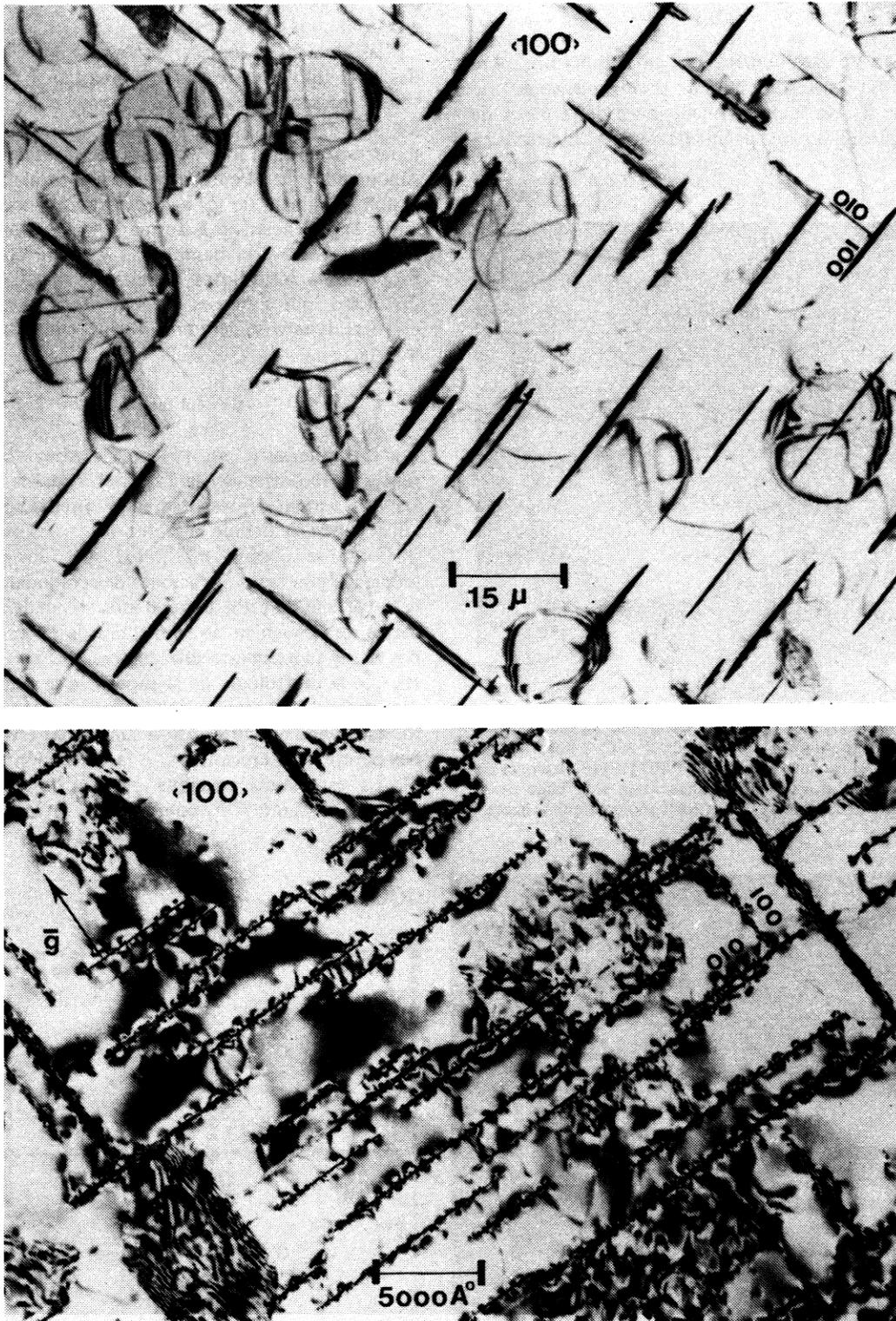


Figura 6.a. Micrografía en campo claro de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 160°C por 48 h y 1 min a 400°C . La orientación es $[100]$. La imagen se formó teniendo varios haces fuertemente difractados. Nótese las tres variantes de θ' en esta orientación, debido al contraste del factor de estructura. Figura 6b. Micrografía en campo claro de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 200°C por 12 h. La orientación es $[100]$. La imagen se obtuvo teniendo dos haces fuertemente difractados. Nótese los esfuerzos de coherencia perpendicular al vector \vec{g} .

El crecimiento de θ''

Ya que existe gran controversia en la literatura sobre el mecanismo operante durante el crecimiento de precipitados θ'' , se tomaron mediciones del espesor de dichos precipitados. Las mediciones se hicieron en

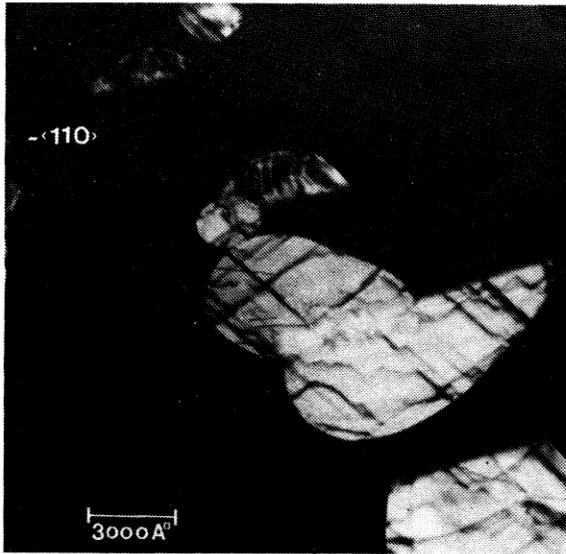


Figura 6c. Micrografía en campo oscuro de segunda fase de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 350° C por 3 h. La orientación es cercana a [100], $\vec{g} = (011)$. Los escalones en la superficie del precipitado se encuentran a lo largo de la proyección de los planos (111). Condición de muchos haces.

muestras templadas y envejecidas a 160°C (433 K) por diferentes periodos.

Las medidas se tomaron sobre micrografías obtenidas en campo oscuro con una orientación (100). Los valores presentados en la Fig (5d) son el promedio de los 10 precipitados más grandes. En esta figura se muestran también los valores obtenidos teóricamente suponiendo que el crecimiento sea controlado por difusión. El ajuste de los valores experimentales a una curva exponencial de la forma $\xi = at^b$, donde ξ y t son el espesor y el tiempo y a y b son constantes, proporciona los valores de $a = 4.3 \times 10^{-3}$ y $b = .91$. Esto indica que el crecimiento exponencial es casi lineal; esto sugiere crecimiento controlado en la interfaz.

D. La fase θ'

Los precipitados θ' con la forma de discos semicoherentes se muestran en la Fig (6a). Aquí se observan las tres variantes presentes en la orientación {100} vía el contraste debido al factor de estructura.

Como se observa en la Fig (6b), los esfuerzos asociados con las dislocaciones de acomodamiento en la superficie de estos precipitados se pueden resolver mediante la técnica de formación de la imagen con dos haces fuertemente difractados. La Fig (6c) muestra que la morfología de la superficie se puede observar mediante la técnica del campo oscuro. Nótese los escalones presentes en la superficie; estos escalones permiten el crecimiento o la disolución de la fase θ' . La estructura cristalina de esta fase se puede elucidar mediante DE, como ilustra la Fig (6d). En

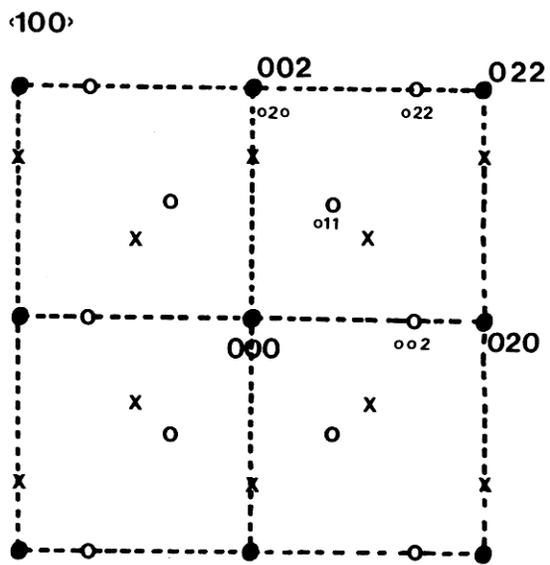
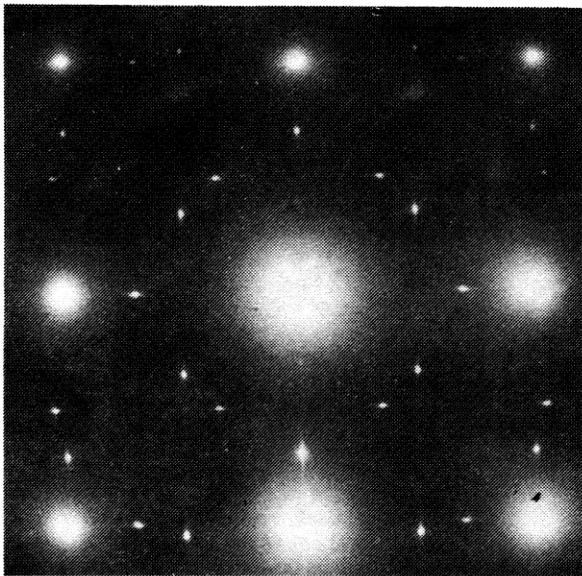


Figura 6d. Patrón de difracción de una aleación Al-4% Cu con precipitados θ' . La orientación es [100]. Las reflexiones θ' debidas a dos variantes perpendiculares se identifican en el esquema. Las reflexiones extra se deben a difracción doble.

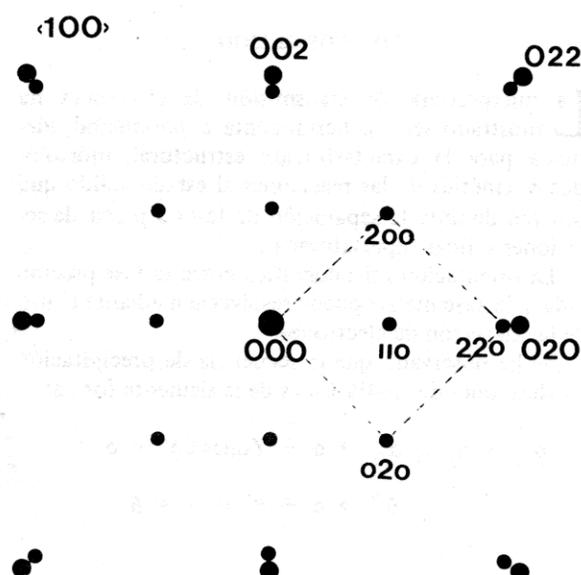
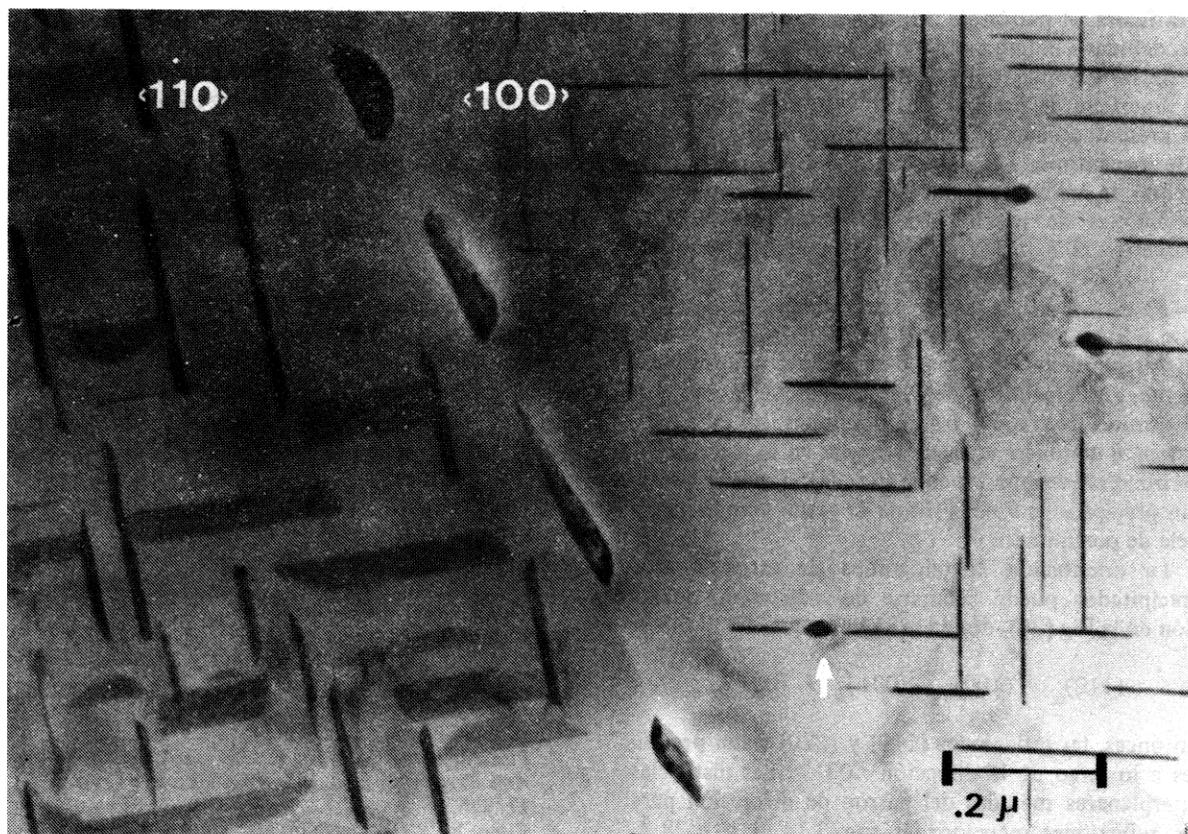


Figura 7a. Micrografía en campo claro de una aleación de Al-4% Cu envejecida a 300° C por 5.5 h. La orientación de un grano es [100] y la del otro grano es cercana a [100]. La imagen se formó teniendo varios haces fuertemente difractados. Nótese los precipitados θ en el límite entre los dos granos y en la superficie de los precipitados θ' . Figura 7b. Patrón de difracción de una aleación Al-4% Cu con precipitados θ . La orientación es [100]. Las reflexiones de la fase θ se identifican en el esquema. La orientación cristalográfica entre matriz y precipitados es $(110)_{\alpha} // (100)_{\theta}$ y $\langle 001 \rangle_{\alpha} // \langle 001 \rangle_{\theta}$.

esta figura, el patrón de difracción acusa las reflexiones debidas a la fase matriz y las debidas a θ' .

Se ha sugerido que la fase θ' se puede nuclear en la superficie de precipitados θ'' ; sin embargo, no se ha presentado aún evidencia experimental que apoye este mecanismo. Esto se debe a la dificultad experimental de aplicar la técnica del campo oscuro sobre reflexiones de precipitados del orden de 20 Å de diámetro con una fracción volumétrica pequeña.

E. La fase en equilibrio θ

Los precipitados de la fase θ se nuclean heterogéneamente, principalmente en imperfecciones como son los límites de grano y las dislocaciones; sin embargo, la fase θ también se puede formar en la interfaz θ' -matriz. Esto se muestra en la Fig (7a), donde se observan precipitados θ en el límite de grano y en la superficie de precipitados θ' .

La orientación cristalográfica de estos últimos precipitados puede deducirse del patrón de difracción en la Fig (7b), donde se obtiene que

$$(110)_\alpha \parallel (100)_\theta \text{ y } \{001\}_\theta \parallel \{001\}_\theta$$

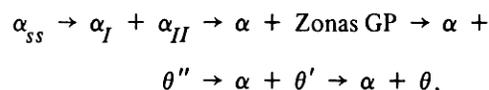
Entonces, las reflexiones (110) y (220) están presentes a lo largo de la dirección $\langle 001 \rangle$. Las distancias interplanares medidas del patrón de difracción para las reflexiones mencionadas son 2.14 Å y 4.28 Å, respectivamente.

IV. COROLARIO

La microscopía de transmisión de electrones ha mostrado ser una herramienta experimental adecuada para la caracterización estructural, morfológica y cinética de las reacciones al estado sólido que ocurren durante la separación de fases a partir de soluciones sólidas supersaturadas.

La orientación cristalográfica entre la fase precipitada y la fase matriz puede resolverse mediante el uso de la difracción de electrones.

Se ha observado que la secuencia de precipitación en aleaciones de Al-4% Cu es de la siguiente forma:



donde α_I y α_{II} representan regiones enriquecidas y desprovistas de Al.

El crecimiento del espesor de precipitados θ'' sigue un comportamiento lineal, lo que indica que el mecanismo operante es el del crecimiento controlado en la interfaz.

V. AGRADECIMIENTOS

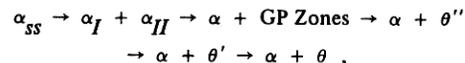
Los autores agradecen el apoyo del Conacyt por medio de la beca 09260 y el de la *National Science Foundation* de los Estados Unidos por medio de la subvención DMR-78-05723 para la realización de esta investigación. La parte final de este trabajo se efectuó bajo el proyecto F-13 de la División de Fuentes de Energía del Instituto de Investigaciones Eléctricas.

REFERENCIAS

1. Cahn, JW, *Acta Met* (1961) 9, 795.
2. Cahn, JW, *Acta Met* (1966) 14, 1685.
3. Guyot, P y M Wintenberger, *J Matl Sci* (1974) 9, 614.
4. Hornbogen, E, *Aluminum* (1967) 43, pp 9, 115 y 163.
5. Delafond, A Naudon J, A Junqua y J Mimault, *Scr Met* (1976) 10, 271.
6. Phillips, VA, *Acta Met* (1975) 23, 751; A Kelly y RB Nicholson, *Prog Matl Sci* (1963) 10 (3) 193.
7. Preston, GD, *Proc R Soc* (1938) A167, 526; A Guinier, *Ann Phys* (1939), 12, 161; V Gerold, *Acta Cryst* (1958) 11, 236.
8. Rioja, RJ y DE Laughlin, *Met Trans* (1977) 8A, 1257.
9. Rioja, RJ, *Ph D Thesis*, Carnegie-Mellon University, Metallurgy and Material Science Department (Pittsburgh Pa, 1979).
10. Russell, KC y HI Aaronson, *J Metl Sci* (1975) 10, 1991.
11. Russell, KC, DM Barnett, CJ Altstetter, HI Aaronson y JK Lee, *Scr Met* (1977) 11, 485.
12. Seitz, E y D Defontaine, *Acta Met* (1978) 26, 1671.

Abstract

We present a summary of the precipitation sequence of supersaturated Al-4% Cu alloys. The following precipitation sequence is proposed:



where α_I and α_{II} are regions enriched and depleted of aluminium, respectively. The orientation relationship between precipitates and parent are documented and the operating nucleation mechanisms are discussed. Kinetic measurements on the thickening of θ'' precipitates are presented. These later results are consistent with the interphase-control growth model.



El consumo de azúcar en México, estimado en 2 940 000 toneladas para 1980, creció durante los años setenta a una tasa promedio anual de 5.1%. El consumo doméstico creció a una tasa (2.1%) muy inferior a la del consumo industrial (7.5%), por lo que representó 58.9% del total en 1970 y sólo 49.3% en 1979. El consumo industrial del azúcar, que prácticamente se duplicó en el decenio, se concentra en unas cuantas ramas; en 1979, cinco de ellas absorbieron 89.2% del consumo industrial total.

En el país, el consumo de azúcar por habitante fue de 41.6 kg en 1979. La distribución geográfica de este consumo tiene sus extremos en Aguascalientes, con 89.2 kg, y en el Edo de México, con sólo 20.1 kg. En el Sistema Alimentario Mexicano se considera que este consumo per cápita es demasiado grande y se sugiere que un consumo razonable sería de 20 kg de azúcar al año por habitante.

En junio de 1980 se tomaron una serie de medidas para racionalizar el consumo de azúcar en el país; entre ellas destacan: una política de precios y subsidios que inhiba el consumo por habitante; acercar los precios nacionales a los internacionales para disminuir el contrabando; afectar al mínimo a las familias de menores ingresos; mantener un precio para los fabricantes de refrescos de marcas nacionales y otro para los que producen marcas extranjeras, para disminuir la salida de divisas por regalías y patentes; generar recursos para mejorar las condiciones de los cortadores de caña, que son los trabajadores menos protegidos de la industria, y reducir los márgenes que dan lugar a la especulación, al acaparamiento y al contrabando del producto.

Consumo nacional de azúcar (miles de toneladas)

Año	Consumo total	Consumo doméstico	Consumo industrial
1970	1 841	1 078	762
1971	1 775	1 062	713
1972	1 910	1 128	782
1973	2 125	1 251	874
1974	2 173	1 270	903
1975	2 434	1 393	1 041
1976	2 510	1 502	1 008
1977	2 467	1 371	1 097
1978	2 729	1 463	1 263
1979	2 886	1 423	1 463

Fuente: CNIA. *Estadísticas Azucareras*.

Distribución del consumo nacional de azúcar por ramas industriales (porcientos)

	1973	1975	1977	1979
<i>Totales</i>	100.0	100.0	100.0	100.0
Dulcera	15.8	16.5	15.1	14.1
Empacadora	6.1	4.8	4.5	4.7
Panificadora y galletera	13.7	12.8	15.2	12.4
Refresquera	55.6	55.0	50.2	55.2
Productos lácteos	1.8	1.7	1.9	2.1
Productos farmacéuticos	0.2	0.3	0.3	0.1
Bebidas alcohólicas	2.4	4.2	5.0	2.8
Otras	4.4	4.7	7.8	8.5

Fuente: CNIA. *Estadísticas Azucareras*.

Financiera Nacional Azucarera, S.A.

Institución Nacional de Crédito

Insurgentes Sur 716 • México 12, D.F.

**TODA UNA
HEMEROTECA
LATINOAMERICANA**



a su alcance con los nuevos índices
bibliográficos editados en su propio idioma

CLASE CITAS LATINOAMERICANAS EN
SOCIOLOGIA, ECONOMIA Y HUMANIDADES

PERIODICA INDICE DE REVISTAS
LATINOAMERICANAS EN CIENCIAS

Centro de Información Científica y Humanística de la UNAM
Apartado Postal 20-281 México 20, D.F. MEXICO
Tels. 548-0208 550-5215, Exts. 4203 y 4218