



UNIVERSIDAD
MICHOCANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

TESIS

**Influencia del contenido de zinc sobre la
microestructura y respuesta al envejecido para una
aleación comercial de aluminio tipo 380**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
**MAESTRO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:
Ing. Rigoberto Berber Torres

ASESOR:
Dr. Cuauhtémoc Maldonado Zepeda

Morelia, Michoacán. Junio del 2006

Resumen

La relación con la problemática tecnológica de la industria es muy importante en el campo de la investigación científica, así el presente trabajo de investigación se realiza conjuntamente con la empresa CASTECH S.A. de C.V. dedicada a la fabricación de monoblocks de aluminio. Para la fundición de estas partes automotrices se utiliza la aleación 380 de acuerdo a “Aluminum Association” del tipo Al-Si-Cu. La información referente al efecto de algunos elementos de aleación, tales como el zinc, sobre el envejecido y las propiedades de estas aleaciones comerciales es escasa. Este efecto depende en gran medida de la composición de la aleación y de los ciclos de tratamientos térmicos empleados. Debido a lo anterior, resulta imprescindible realizar un estudio específico de la aleación en cuestión para obtener un mayor conocimiento acerca de ella. Los principales elementos de aleación para las aleaciones de aluminio como las estudiadas son el Si que aporta fluidez en la fundición y el Cu, principal elemento reforzante debido a la formación del CuAl_2 . No obstante, se ha reportado que el zinc contribuye al aumento de la dureza por la presencia de la fase endurecedora MgZn_2 .

En este trabajo se utilizaron porcentajes de Zn de 0.60, 2.18 y 3.90 en % en peso en una aleación de aluminio 380. Las muestras fueron solubilizadas a una temperatura de 480 °C y un tiempo de 8 horas para posteriormente someterlas a un envejecido a temperaturas de 150, 180 y 220 °C y tiempos entre 2 y 27 horas.

Se midió la microdureza de la matriz de aluminio- α en las aleaciones en estado de colada, solubilizadas y envejecidas para determinar el efecto del Zn y de los ciclos de tratamientos térmicos. Los resultados obtenidos muestran que el Zn influye aumentando la microdureza desde el estado as-cast, principalmente entre 0.60 y 2.18 % Zn en peso. Se observó fragmentación y aglomeración de las fases después de realizado el tratamiento de solución. Una vez realizado el envejecido se observó que la temperatura a la cual se obtiene máxima dureza en tiempos cortos es 180 °C para los tres porcentajes de zinc, también para una temperatura de 210 °C con un contenido de 0.6% de Zn se obtiene máxima dureza en 2 horas, sin embargo se aprecia un rápido decremento a tiempos mayores. La temperatura de 150 °C es insuficiente para alcanzar altas durezas a tiempos cortos. De los resultados del diseño experimental se concluye que los factores más importantes para aumentar la microdureza fueron el tiempo y la temperatura ya que la variación en el contenido de Zn no provocó cambios significativos en los máximos de microdureza durante el envejecido.

Agradecimientos

A Dios por permitirme llegar hasta este día y poder concluir una etapa más de mi vida.

A mis padres que siempre han tenido su confianza en mi y me han brindado todo su apoyo y comprensión.

A mis hermanos: Eduardo, Yolanda y Liliana por brindarme su apoyo constante.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de desarrollarme académicamente en este campo de investigación.

A mis profesores agradezco infinitamente sus enseñanzas y consejos.

Al Dr. Cuauhtémoc Maldonado Zepeda, por su asesoría y apoyo.

A mis compañeros y amigos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por su amistad y ayuda, en especial al M.C. Ismeli Alfonso López por su gran apoyo profesional y ayuda.

Al personal académico, técnico y administrativo que me apoyó en el desarrollo de este trabajo.

A todas las personas que no menciono aquí para no omitir nombres pero que me han ayudado durante este periodo a salir adelante con sus consejos, apoyo y afecto.

Al CONACYT por brindarme la beca académica para poder estudiar mi maestría.

Índice

Resumen	i
Agradecimientos	ii
Índice	iii
Lista de figuras	v
Lista de tablas	ix
Justificación	x
Hipótesis	xi
Objetivos	xii
 Capítulo 1: Introducción	 1
 Capítulo 2: Revisión Bibliográfica	
2.1 Difusión en metales	3
2.2 Relación del coeficiente de difusión con la temperatura	5
2.3 La difusión y los defectos de la estructura	5
2.4 Efecto de los elementos de aleación en el aluminio	6
2.4.1 Elementos que contribuyen en la precipitación	7
2.5 Aleaciones tratables térmicamente	8
2.6 Microestructura de las aleaciones de aluminio	8
2.7 Clasificación de las aleaciones de aluminio	10
2.7.1 Aleaciones de aluminio forjadas	11
2.7.2 Aleaciones de aluminio fundido	12
2.8 Tratamientos térmicos de las aleaciones de aluminio	13
2.8.1 Tratamiento térmico T6	14
2.8.1.1 Tratamiento térmico de solución	15
2.8.1.2 Temple	17
2.8.1.3 Envejecido	18
2.8.2 Naturaleza de los precipitados	20
2.8.2.1 Secuencia de precipitación	20
2.8.2.2 Vacancias	25
2.8.2.3 Nucleación de los precipitados	26
2.9 Mecanismos de endurecimiento	27

2.9.1 Endurecimiento por solución sólida	29
2.9.2 Endurecimiento por trabajado mecánico	32
2.9.3 Efecto del tamaño de grano	33
2.9.4 Endurecimiento por precipitación	34

Capítulo 3: Procedimiento Experimental

3.1 Materia prima	40
3.2 Fabricación de las aleaciones experimentales	41
3.3 Tratamientos térmicos	41
3.3.1 Tratamiento térmico de solución	42
3.3.2 Tratamiento térmico de envejecido	43
3.4 Caracterización	44
3.4.1 Microscopía	44
3.4.1.1 Preparación metalográfica de las muestras	44
3.4.1.2 Microscopía óptica	44
3.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido	45
3.4.2 Difracción de Rayos X	45
3.5 Ensayo de microdureza	46
3.6 Análisis de imágenes	46

Capítulo 4: Presentación y discusión de resultados

4.1 Análisis químico	47
4.2 Aleaciones en estado de colada	47
4.2.1 Microscopía	47
4.2.2 Difracción de rayos-X	58
4.2.3 Microdureza	59
4.3 Aleaciones solubilizadas	60
4.3.1 Microscopía	61
4.3.2 Difracción de rayos-X	60
4.3.3 Microdureza	67
4.4 Aleaciones envejecidas	68
4.4.1 Microdureza	68
4.4.2 Microscopía electrónica de barrido	76

Capítulo 5: Conclusiones y Recomendaciones

5.1 Conclusiones	78
5.2. Recomendaciones	80

Referencias	81
-------------	----

Lista de figuras

Capítulo 2

Figura 2.1	Representación esquemática de los mecanismos de difusión: a) dos átomos moviéndose simultáneamente para intercambiar posiciones; b) cuatro átomos se mueven simultáneamente para ocupar una nueva posición; c) difusión por movimiento de vacancias; d) difusión intersticial ^[8] . -----	3
Figura 2.2	Representación de la difusión química de dos metales diferentes ^[8] . -----	4
Figura 2.3	Aleaciones de aluminio: 1) no endurecibles por tratamiento térmico y 2) tratables térmicamente ^[16] . -----	8
Figura 2.4	Diagrama de fase de un sistema hipoeutéctico A-B mostrando la línea de solvus β y la zona de solvus GP. Para la composición (a), el rango de temperatura para el tratamiento térmico de solución es ΔT_1 , el rango de temperaturas para el tratamiento de precipitación es ΔT_2 ^[24] . -----	14
Figura 2.5	Ciclo térmico esquemático de envejecido y estructuras que se obtienen en cada etapa. -----	15
Figura 2.6	Diagrama Al-Cu donde se observan los rangos de temperaturas utilizados para los tratamientos térmicos de solución y precipitación ^[26] . -----	16
Figura 2.7	Secuencia de precipitación ^[33] . -----	23
Figura 2.8	Sección del diagrama de fases Al-Cu donde se observa la zona de temperatura y porcentaje en peso de Cu para la precipitación de las diferentes fases ^[36] . -----	24
Figura 2.9	Diagrama de líneas de los campos de fase en equilibrio estable en el sistema Al-Mg-Si-Cu a temperaturas normales de envejecido ^[38] . -----	25
Figura 2.10	Concentración de vacancias en equilibrio en aluminio puro como una función de la temperatura ^[39] . -----	26
Figura 2.11	Coefficientes de difusión para varios elementos en aluminio ^[39] . -----	27
Figura 2.12	Endurecimiento por solución sólida del Cu al adicionarle Zn ^[45] . -----	30
Figura 2.13	Formación de una atmósfera de átomos de soluto alrededor de una dislocación, los átomos grandes de soluto en posiciones al azar crean una energía de deformación y el movimiento de los átomos solutos hacia posiciones bajo la dislocación, disminuye esta energía ^[45] . -----	30
Figura 2.14	Efecto de la composición de una aleación binaria para lograr el endurecimiento por tratamiento térmico de precipitación ^[46] . -----	31
Figura 2.15	Reforzamiento por solución sólida en aleaciones binarias de aluminio de alta pureza ^[47] . -----	32
Figura 2.16	Relación entre la estructura de dislocaciones, densidad de dislocaciones y esfuerzo de cedencia como una cantidad del trabajo en frío para el hierro puro ^[48] . -----	32
Figura 2.17	Micrografía de microscopía de transmisión mostrando el apilamiento de dislocaciones en una frontera de grano en acero inoxidable austenítico ^[48] . -----	33

Figura 2.18 Fenómeno progresivo de cedencia en un material policristalino ^[49] . -----	34
Figura 2.19 Balance de fuerzas para el movimiento de una dislocación ^[53] . -----	35
Figura 2.20 Línea de dislocación forzada a través de partículas de una segunda fase o microconstituyentes situada en su plano de deslizamiento ^[53] . -----	36
Figura 2.21 El movimiento de la dislocación puede continuar a través de una partícula, cortándola ^[53] . -----	36
Figura 2.22 Influencia del tamaño y la fracción volumétrica de precipitados y del modelo empleado sobre el incremento de la resistencia a la cadencia ^[53] . -----	38
Figura 2.23 Representación esquemática de la transición del mecanismo de refuerzo dependiendo del tamaño de la partícula y el tiempo de envejecido ^[54] . -----	39

Capítulo 3

Figura 3.1 Tratamientos térmicos de solución y envejecido. -----	42
Figura 3.2 Tratamiento térmico de solución. -----	43
Figura 3.3 Tratamiento térmico de envejecido. -----	43

Capítulo 4

Figura 4.1 Micrografía óptica de la aleación 1 con 0.61 % en peso de Zn. -----	48
Figura 4.2 Micrografía óptica de la aleación 2 con 2.18 % en peso de Zn. -----	49
Figura 4.3 Micrografía óptica de la aleación 3 con 3.90 % en peso de Zn. -----	49
Figura 4.4 Micrografía óptica de la aleación 1 donde se muestran las fases presentes. -----	50
Figura 4.5 Micrografía óptica de la aleación 2 donde se muestran las fases presentes. -----	50
Figura 4.6 Micrografía óptica de la aleación 3 donde se muestran las fases presentes. -----	51
Figura 4.7 Micrografía de la aleación 1 mediante MEB donde se observan las fases presentes. -----	52
Figura 4.8 Micrografía de la aleación 2 mediante MEB donde se observan las fases presentes. -----	52
Figura 4.9 Micrografía de la aleación 3 mediante MEB donde se observan las fases presentes. -----	53
Figura 4.10 Micrografía de la aleación 2 mediante MEB a mayores aumentos donde se observan las fases presentes. -----	53

Figura 4.11 Micrografía de la aleación 3 mediante MEB a mayores aumentos donde se observan las fases presentes. -----	54
Figura 4.12 EDS de la fase CuAl_2 con su correspondiente composición química. -----	55
Figura 4.13 EDS de la fase matriz Aluminio- α con su correspondiente composición química. -----	56
Figura 4.14 EDS de la fase Al_5FeSi con su correspondiente composición química. -----	56
Figura 4.15 EDS de la fase silicio con su correspondiente composición química. -----	57
Figura 4.16 EDS de la fase silicio eutéctico con su correspondiente composición química. -----	57
Figura 4.17 EDS de la fase $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ con su correspondiente composición química. -----	58
Figura 4.18 Difractograma de las tres aleaciones en condiciones de colada donde se muestran los picos de difracción los cuales nos ayudan a determinar las fases formadas. -----	59
Figura 4.19 Microdureza de las tres aleaciones en estado de colada. -----	60
Figura 4.20 Micrografía óptica de la aleación 1 solubilizada. -----	61
Figura 4.21 Micrografía óptica de la aleación 2 solubilizada. -----	61
Figura 4. 22 Micrografía óptica de la aleación 3 solubilizada. -----	62
Figura 4.23 Micrografías de MEB de la aleación 1: a) Condición de colada y b) Solubilizadas. -----	63
Figura 4.24 Micrografías de MEB de la aleación 2: a) Condición de colada y b) Solubilizadas. -----	64
Figura 4.25 Micrografías de MEB de la aleación 3: a) Condición de colada y b) Solubilizadas. -----	64
Figura 4.26 Difractograma de las tres aleaciones en estado de solución. -----	65
Figura 4.27 Difractograma de la aleación 1, en estado de colada y de solución. -----	66
Figura 4.28 Difractograma de la aleación 2, en estado de colada y de solución. -----	66
Figura 4.29 Difractograma de la aleación 3, en estado de colada y de solución. -----	67
Figura 4.30 Microdureza de las tres aleaciones solubilizadas. -----	67
Figura 4.31 Microdureza de las aleaciones experimentales envejecidas a 150 °C. -----	68
Figura 4.32 Microdureza de las aleaciones experimentales envejecidas a 180 °C. -----	69
Figura 4.33 Microdureza de las aleaciones experimentales envejecidas a 210 °C. -----	70
Figura 4.34 Microdureza de la aleación 1 envejecida a diferentes temperaturas. -----	70
Figura 4.35 Microdureza de la aleación 2 envejecida a diferentes temperaturas. -----	71
Figura 4.36 Microdureza de la aleación 3 envejecida a diferentes temperaturas. -----	72

Figura 4.37 Efecto de los coeficientes de regresión sobre la microdureza.-----	73
Figura 4.38 Efecto de las variables experimentales sobre la microdureza.-----	73
Figura 4.39 Efecto del tiempo y el contenido de Zn sobre la microdureza para las temperaturas de trabajo (150, 180 y 210 °C).-----	74
Figura 4.40 Efecto del tiempo y la temperatura sobre la microdureza para las composiciones experimentales (0.6, 2.18 y 3.9 % Zn en peso).-----	75
Figura 4.41 Micrografía a 1000x mediante MEB donde se aprecian las fases y pequeños precipitados formados en la aleación 2 envejecida a 220 °C durante 12 Hrs. -----	76
Figura 4.42 Micrografía a 3000x mediante MEB donde se aprecian las fases y pequeños precipitados formados en la aleación 2 envejecida a 220 °C durante 12 Hrs. -----	77
Figura 4.43 Micrografía a 6000x mediante MEB donde se aprecian los precipitados formados en la aleación 2 envejecida a 220 °C durante 12 Hrs. -----	77

Lista de tablas

Capítulo 2

Tabla 1.1	Elementos con solubilidad sólida mayor al 1% en el aluminio ^[12].	7
Tabla 2.2	Sistema de designación de aleaciones de aluminio forjado ^[19].	11
Tabla 2.3	Sistema de designación de aleaciones de aluminio fundido ^[19].	12
Tabla 2.4	Nomenclatura de los tratamientos térmicos. Símbolos y sufijos adicionales ^[22].	13

Capítulo 3

Tabla 3.1	Composición química de la aleación 380 según la especificación y la proporcionada por Castech S.A.	40
------------------	---	-----------

Capítulo 4

Tabla 4.1	Composición química en por ciento en peso para las aleaciones obtenidas.	47
Tabla 4.2	Porcentajes promedio de segundas fases en las tres aleaciones.	62
Tabla 4.3	Porcentajes promedio de CuAl₂ en las tres aleaciones.	63

Justificación

Para las aleaciones comerciales de aluminio, como ocurre para la 380, hay poca información acerca de la influencia de la composición química sobre la disolución de las fases presentes, fundamentalmente para las fases que cuentan con elementos de aleación que posteriormente participan en el endurecimiento por precipitación controlada. Igualmente no existe información acerca de la influencia de las condiciones de envejecido sobre las propiedades mecánicas.

Hipótesis

1. La disolución de fases durante el tratamiento térmico de solución ocurre de manera selectiva, dependiendo de la temperatura y de la composición química de la aleación, por lo que se espera que al aplicar dicho tratamiento, obtengamos una disolución favorable para el incremento en las propiedades de la aleación, siendo entre las más benéficas, la fase CuAl_2 .
2. Para el caso de la fase CuAl_2 es posible calcular el por ciento de disolución por medio del uso de microscopía tanto óptica como electrónica, sin la necesidad de realizar experimentos más complicados.
3. Al emplear el Zinc como elemento de aleación, participa en el endurecimiento de la aleación debido a la precipitación de MgZn_2 , lo cual hace que la respuesta al envejecido sea diferente y de esta manera se incremente la microdureza.

Objetivos:

1. Obtener aleaciones de aluminio 380 con diferentes contenidos de Zn, así como determinar la influencia de este elemento sobre la microestructura y la solubilización de las segundas fases.
2. Determinar la influencia del contenido de Zn y de las condiciones de tiempo y temperatura de tratamiento térmico de envejecido sobre las propiedades mecánicas.
3. Determinar las condiciones para obtener una respuesta óptima de envejecido de las aleaciones experimentales.

Capítulo 1

Introducción

Debido a las excelentes propiedades del aluminio, se considera de gran valor y aplicación en todos los aspectos de la vida. Algunas de estas propiedades importantes son bajo peso, alta formabilidad, resistencia a la corrosión, elevada conductividad térmica y eléctrica, entre otras [1].

Las aplicaciones del aluminio van aumentando continuamente y así mismo, los nuevos diseños de aleaciones. Las aplicaciones de este metal son tan variadas que se encuentran desde utensilios de cocina hasta elementos estructurales, empaques, transporte, conductores eléctricos y térmicos, industria aeroespacial, etc.

Las propiedades del aluminio dependen de un conjunto de factores y uno de los más importantes es la presencia de elementos de aleación. Prácticamente se utilizan sólo materiales de aluminio que contienen otros elementos. Aún en el aluminio de alta pureza, las impurezas (Fe y Si) determinan en gran medida sus propiedades mecánicas [1].

En la fundición de piezas complejas de aleaciones de aluminio, tales como monoblocks y cabezales, se debe encontrar una combinación de requerimientos que incluyan bajo costo, buena fluidez, maquinabilidad y moderada resistencia a elevadas temperaturas. Una aleación empleada en estas aplicaciones es la 380, la cual tiene un contenido de cobre relativamente alto, lo cual permite aumentar considerablemente su resistencia y dureza debido a la formación de precipitados formados por los elementos de aleación presentes después de aplicar un tratamiento de envejecido. La presencia de un alto contenido de Si hace que sean ampliamente usadas en componentes automotrices debido a su excelente fluidez, resistencia a la corrosión [1] además de buena maquinabilidad y buenas propiedades mecánicas [2,3].

Las fundiciones de aluminio pueden ser producidas en un rango amplio de composiciones con una amplia variedad de propiedades ingenieriles [4]. La obtención de las propiedades deseadas se logra mediante el control de las transformaciones de fase y de las características

microestructurales, en general, del material, que ocurren básicamente durante el enfriamiento de la pieza tratada. Los tratamientos térmicos son un proceso importante en la industria de la manufactura, ya que permiten impartir al material las propiedades requeridas para el buen funcionamiento y vida útil del producto ^[1]. En el presente trabajo se emplean tratamientos térmicos de solución y envejecimiento artificial, denominado, T6, ya que la aleación en cuestión presenta buena respuesta a dicho tratamiento, el cual no ha sido suficientemente estudiado para este tipo de aleaciones. En el capítulo 3 se describe el procedimiento experimental donde se controlan las variables principales de dichos tratamientos con los diferentes contenidos de Zn y los métodos empleados para caracterizar las aleaciones. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos del procedimiento experimental y finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones obtenidas de este estudio de investigación.

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1 Difusión en metales.

En el tratamiento térmico de metales y aleaciones, la proporción de cambios estructurales es usualmente controlada por la proporción en la que los átomos cambian de posición en la red cristalina, a este movimiento de los átomos se le llama difusión ^[5]. Son dos los mecanismos comunes por los cuáles los átomos pueden difundir a través de un sólido y el mecanismo operativo depende del tipo de sitio ocupado en la red. Los átomos sustitucionales usualmente difunden por un mecanismo de vacancias, mientras que los átomos pequeños cambian de posición por la fuerza que existe entre los átomos mayores, es decir intersticialmente ^[6].

Independientemente del mecanismo de difusión (figura 2.1), los átomos durante la difusión realizan saltos a distancias próximas (en la esfera de coordinación vecina). Los saltos a distancias grandes en las redes compactas son poco probables ^[7].

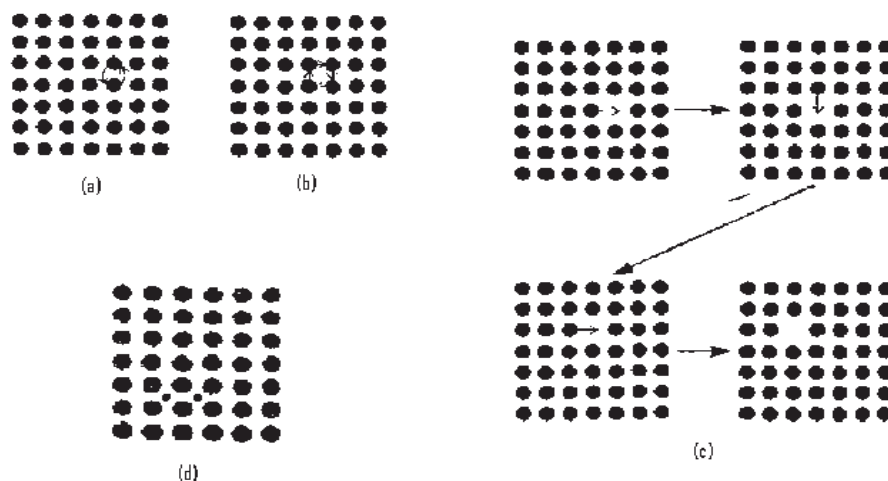


Fig. 2.1 Representación esquemática de los mecanismos de difusión: a) dos átomos moviéndose simultáneamente para intercambiar posiciones; b) cuatro átomos se mueven simultáneamente para ocupar una nueva posición; c) difusión por movimiento de vacancias; d) difusión intersticial ^[8].

Cuando la difusión se presenta en un metal puro es llamada auto difusión y en el caso de aleaciones se le llama difusión química, ésta se puede presentar cuando dos metales entran en

contacto y los átomos migran a través de la interfase (figura 2.2). Cuando el proceso ocurre de esta forma un metal es soluble en otro.

Cuando una cantidad suficiente de un metal difunde dentro del otro para alcanzar una concentración correspondiente al límite de solubilidad, ocurre la precipitación de una segunda fase [4], la velocidad relativa a la cuál ocurre la precipitación con diferentes solutos depende de sus respectivas velocidades de difusión, de las solubilidades relativas y el porcentaje de los aleantes.

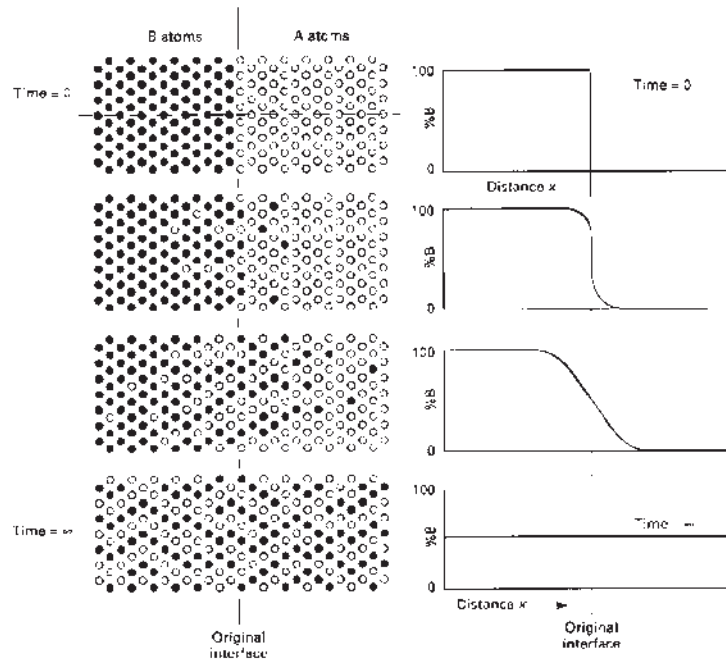


Fig. 2.2 Representación de la difusión química de dos metales diferentes [8].

La termodinámica establece relaciones matemáticas que involucran la concentración de las especies difundiéndose con la distancia. Tal es el caso de la primera ley de difusión de Fick, o el flujo de difusión en una dirección:

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

J, es el flujo de difusión en una dirección (átomos/(seg*cm²))

C, es la concentración (átomos/cm³).

X, es la distancia (cm).

D, es una constante a una temperatura dada, llamada coeficiente de difusión (cm²/seg).

El flujo difusivo es definido como el número de átomos de las especies difundiéndose, el cuál pasa a través de un plano de área unitaria [8].

2.2 Relación del coeficiente de difusión con la temperatura.

La difusión es un proceso térmicamente activado, es decir, que exige gastos energéticos. A temperaturas finitas los átomos en la red no son estáticos y tienden a vibrar en tres direcciones alrededor de su posición normal. Estas pequeñas oscilaciones que mantienen al átomo en su posición de equilibrio no lo conllevan a la difusión; la difusión ocurre cuando la energía de activación aumenta lo suficiente para cruzar la barrera de potencial y esto trae como consecuencia el salto del átomo (difusión) [9].

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura es de forma exponencial, es decir la velocidad de difusión puede incrementar grandemente con un aumento de la temperatura [10]. Teóricamente, dicha dependencia está dada por:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde:

D₀, es la constante de difusión y depende del metal o aleación (cm²/seg).

T, es la temperatura absoluta (°K).

R, es la constante de los gases ideales (1.987 cal/(mol °K)).

Q, es la energía de activación para el proceso difusivo y refleja la energía requerida para mover un átomo sobre una barrera desde un sitio de la red a otro (cal/mol).

2.3 La difusión y los defectos de la estructura.

La difusión es también una propiedad sensible a la estructura, lo cual significa que la velocidad de desplazamiento de átomos en el cristal depende de la estructura en cuestión. Las vacancias desempeñan un papel principal en los procesos de difusión que se producen en el cristal,

las dislocaciones y las fronteras intergranulares también aceleran el proceso, estos defectos estructurales causan vías aceleradas de difusión ^[11].

Cuando la concentración de vacancias es igual a la del equilibrio termodinámico, la energía libre de Gibbs (Ecuación 2.3) del cristal es mínima, lo cuál resulta de un balance entre la energía requerida para formar la vacancia, ΔH y la entropía ΔS creada por su presencia, es decir, que cuando aumenta la concentración de vacancias en desequilibrio se requiere mucho menos energía para que un átomo cambie de posición ya que la energía libre de Gibbs aumenta ^[5,11].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde:

ΔG , es la energía libre de Gibbs (cal/mol).

T , es la temperatura absoluta (°K).

ΔH , es el incremento de entalpía (cal/mol).

ΔS , es el incremento de entropía (cal/(mol °K)).

La concentración de vacancias en desequilibrio surge cuando en el cristal las condiciones externas cambian con mucha rapidez y el sistema no tiene tiempo para llegar al estado de equilibrio, tal es el caso del temple ^[11].

Las dislocaciones y las fronteras intergranulares también son defectos en desequilibrio, acelerándose la difusión ^[11]. Las dislocaciones para los átomos desempeñan el papel de arterias de movimiento acelerado; el coeficiente de autodifusión a lo largo de las dislocaciones es de varios órdenes mayor que en la red cristalina. Con respecto a las fronteras intergranulares, se sabe que cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es la velocidad de difusión medida ^[11].

2.4 Efecto de los elementos de aleación en el aluminio.

La mayoría de los elementos metálicos pueden ser aleados con el aluminio, pero solo unos pocos son importantes como principales ingredientes en aleaciones comerciales. Sin embargo, un

número apreciable de otros elementos sirven como aleantes suplementarios para mejorar las características y propiedades de la aleación ^[12].

Para mejorar las propiedades de forja y colada, así como para mejorar las propiedades de resistencia del aluminio, se le agregan elementos de aleación. Los elementos que presentan una solubilidad mayor al 1% en el aluminio son los siguientes: Ag, Cu, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Si y Zn; de los cuáles la Ag, Ge y Ga son muy costosos y no se utilizan comercialmente como elementos principales de aleación. Los principales elementos de aleación usados comercialmente son el Cu, Mn, Mg, Si, Zn. En la tabla 2.1 se muestran algunas características de estos elementos así como su solubilidad en el aluminio ^[12].

Tabla 2.1 Elementos con solubilidad sólida mayor al 1% en el aluminio ^[12].

Elemento	Solubilidad Líquida % Peso	Solubilidad Sólida % Peso	Temperatura Reacción Eutéctica °C
Cu	33.15	5.67	550
Mg	35	14.9	450
Mn	1.95	1.82	660
Si	12.6	1.65	580
Zn	95	82.8	380

Las propiedades físicas como densidad, temperatura de fusión, coeficiente de expansión térmica, conductividad térmica y eléctrica; se ven alteradas por la adición de elementos de aleación. Las propiedades electroquímicas y de resistencia a la corrosión son fuertemente afectadas por los elementos de aleación presentes en solución sólida o en fases adicionales, o en ambos casos. En muchos ambientes la resistencia a la corrosión de aluminio puro incrementa en la medida que aumenta su pureza ^[13].

2.4.1 Elementos que contribuyen en la precipitación.

Las aleaciones de aluminio tratables térmicamente contienen elementos que disminuyen la solubilidad sólida con la disminución de la temperatura y en concentraciones que exceden el

equilibrio de la solubilidad sólida a temperatura ambiente y moderadamente a altas temperaturas, es decir que los elementos de aleación pueden ser disueltos a altas temperaturas (tratamiento térmico de solución) y precipitar a bajas temperaturas (tratamiento térmico de precipitación), para producir un incremento importante en su resistencia. Los elementos más importantes de este grupo son el Cu, Li, Mg y Zn ^[14].

2.5 Aleaciones tratables térmicamente.

Existen aleaciones que pueden ser sometidas a tratamientos térmicos y otras que no ofrecen respuesta a dichos tratamientos. La diferencia fundamental entre ambas es que en las aleaciones endurecibles por tratamiento térmico es posible la precipitación de segundas fases en la estructura debido a los elementos de aleación cuya solubilidad disminuye con la temperatura ^[15] como se muestra en la figura 2.3. En las aleaciones no tratables o no endurecibles térmicamente no existe una o varias segundas fases que modifiquen de manera sustancial las propiedades, de esta forma las aleaciones solo se trabajan “en frío”.

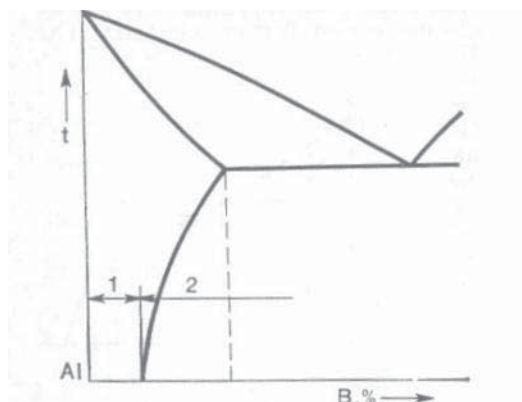


Fig. 2.3 Aleaciones de aluminio: 1) no endurecibles por tratamiento térmico y 2) tratables térmicamente ^[16].

2.6 Microestructura de las aleaciones de aluminio.

El análisis de la microestructura es una de las principales formas de evaluar las aleaciones y productos de aluminio para determinar los efectos de fabricación y tratamientos térmicos,

evaluar el efecto de nuevos procedimientos y analizar las causas de las fallas. Los cambios de microestructura ocurren simultáneamente con: la solidificación, homogenización, precalentamiento, recocido, tratamiento térmico de solución o precipitación. Dicho análisis puede comenzar desde un nivel de visión normal y proceder a más altas magnificaciones de acuerdo a la interpretación a más detalle. La información más relevante que nos proporciona la microestructura es: partículas precipitadas, partículas dispersoides, partículas constituyentes, zonas libres de precipitación, así como la morfología de grano ^[17].

Partículas precipitadas. La naturaleza y cantidad de las fases endurecedoras dependen de las propiedades y porcentaje de los elementos de aleación así como de las condiciones del tiempo y temperatura del tratamiento de precipitación, un cambio en estas condiciones da una variedad de los precipitados y contenido de fases diferentes. Estas partículas tienen tamaños que solo pueden ser observados mediante microscopía de alta resolución.

Partículas dispersoides. En aleaciones comerciales de aluminio de alta resistencia endurecidas por precipitación, existe una segunda categoría de partículas. Normalmente son compuestos intermetálicos de los metales de transición tales como Mn, Cr o Zr. Los cuales son aleantes en cantidades pequeñas. Estos intermetálicos controlan efectivamente la estructura de grano para prevenir la recrystalización y/o crecimiento. Su distribución en la matriz, la cual es con frecuencia inhomogénea, no puede ser influenciada por el tratamiento térmico. Estas partículas contribuyen de manera muy reducida al endurecimiento de la aleación y tienen dimensiones entre 0.1 y 0.5 μm .

Partículas constituyentes. En las aleaciones de aluminio de alta resistencia siempre se encuentran grandes partículas, llamadas constituyentes. Estas partículas se forman por descomposición eutéctica durante la solidificación. Durante el subsecuente tratamiento de las aleaciones las partículas grandes se fracturan y reducen su tamaño, alcanzando dimensiones del orden de 1-10 μm y se alinean en la dirección de trabajado. Las grandes partículas constituyentes tienen un efecto dañino en la tenacidad a la fractura; por lo tanto es importante minimizar el tamaño y el número de estas partículas, lo cual se logra con la reducción en los contenidos de Fe y Si.

Zonas libres de precipitación (ZLP). Las zonas libres de precipitación se presentan en los límites de grano, ya que estos son un sumidero para las vacancias mucho más que los átomos de soluto: Durante el tratamiento de precipitación, las áreas adyacentes a los límites de grano no presentan vacancias y átomos de soluto, en estas condiciones la nucleación no puede ocurrir y mucho menos el crecimiento de precipitados. Todas las aleaciones de aluminio endurecibles por precipitación exhiben ZLP a lo largo de los límites de grano; la formación de estas zonas es acompañada por nucleación y crecimiento de partículas relativamente grandes de las fases de equilibrio para los límites de grano.

La mayor parte de las ZLP tienen un efecto dañino en las propiedades de las aleaciones de aluminio, ya que son más blandas que la matriz que las rodea, puesto que están libres de precipitados. Esta condición puede ocasionar fallas prematuras bajo cargas aplicadas de tensión. Las fases precipitadas en los límites de grano, se cree incrementan la susceptibilidad a la corrosión bajo esfuerzo. Para minimizar las ZLP se emplean frecuentemente tratamientos térmicos y procedimientos de procesamiento adecuados.

Morfología del grano. Durante la deformación en caliente, ya sea rolado, forja o extrusión de los lingotes recocidos, los granos son siempre alargados en la dirección de deformación. La recrystalización ocurre en menor grado por la presencia de Mn, Cr o Zr ya que producen dispersoides. La estructura granular alargada permanece aún después de los procesos de deformación en frío. Para la condición del tratamiento térmico de solución de productos rolados altamente deformados y muy planos, la forma típica de los granos es de “pancake”. Esta estructura permite una direccionalidad en las propiedades ^[17,18].

2.7 Clasificación de las aleaciones de aluminio.

Las aleaciones de aluminio se dividen en dos grandes grupos: uno, “aleaciones forjadas”, son las que se emplean deformadas plásticamente (prensadas, laminadas, etc.) y otro, “aleaciones

fundidas”, las que se usan en forma de piezas coladas, lo cual está determinado por la norma **H35.1** de la **ANSI** (American National Standards Institute).

2.7.1 Aleaciones de aluminio forjadas.

Las aleaciones de aluminio en formas usuales para forja (prensadas, laminadas, extrudidas) son clasificadas de acuerdo con los elementos aleantes principales que contenga la aleación, como se observa en la tabla 2.2. Para identificar las aleaciones de aluminio forjadas se utiliza una designación de cuatro dígitos, donde el primer dígito identifica el grupo o serie de acuerdo al elemento en mayor proporción (con excepción de la serie 6XXX, donde el Mg y el Si son ambos predominantes); el segundo dígito indica una modificación a la aleación, siendo el “0” (cero) para la aleación original. Los últimos dos dígitos identifican una aleación particular del grupo.

Tabla 2.2 Sistema de designación aleaciones de aluminio forjado ^[19].

<i>Aluminio ≥ 99.00 %</i>	1XXX
Elemento aleante en mayor porcentaje:	
<i>Cobre</i>	2XXX
<i>Manganeso</i>	3XXX
<i>Silicio</i>	4XXX
<i>Magnesio</i>	5XXX
<i>Magnesio y Silicio</i>	6XXX
<i>Zinc</i>	7XXX
<i>Otros elementos</i>	8XXX
<i>Sin usar</i>	9XX.X

Las aleaciones de aluminio para forja pueden ser divididas en dos grupos:

- Aleaciones no tratables térmicamente.
- Aleaciones tratables térmicamente.

Las aleaciones de aluminio no tratables térmicamente no pueden ser endurecidas por precipitación y solamente pueden ser trabajadas en frío (Ej. Laminado) para aumentar su

resistencia. Por su parte, las aleaciones de aluminio tratables térmicamente pueden ser endurecidas por precipitación mediante tratamientos térmicos.

Conviene señalar que dentro de las aleaciones para forja, los grupos principales de las no tratables térmicamente son: 1XXX, 3XXX y 5XXX, mientras que dentro de las tratables térmicamente los grupos principales son: 2XXX, 6XXX y 7XXX. En esta última división, se encuentran las aleaciones de aluminio con mayores resistencias mecánicas, los grupos 2XXX y 7XXX (Ej. la aleación 2024, conocida como “Duraluminio”).

2.7.2 Aleaciones de aluminio fundido.

Un sistema numérico de tres dígitos y un punto decimal (Tabla 2.3) se utiliza para identificar las aleaciones de aluminio fundido o en lingote.

Tabla 2.3 Sistema de designación de aleaciones de aluminio fundido ^[19].

<i>Aluminio ≥ 99.00 %</i>	1XX.X
Elemento aleante en mayor porcentaje:	
<i>Cobre</i>	2XX.X
<i>Silicio, más Cu y/o Mg</i>	3XX.X
<i>Silicio</i>	4XX.X
<i>Magnesio</i>	5XX.X
<i>Zinc</i>	7XX.X
<i>Estaño</i>	8XX.X
<i>Otros elementos</i>	9XX.X
<i>Sin usar</i>	6XX.X

El primer dígito determina el elemento aleante en mayor proporción, los 2 dígitos siguientes identifican una aleación específica; en la serie 1XX determinan el grado de pureza. El último dígito, separado de los otros por el punto decimal indica si la aleación es una pieza fundida como producto final (Ej. 380.0), o un lingote para proceso ulterior, teniendo como diferencia los contenidos de impurezas en cada uno de ellos. ^[19]

En las aleaciones binarias Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, y Al-Zn, el efecto que produce el tratamiento térmico es mucho menor que en las ternarias y más complejas, por lo que se emplean preferentemente las aleaciones complejas de aluminio, y no las binarias ^[20].

2.8 Tratamientos térmicos de las aleaciones de aluminio.

Un tratamiento térmico puede definirse como una combinación de operaciones de calentamiento y/o enfriamiento durante tiempos determinados, aplicadas a un metal o aleación en estado sólido en una forma tal que producirá propiedades deseadas ^[21], incremento en las propiedades que se deben a los cambios en la microestructura durante este proceso.

Tabla 2.4 Nomenclatura de los tratamientos térmicos del aluminio. Símbolos y sufijos adicionales ^[22].

LA LETRA DEL SUFIJO F, O, H, T, W ES LA CONDICION DE TRATAMIENTO BASICO	EL PRIMER DIGITO DEL SUFIJO INDICA EL TRATAMIENTO SECUNDARIO USADO PARA MODIFICAR LAS PROPIEDADES
F Consecuencia de la fabricación	
O Recocido, solo para productos forjados	
H Endurecido por deformación en frío	1.- Solamente trabajado en frío 2.- Trabajado en frío parcialmente recocido. 3.- Trabajado en frío y recocido total
W Tratamiento de solución y precipitación a temperatura ambiente.	
T Tratable térmicamente de forma estable	1.- T.T. de solución parcial y precipitación natural a condición estable. 2- Producto recocido, solo para productos de fundición. 3- T.T. de solución y posteriormente trabajado en frío. 4.- T.T. de solución y posteriormente envejecimiento natural a condición estable. 5.- solamente envejecimiento artificial. 6- Tratamiento de solución y envejecimiento artificial. 7.- T.T de solución y estabilización. 8.- T.T. de solución, trabajado en frío y envejecimiento artificial. 9.- T.T. de solución, precipitación artificial y trabajado en frío.

Según la norma ANSI-H35.1, podemos establecer un sistema para designar los diferentes tratamientos aplicados a las aleaciones de aluminio, para todos los productos y formas (excepto los

lingotes) como se muestra en la tabla 2.4. El sistema se basa en la secuencia de los tratamientos térmicos o mecánicos, o de ambos. La designación básica consiste en una de las siguientes letras:

2.8.1 Tratamiento térmico T6.

El requerimiento básico para que una aleación pueda ser endurecida mediante mecanismos de precipitación es que exista una disminución de la solubilidad sólida del elemento soluto al disminuir la temperatura ^[23]. En la figura 2.4, se esquematiza un diagrama de fases que cumple con esta condición, y por ello tiene potencial para la precipitación.

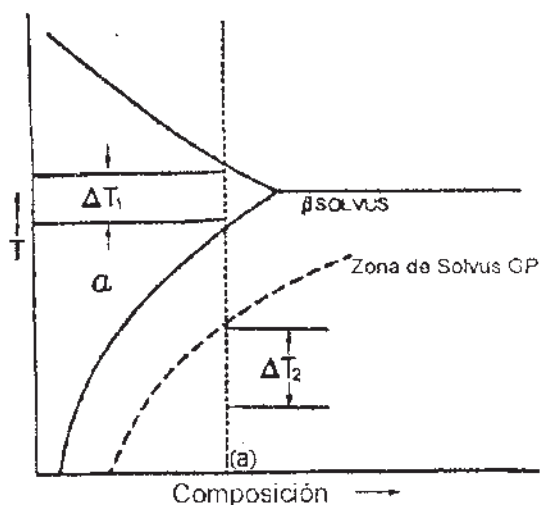


Fig. 2.4 Diagrama de fase de un sistema hipoeutéctico A-B mostrando la línea de solvus β y la zona de solvus GP. Para la composición (a), el rango de temperatura para el tratamiento térmico de solución es ΔT_1 , el rango de temperaturas para el tratamiento de precipitación es ΔT_2 ^[24].

El tratamiento térmico T6 consiste en tres etapas, las cuales son:

1. Tratamiento de solución. Consiste en calentar la aleación por arriba de la línea solvus hasta la región monofásica (α).
2. Temple. Es el enfriamiento rápido para obtener una Solución Sólida Sobresaturada (S. S. S.) a temperatura ambiente, la fuerza impulsora para la precipitación aumenta con el grado de saturación.
3. Envejecimiento. Este tratamiento se aplica para obtener la precipitación de una segunda fase finamente dispersa. Cuando es realizado a temperatura ambiente es llamada

envejecimiento natural (condición T4). A elevadas temperaturas es llamado envejecimiento artificial (condición T6).

En la figura 2.5 se presentan gráficamente los tres pasos realizados para el tratamiento de precipitación.

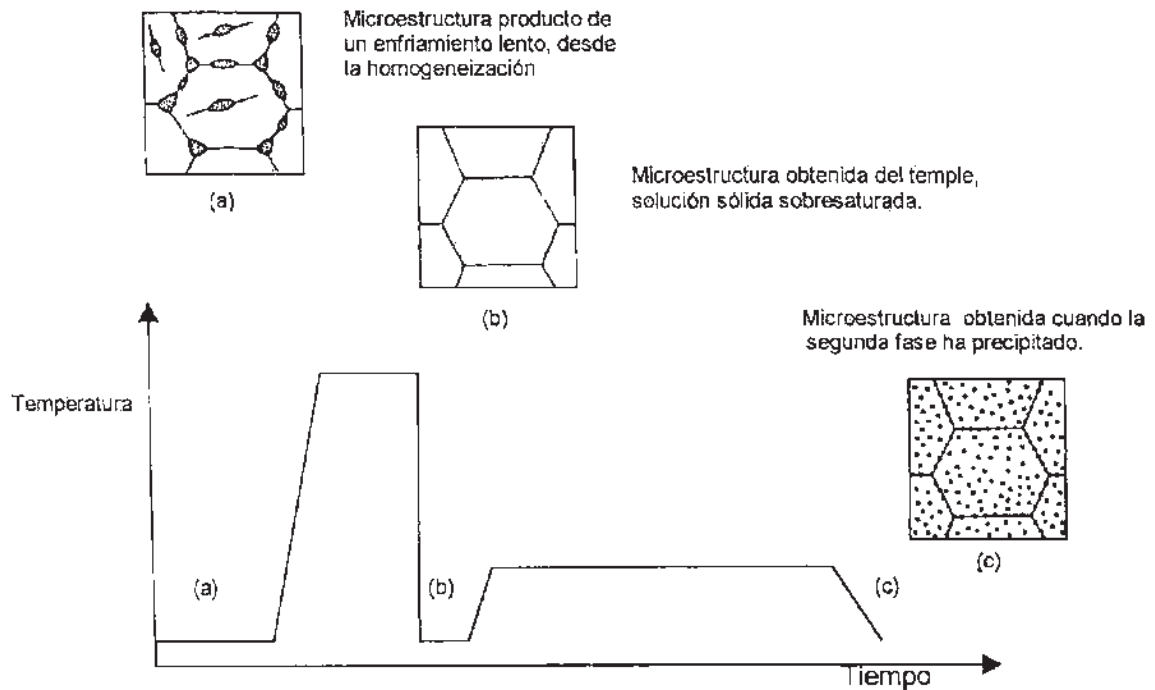


Fig. 2.5 Ciclo térmico esquemático de envejecido y estructuras que se obtienen en cada etapa.

2.8.1.1 Tratamiento térmico de solución.

El propósito de este tratamiento es lograr la solución sólida de los solutos endurecedores tales como cobre, magnesio, silicio o zinc en solución en la matriz de aluminio.

La temperatura del tratamiento es determinada por los límites de solubilidad de la aleación y permite variaciones. Para algunas aleaciones la temperatura a la cual es soluble la máxima cantidad de soluto corresponde a la temperatura eutéctica, pero ésta puede ser menor para evitar

consecuencias de sobrecalentamiento y fusión parcial de algunos componentes ^[25]. En la figura 2.6 se observan los rangos de temperatura utilizados para aleaciones Al-Cu.

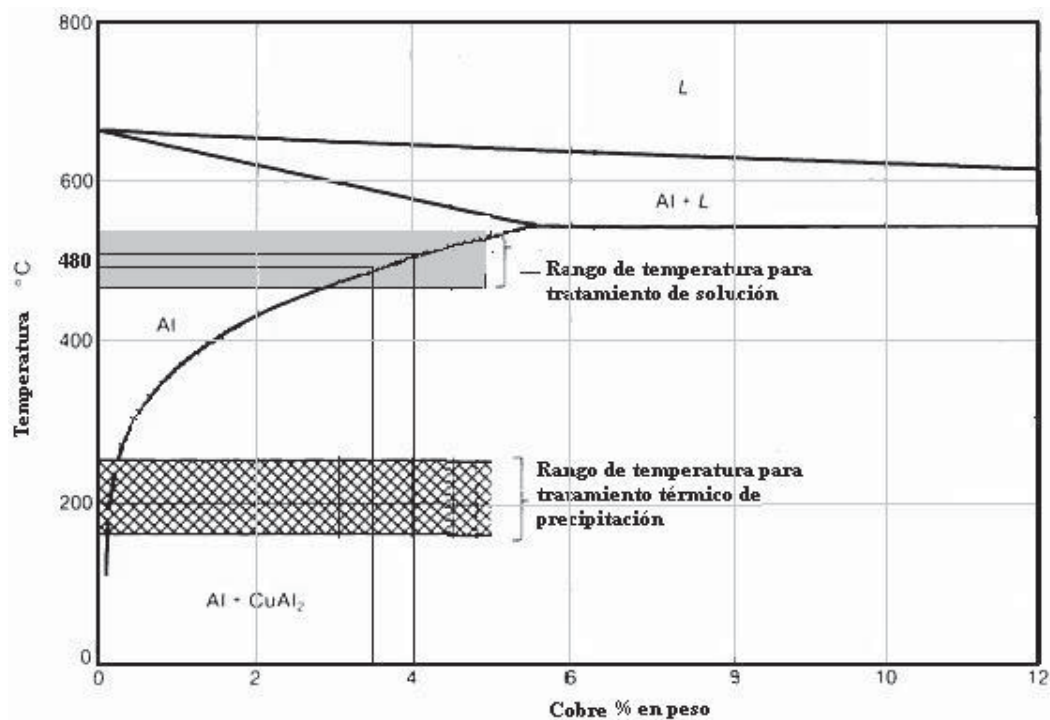


Fig. 2.6 Diagrama Al-Cu donde se observan los rangos de temperaturas utilizados para los tratamientos térmicos de solución y precipitación ^[26].

El tiempo de permanencia depende de factores tales como tipo de producto, composición, procedimiento de fabricación usado y tamaño. También es de gran importancia la microestructura que se tiene antes del tratamiento de solución. Todos estos factores se deben tener en cuenta para alcanzar un grado satisfactorio de solución, y de esta forma disolver los precipitados o fases constituyentes para lograr una buena homogeneización.

El sobrecalentamiento se presenta cuando se excede la temperatura inicial de fusión de eutécticos y esto disminuye las propiedades de resistencia a la tensión, ductilidad y tenacidad a la fractura. La manifestación de este fenómeno se observa por la formación de porosidades y ampollas. Cuando estos defectos se presentan, los materiales no son aceptados por especificación. La temperatura máxima puede ser restringida para evitar la fusión parcial; el límite inferior

permitido puede ser la temperatura a la cual ocurre la solución completa, es decir, ligeramente superior a la línea de solvus en el diagrama de equilibrio.

Para sistemas de aleaciones ternarias o cuaternarias. La temperatura se modifica de acuerdo al efecto de los nuevos elementos en la solución sólida y/o en los puntos de fusión de eutécticos de los sistemas binarios, sin embargo algunos constituyentes de la aleación pueden formar eutécticos complejos que se forman por debajo de la temperatura de equilibrio del eutéctico. Cuando existe una falta de calentamiento en las piezas, la solución es incompleta y la resistencia será menor a la esperada una vez aplicado

El medio usual de calentamiento son hornos de aire circulante, pero los baños de sales fundidas o camas fluidizadas presentan ventajas como un calentamiento más rápido y uniforme.

[26,27]

2.8.1.2 Temple.

El objetivo del temple es preservar a temperatura ambiente la Solución Sólida Sobresaturada (S. S. S.) formada a la temperatura del tratamiento térmico de solución y mediante un enfriamiento rápido. Este tratamiento se aplica para mantener un número máximo de vacancias y promover la difusión a bajas temperaturas, requeridas para la formación de las zonas de Guinier Preston (GP). Los átomos de soluto que precipitan ya sean en los límites de grano, dispersoides u otras partículas, como también las vacancias que migran rápidamente a regiones desordenadas, son pérdidas irreparables para propósitos prácticos y dejan de contribuir al subsecuente endurecimiento. Para evitar este tipo de precipitación, que es perjudicial a las propiedades mecánicas y a la resistencia a la corrosión, la solución formada durante el tratamiento térmico de solución, debe ser templada lo suficientemente rápido y sin interrupción para producir una S. S. S. a temperatura ambiente que es la condición óptima para el endurecimiento por precipitación.

Si se desea evitar precipitación durante el temple, deben cumplirse dos requerimientos:

1. El tiempo requerido para transferir la pieza desde el horno hasta el medio de temple debe ser lo suficientemente corto para impedir un lento pre-enfriamiento dentro del rango de temperaturas donde toma lugar muy rápido la precipitación. Para la aleación 380, así como para la mayoría de las aleaciones de aluminio, este rango es determinado entre los 290 y 400 °C.
2. El segundo requerimiento es que el volumen de la pieza sea pequeño y que la capacidad de absorción de calor del medio de temple sea grande. ^[26,27]

2.8.1.3 Envejecido.

Cuando a un metal se le añade un soluto, aumenta su resistencia. Cuando la aleación así obtenida es sometida a ciertas condiciones de temperatura, los solutos presentes en la matriz se empiezan a agrupar ^[28]. Con el transcurso del tiempo otros átomos aumentan el tamaño de estas agrupaciones y se forma una partícula discreta que es el precipitado

Después del tratamiento de solución y temple, el endurecimiento se alcanza a temperatura ambiente (envejecimiento natural) o aumentando la temperatura (envejecimiento artificial). En algunas aleaciones ocurre suficiente precipitación en pocos días a temperatura ambiente, para permitir productos estables con propiedades adecuadas para aplicaciones en las que se requieren niveles medios de resistencia, a estas aleaciones en ocasiones se les aplica el envejecimiento artificial para incrementar su resistencia y dureza, ya sea en productos forjados o fundidos. Otras aleaciones con bajas reacciones de precipitación a temperatura ambiente son siempre tratadas térmicamente antes de ser usadas ^[29, 30].

Envejecimiento natural. Las aleaciones de aluminio con mayor contenido de aleantes son las que más respuesta presentan a la precipitación después del tratamiento de solución y temple. Para algunas de estas aleaciones y particularmente las de la serie 2xxx, el endurecimiento por precipitación que resulta después del envejecimiento natural, produce tratamientos útiles solo para las condiciones T3 y T4 (ver tabla 2.4), los cuales se caracterizan por altas resistencias a la tensión, a la cadencia, alta tenacidad a la fractura y resistencia a la fatiga. Para las aleaciones que son

usadas en estas condiciones, la relativa alta super-saturación de átomos y vacancias retenidas por un temple rápido, causan una rápida formación de zonas GP y un incremento rápido en la resistencia, alcanzando su valor máximo en cuatro o cinco días. En contraste, para una condición relativamente estable alcanzada en pocos días para las aleaciones 2xxx que son usadas en los tratamientos T3 y T4, las aleaciones 6xxx y mucho más las de la serie 7xxx, son consideradas menos estables a temperatura ambiente y continúan exhibiendo cambios significativos en sus propiedades mecánicas por muchos años, debido a esta inestabilidad son raramente usadas en la condición W.

Las características de envejecimiento varían de aleación en aleación con respecto al tiempo para el cambio inicial de propiedades y la velocidad de cambio en las propiedades, los efectos del envejecimiento siempre son menores por la reducción de la temperatura de envejecimiento. Para algunas aleaciones el envejecimiento puede ser suprimido o retrasado por varios días manteniendo la aleación a temperaturas menores a 0 °C, esta es una práctica usual para completar el formato y resistencia del producto antes de que ocurran cambios apreciables en las propiedades mecánicas por el envejecimiento ^[29,30].

Envejecimiento artificial. El objetivo de este tratamiento es seleccionar el ciclo que produce el tamaño óptimo del precipitado y su patrón de distribución. La elección del ciclo térmico para este tratamiento, debe basarse en un análisis de compromiso, puesto que las propiedades obtenidas dependen del ciclo realizado: así, es necesario determinar inicialmente qué propiedad es la que se desea optimizar o mejorar. Lo importante es emplear un ciclo tiempo-temperatura del tratamiento térmico de precipitación, se deben tomar en cuenta consideraciones especiales, ya que el uso de tiempos largos y altas temperaturas, produce el crecimiento de partículas precipitadas (es decir pocas partículas y grandes distancias entre ellas).

Las diferencias en tipo, fracción de volumen, tamaño y distribución de las partículas precipitadas gobiernan las propiedades de la aleación y éstas son afectadas por el estado inicial de la estructura. La estructura final puede variar para productos de forja, desde no-recristalizadas hasta recristalizadas y puede exhibir solo modestos esfuerzos desde el temple o esfuerzos

adicionales de la deformación en frío después del tratamiento térmico de precipitación, afectando la estructura final lo cual se refleja en las propiedades mecánicas.

Durante el envejecido, las propiedades mecánicas cambian continuamente con el tiempo y con la temperatura. Los tratamientos para producir una combinación de propiedades requieren de una o más combinaciones específicas de tiempo-temperatura. Empleando altas temperaturas puede reducirse el tiempo de tratamiento; pero si la temperatura es muy alta, se reduce la probabilidad de obtener las propiedades requeridas.

El sobre-envejecimiento se caracteriza por una disminución en la resistencia a la tensión y a la cedencia, mientras que la ductilidad no se recupera en proporción a la reducción de resistencia, por lo que las combinaciones de las propiedades desarrolladas por el sobre-envejecimiento se consideran inferiores a las que prevalecen en la condición T6 ó condiciones de inicio de envejecimiento. Otros factores favorecen el uso del tratamiento de sobre-envejecido, ya que para ciertas aplicaciones, los factores de resistencia son tomados como criterio para la selección de los tratamientos para obtener alta resistencia a la corrosión bajo esfuerzo, la cual se mejora marcadamente con el sobre-envejecimiento para algunas aleaciones o por una mayor estabilidad dimensional para servicio a temperatura elevada que es dado por el sobre-envejecimiento ^[29,30].

2.8.2 Naturaleza de los precipitados.

2.8.2.1 Secuencia de precipitación.

Investigación intensiva ^[30] durante varias décadas han resultado en una acumulación progresiva de conocimiento sobre los cambios atómicos y de la estructura cristalográfica que ocurren en soluciones sólidas sobresaturadas durante la precipitación y los mecanismos a través de los cuales las estructuras se forman y alteran las propiedades de las aleaciones. En muchos sistemas de endurecimiento por precipitación, existe una compleja secuencia de cambios dependientes del tiempo y temperatura.

Las temperaturas y tiempos de envejecido varían notablemente para los diferentes sistemas de aleación. No obstante la secuencia en la que ocurre la descomposición de la solución sólida sobresaturada es la misma para todos los sistemas ^[31]:

S. S. S. $\longrightarrow$ agrupaciones $\longrightarrow$ estructura de transición $\longrightarrow$ estructura final

La energía libre de Gibbs (G) necesaria para llegar directamente a la estructura final es mucho mayor que la necesaria para obtener las estructuras intermedias. Esto explica por qué se forman fases intermedias metaestables, no ocurriendo la transformación directa a la fase estable, pues es mucho menor el ΔG para cambios entre fase metaestables, que entre la matriz y la fase estable ^[31].

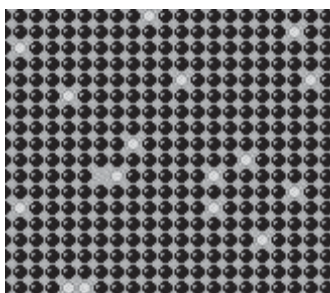
Durante el envejecimiento, una S. S. S. tenderá a transformarse en una estructura de equilibrio. Sin embargo, antes de que se obtenga el equilibrio, un número de etapas intermedias se presentan. A relativas temperaturas bajas y durante los periodos iniciales de endurecimiento por envejecido a más elevadas temperaturas, el principal cambio es una redistribución de átomos de soluto de la solución sólida para formar clusters o zonas de Guinier Preston (GP), que son enriquecidas considerablemente con átomos de soluto. Esta segregación local de solutos produce una distorsión en los planos de la red, extendiéndose a través de varias capas de átomos en la matriz. Con un incremento en el número de estas zonas, se incrementa la distorsión y periodicidad de la red. El efecto de reforzamiento de las zonas GP resulta de la interferencia adicional con el movimiento de dislocaciones cuando ellas cortan las zonas GP. Esto puede ser debido al endurecimiento químico (la producción de una nueva partícula en la matriz) y el incremento en esfuerzo requerido para mover una dislocación a través de una región distorsionada por esfuerzos coherentes. La resistencia se incrementa progresivamente con el envejecimiento natural, el cual ha sido atribuido a un incremento en el tamaño de las zonas GP en algunos sistemas y en otros, en un incremento en número de estas zonas ^[32].

En la mayoría de los sistemas, cuando la temperatura o tiempo se incrementa, las zonas son convertidas o reemplazadas por partículas que tienen una estructura cristalina distinta a la solución sólida y también diferente a la estructura en fase de equilibrio. Estas partículas son referidas como

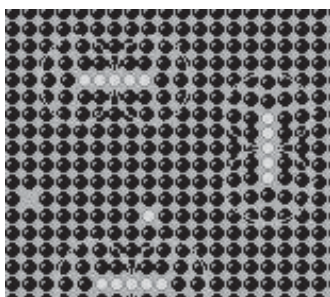
partículas de transición o intermedias. En la mayoría de las aleaciones, éstas tienen orientación cristalográfica específica relacionada con la solución sólida, de tal forma que las dos fases quedan en coherencia en ciertos planos por la adaptación de la matriz a través de esfuerzo elástico. Los efectos de reforzamiento de estas estructuras de transición semicoherentes están relacionados con la inmovilidad de las dislocaciones debido a la presencia de partículas precipitadas. La resistencia continúa conforme se incrementa el tamaño de estos precipitados.

Un mayor progreso en la reacción de precipitación produce crecimiento en las partículas de transición, con un incremento en esfuerzos de coherencia, hasta que la resistencia de la unión interfacial es excedida y la coherencia desaparece. Esto frecuentemente coincide con un cambio en la estructura del precipitado, de transición a la fase de equilibrio. Con la pérdida del esfuerzo coherente, los efectos de reforzamiento son provocados por el esfuerzo requerido para provocar anillos de dislocaciones alrededor, más que cortar los precipitados. La resistencia decrece progresivamente con el crecimiento de las partículas en fase de equilibrio y el incremento en el espacio entre partículas^[32].

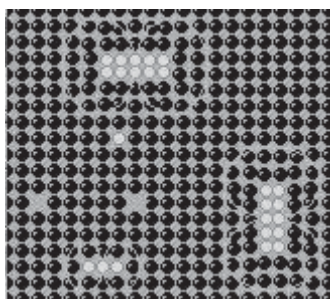
La figura 2.7 presenta la secuencia de precipitación:



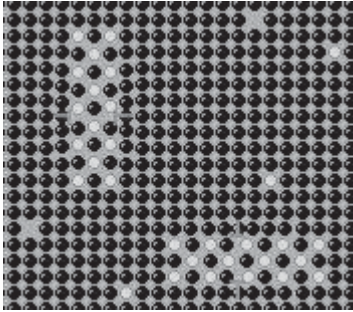
a) Partiendo de una S. S. S. siendo formada por el temple del tratamiento térmico de solución. Nótese también la presencia de vacancias las cuales han sido también “congeladas” durante el temple.



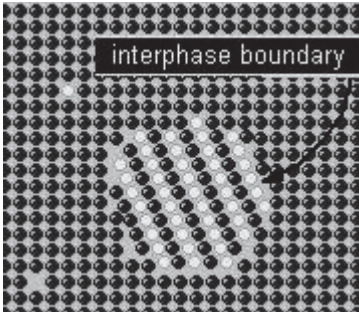
b) La difusión, durante el envejecimiento resulta en concentraciones localizadas de átomos de soluto en planos específicos de la red cristalina, formando zonas GP. En algunos sistemas estas zonas tienen forma de discos, sin embargo también pueden formar esferas.



c) Las zonas GP pueden entonces proveer sitios de nucleación para una fase intermedia coherente. Los átomos alrededor de esta fase pueden distorsionarse aún más para acomodar la nueva fase, formando un esfuerzo coherente.



d) Debido a que los precipitados se vuelven más grandes, una parte del esfuerzo coherente puede ser liberado por la formación de dislocaciones en la interfase. Tales precipitados son descritos como semicoherentes.



e) Después de un envejecimiento suficiente, la fase de equilibrio es finalmente formada, la cual es, por lo general, incoherente con la matriz. El esfuerzo coherente es entonces eliminado. Sin embargo, hay una nueva interfase entre la matriz y el precipitado.

Fig. 2.7 Secuencia de precipitación ^[33].

La secuencia de precipitación cambia de acuerdo a la aleación. Por ejemplo, para las aleaciones Al-Cu la fase estable es la θ (CuAl_2) ^[34], la cual es precedida por θ' y θ'' ^[35]. En la Figura 2.8 se observa el diagrama de fases Al-Cu donde se aprecian las condiciones de temperatura y composición necesarias para la formación de las fases antes mencionadas.

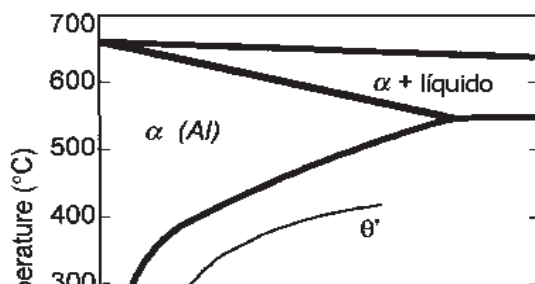


Fig. 2.8 Sección del diagrama de fases Al-Cu donde se observa la zona de temperatura y porcentaje en peso de Cu para la precipitación de las diferentes fases ^[36].

Para aleaciones Al-Si-Cu-Mg, más complicadas que las binarias, se han observado gran cantidad de precipitados^[37], entre los cuales están β' (Mg_2Si); θ' (CuAl_2); zonas GP y precipitados de Si. La familia de aleaciones Al-Mg-Si-Cu en composiciones comerciales resulta en propiedades y aplicaciones variadas. Esta familia de aleaciones presenta los mismos elementos de aleación que las aleaciones cuaternarias objeto de estudio en el presente trabajo. Una característica en estas aleaciones es la aparición de una fase cuaternaria, la cual ha sido designada como fase **Q** cuya composición es $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$. La presencia de esta fase y de otras posiblemente formadas para estas aleaciones cuaternarias son presentadas esquemáticamente en el diagrama de fases de la figura 2.9. Como puede observarse, las fases formadas van a depender del contenido de Mg, Si y Cu, lo cual es representado mediante tetraedros. En cada uno de estos tetraedros existen cuatro fases de equilibrio, estando siempre presentes las fases Al y Q. Se puede apreciar que también pueden existir: θ , Mg_2Si y Si ^[38].

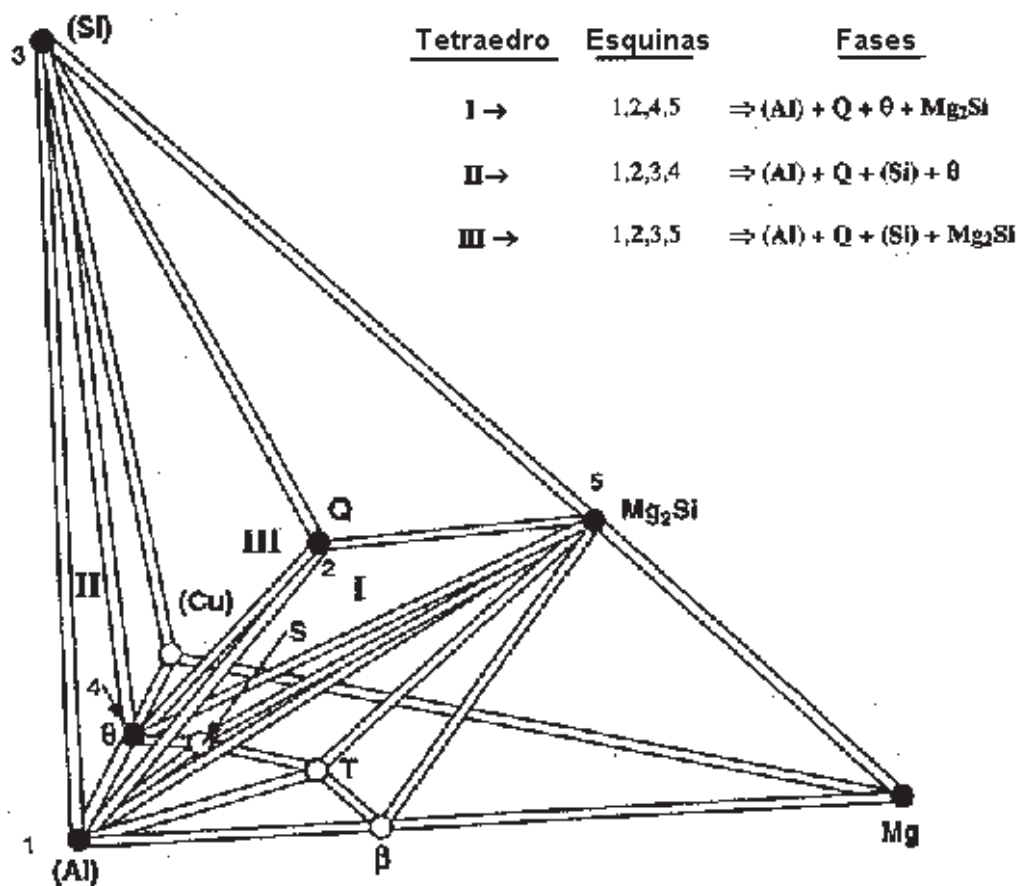


Fig. 2.9 Diagrama de líneas de los campos de fase en equilibrio estable en el sistema Al-Mg-Si-Cu a temperaturas normales de envejecido ^[38].

2.8.2.2 Vacancias.

Las vacancias, además de participar en el proceso de difusión, tienen un efecto particularmente significativo en la formación de zonas GP ^[39]. Se han empleado medidas precisas de resistividades eléctricas y cambios relativos en densidad y de la red con la temperatura para determinar un equilibrio de concentración de vacancias en aluminio que varía con la temperatura, como se ilustra en la figura 2.10.

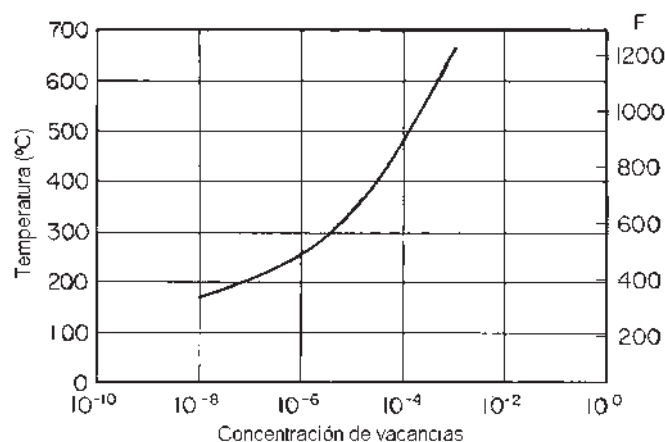


Fig. 2.10 Concentración de vacancias en equilibrio en aluminio puro como una función de la temperatura ^[39].

2.8.2.3 Nucleación de los Precipitados.

La agrupación de átomos solutos puede ocurrir en una red cristalina continua por un proceso de nucleación homogénea. La nucleación de una nueva fase es fuertemente influenciada por discontinuidades en la red tanto como los límites de grano, límites de sub-granos, dislocaciones y límites entre fases. Debido a que estos sitios son localizaciones de mayor desorden y mayor energía que la solución sólida de la matriz, se produce nucleación de precipitados de transición o de equilibrio. El soluto que precipita en esta manera incontrolada durante el temple es indisponible para subsecuente precipitación a temperatura ambiente o elevada, así la precipitación durante el temple puede afectar el desarrollo de las propiedades.

Aunque los precipitados en los límites de grano no tienen mayor influencia en mejorar el reforzamiento, ellos pueden tener un efecto dañino en la resistencia a la corrosión del material e incrementar la tendencia hacia la fractura intergranular. La frontera de grano es frecuentemente acompañada por el desarrollo de Zonas Libres de Precipitación (ZLP). Se ha demostrado mediante investigaciones ^[39] de estructuras precipitadas por microscopía electrónica de transmisión que las dislocaciones formadas por agrupamiento de vacancias o por introducción de esfuerzo plástico son también sitios muy activos de nucleación para precipitación. La variación en la densidad de precipitación resultado de diferentes velocidades de temple, así como el grado de vacancias y retención de soluto logrado durante el temple, son factores que determinan el endurecimiento. La

introducción de dislocaciones por trabajado en frío después del temple acelera la precipitación en aleaciones 2XXX e incrementa la resistencia desarrollada durante el envejecido artificial. En otras aleaciones, los efectos del trabajado en frío son insignificantes ^[40].

Los índices relativos a los cuales las reacciones de solución y precipitación ocurren con diferentes solutos dependen de los respectivos índices de difusión. Los coeficientes de difusión de varios elementos de aleación en aluminio, incluyendo aquellos de auto-difusión, se muestran en la figura 2.11. Elementos como: cobre, magnesio, silicio y zinc los cuales son los principales solutos envueltos en reacciones de endurecimiento por precipitación, tienen relativamente altos índices de difusión en el aluminio.

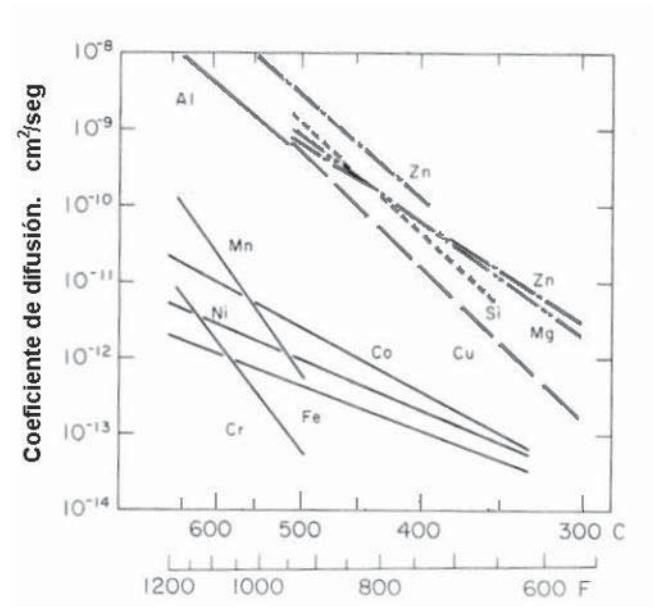


Fig. 2.11 Coeficientes de difusión para varios elementos en aluminio ^[39].

2.9 Mecanismos de endurecimiento.

El incremento en resistencia es uno de los principales objetivos en los materiales metálicos, son cuatro los métodos de importancia por los cuales el mecanismo de endurecimiento sucede: ^[41]

- 1) Solución sólida.
- 2) Trabajado mecánico.

- 3) Tamaño de grano.
- 4) Partículas de segunda fase.

La resistencia de los metales es inversamente proporcional al movimiento de las dislocaciones en el interior de los cristales ^[42]. Los cristales contienen defectos lineales llamados dislocaciones, las cuales pueden moverse originando deformación plástica, el esfuerzo necesario para mover las dislocaciones se conoce como resistencia a la cedencia (τ_y). Un esfuerzo cortante (τ) ejerce una fuerza en la dislocación, presionando el cristal la cedencia sucede, este esfuerzo debe ser lo suficientemente grande para superar la resistencia al movimiento de dislocaciones. Esta resistencia es debida a la fricción intrínseca que se opone al movimiento de las dislocaciones más las contribuciones de los aleantes y el endurecimiento por trabajado ^[42]. La magnitud de la fuerza es:

$$f = \tau b \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde:

f = fuerza unitaria actuando a lo largo de la línea de dislocación (N).

b = vector de Burgers (m).

τ = esfuerzo cortante (N/m).

Un cristal cede cuando la fuerza τb (por unidad de longitud) excede el valor de f , la resistencia que se opone al movimiento de las dislocaciones. Esto se define como el esfuerzo a la cedencia de las dislocaciones ^[43], la cual se muestra en la relación:

$$\tau_y = \frac{f}{b} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Donde:

τ_y = resistencia a la cedencia de las dislocaciones.

Se asume que los mecanismos de endurecimiento contribuyen en forma aditiva en la resistencia a la cedencia de las dislocaciones, donde la resistencia a la cedencia total será:

$$\tau_y = \frac{f_i}{b} + \frac{f_{ss}}{b} + \frac{f_o}{b} + \frac{f_{wh}}{b} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde:

f_i es debido a la resistencia intrínseca del material.

f_{ss} es debido a la solución sólida.

f_o es debido a partículas de segunda fase.

f_{wh} es debido al endurecimiento por trabajado.

Cabe mencionar que aún cuando este análisis está planteado para monocristales, tiene una gran relación con los policristales.

2.9.1 Endurecimiento por solución sólida.

Los metales puros pueden ser endurecidos por la adición de solutos, ya sea sustitucionales o intersticiales. El incremento en la resistencia a la cedencia de las dislocaciones de un metal en solución sólida se debe básicamente a la deformación de la red cristalina que se produce al introducir átomos de diferentes tamaños (solutos) ^[44].

En la figura 2.12 se muestra como aumenta la resistencia a la cedencia (τ_y) de Cu al adicionarle Zn como soluto. Los átomos de Zn reemplazan a los átomos de Cu, formando una solución sólida sustitucional. A temperatura ambiente el Cu puede disolver hasta el 30% de Zn, los átomos de Zn son más grandes que los de Cu y esto comprime la estructura, los átomos de Zn generan esfuerzos en la red haciendo rugoso el plano de deslizamiento, y de esta forma el movimiento de las dislocaciones es más difícil; con este hecho se incrementa la resistencia f , y por lo tanto se incrementa la resistencia a la cedencia de las dislocaciones τ_y . Si la contribución de f , dada por la solución sólida es f_{ss} , entonces τ_y es incrementada por f_{ss}/b ^[45].

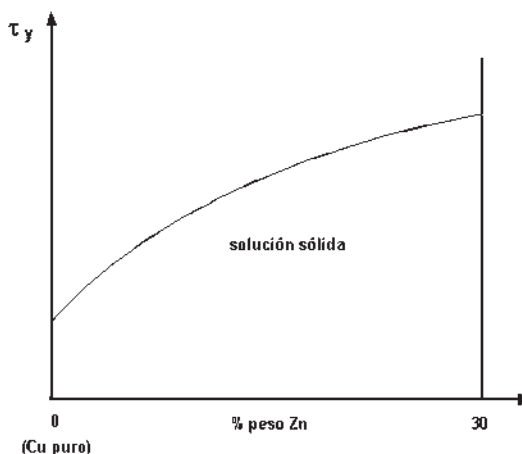


Figura 2.12. Endurecimiento por solución sólida del Cu al adicionarle Zn ^[45].

Si los átomos solutos se reúnen preferencialmente alrededor de las dislocaciones, la fuerza necesaria para mover una dislocación puede aumentar considerablemente. Puesto que la matriz está a tensión en la región por debajo de la dislocación de borde, la energía del sistema disminuye cuando los átomos solutos se mueven desde posiciones al azar en la red a posiciones de esta región (figura 2.13). Entonces se dice que la dislocación está bloqueada por una “atmósfera” de átomos de soluto.

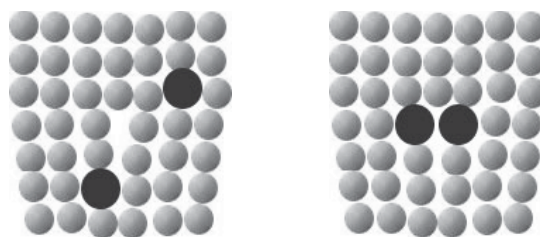


Figura 2.13 Formación de una atmósfera de átomos de soluto alrededor de una dislocación, los átomos grandes de soluto en posiciones al azar crean una energía de deformación y el movimiento de los átomos solutos hacia posiciones bajo la dislocación, disminuye esta energía ^[45].

En la figura 2.14, la línea “Amnp” muestra esquemáticamente cómo el contenido del solvente en una aleación binaria puede ser influenciado para alcanzar un endurecimiento en el tratamiento térmico de solución seguido del envejecido, para obtener la máxima resistencia ^[46].

En aleaciones con concentración C_1 , la precipitación es imposible, ya que no es posible formar una S. S. S. En aleaciones con concentraciones mayores a C_1 , se puede dar la precipitación

ya que se puede alcanzar una S. S. S. En estas aleaciones que pueden precipitar, se puede esperar que un incremento en la concentración de soluto, se traduzca en un aumento en el endurecimiento por precipitación (sección mn), hasta un máximo para después disminuir gradualmente (sección np). La composición C3 puede desarrollar una mayor cantidad de precipitados que la composición C2, ya que C3 alcanza una mayor S. S. S. y por consecuencia también alcanza una mayor resistencia.

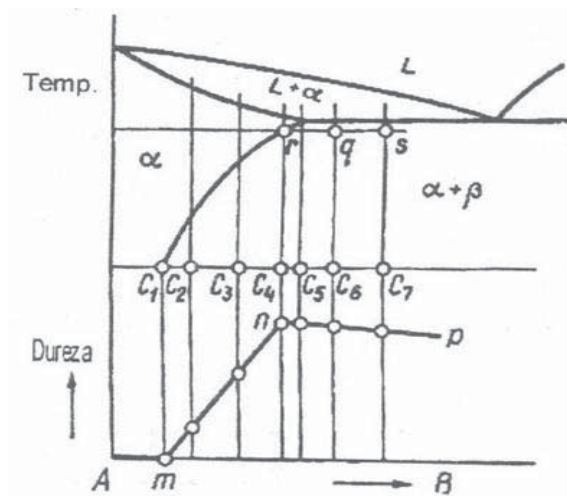


Fig. 2.14 Efecto de la composición de una aleación binaria para lograr el endurecimiento por tratamiento térmico de precipitación ^[46].

Teóricamente, el máximo endurecimiento por precipitación se alcanza para la composición C5, ya que corresponde al máximo punto de solubilidad a la temperatura eutéctica, sin embargo en la práctica esto es imposible ya que para obtener la solución sólida α , a esta composición se requiere que la aleación sea templada exactamente desde la temperatura eutéctica, además se tiene el riesgo de la fusión de eutécticos. Generalmente el máximo endurecimiento se obtiene para una S. S. S. con mayor grado de saturación, y esta concentración es a la izquierda del máximo punto de solubilidad, para este caso sería la composición C4.

La figura 2.15 Muestra el incremento en resistencia a la cedencia que ocurre cuando elementos de aleación son adicionados al aluminio de alta pureza. Algunos elementos son mostrados en concentraciones mayores a su solubilidad a temperatura ambiente pero cada aleación fue procesada para retener todo el soluto en solución.

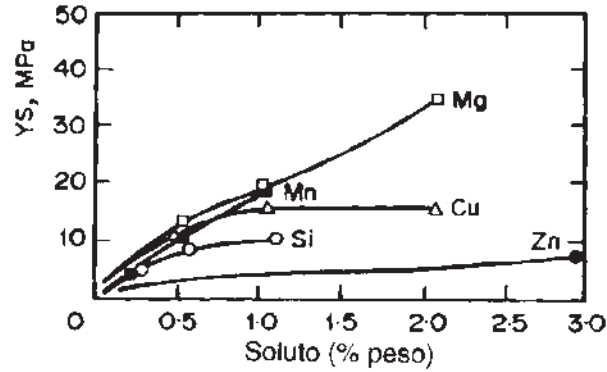


Fig. 2.15 Reforzamiento por solución sólida en aleaciones binarias de aluminio de alta pureza ^[47].

2.9.2 Endurecimiento por trabajado mecánico.

Cuando los cristales ceden, las dislocaciones se mueven dentro de ellos. Si la orientación de un cristal, en relación con las fuerzas externas es tal que más de un sistema de deslizamiento se activa, entonces puede ocurrir la intersección de las dislocaciones. Esto genera un complejo estado de esfuerzos en su conjunto y el movimiento de las dislocaciones se ve impedido. Para que ocurra la deformación, se presenta interacción entre las dislocaciones y éstas se anclan, se requiere un incremento de fuerza para continuar el movimiento de las mismas. Esta es la causa del endurecimiento por trabajado, lo cual se muestra en la figura 2.16 ^[48].

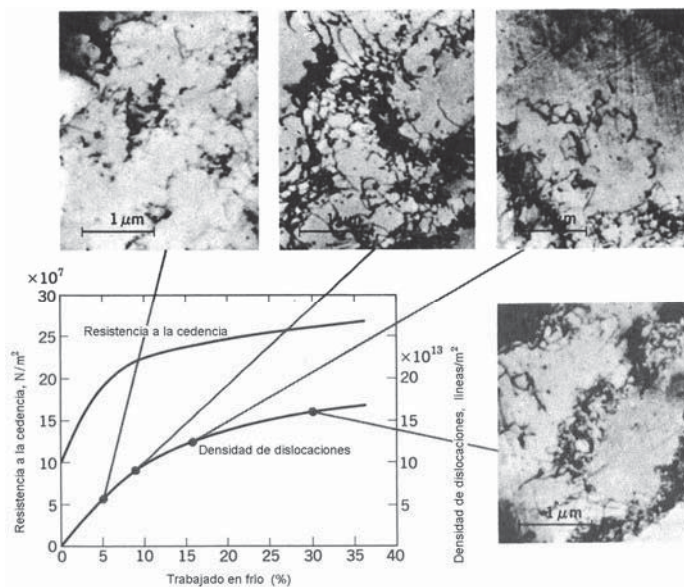


Fig. 2.16 Relación entre la estructura de dislocaciones, densidad de dislocaciones y esfuerzo de cedencia como una cantidad del trabajo en frío para el hierro puro ^[48].

En aleaciones de aluminio-magnesio-silicio tratadas térmicamente son algunas veces trefiladas o laminadas después del tratamiento térmico para incrementar su resistencia y mejorar el acabado superficial. La baja ductilidad y pobre maquinabilidad de otras aleaciones envejecidas artificialmente tienen restringido trabajado en frío como procedimiento para obtener mayor resistencia. En aleaciones aluminio-cobre, sin embargo, se emplean pequeñas cantidades de trabajado en frío después del tratamiento de solución para incrementar la respuesta durante el envejecimiento artificial.

2.9.3 Efecto del tamaño de grano.

Cuando una dislocación se mueve en su plano de deslizamiento y encuentra un límite de grano, el movimiento se retarda debido al cambio en la orientación. Para mover otra dislocación en el mismo plano hacia el límite de grano, se requiere un mayor esfuerzo, porque dos dislocaciones del mismo signo se repelen, entonces, para continuar generando dislocaciones desde una fuente, se requiere un incremento de esfuerzo ^[48]. El apilamiento de dislocaciones se muestra en la figura 2.17. Entre más lejos esté la fuente del límite de grano, más dislocaciones pueden ser deslizadas.

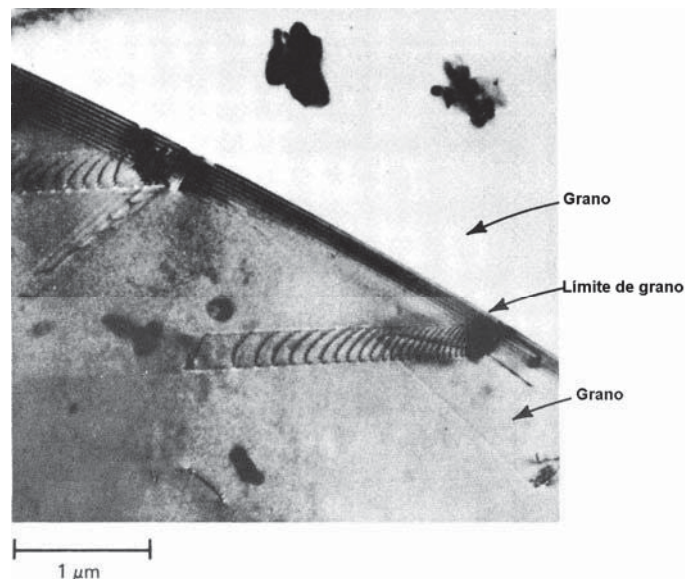


Fig. 2.17 Micrografía de microscopía de transmisión mostrando el apilamiento de dislocaciones en una frontera de grano en acero inoxidable austenítico ^[48].

Si la interacción de dislocaciones se presenta en los bordes de grano, entonces la máxima longitud para el deslizamiento es el tamaño de grano. Ya que los límites de grano entorpecen el movimiento de las dislocaciones, puede esperarse que la resistencia sea inversamente proporcional al tamaño de grano ^[48].

Cuando un material comienza a ceder, el deslizamiento inicia en aquellos granos donde los planos de deslizamiento están favorablemente orientados a τ , como se muestra en la figura 2.18 para los granos 1. Posteriormente el deslizamiento inicia en aquellos granos 2, los cuales no tienen una orientación favorable y finalmente, el deslizamiento ocurre en los granos menos orientados que son los granos 3 ^[49].

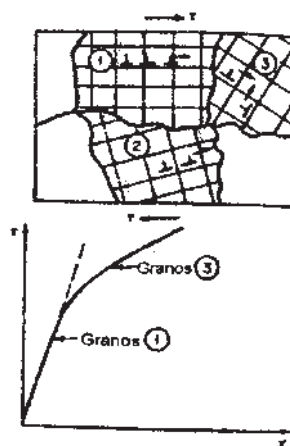


Fig. 2.18 Fenómeno progresivo de cedencia en un material policristalino ^[49].

En aleaciones de aluminio es posible obtener grano fino mediante una rápida solidificación, por procesos de inoculación y recrystalización. Es usual la adición de pequeñas cantidades de aleaciones de Al-Ti, Al-Ti-C o Al-Ti-B a la fundición antes de colar para promover el refinamiento ^[50].

2.9.4 Endurecimiento por precipitación.

El endurecimiento por precipitación del aluminio fue descubierta hace 100 años por el Dr. Alfred Wilm, del Departamento de Metalurgia del Central Institute for Scientific and Technological Studies, en Neubabelsberg, Alemania ^[51]. Sus primeros estudios (1901) fueron

motivados por incrementar la resistencia insuficiente de las entonces nacientes aleaciones de aluminio. En 1906 Wilm desarrolló un nuevo tipo de aleación con contenido de cobre entre 3.5 y 5.5 % y menos de 1 % de Mg y Mn, con una resistencia de más de 400 MPa, a la cual se le dió el nombre de Duraluminio, utilizando el prefijo durus (duro en latín). De manera accidental descubrió el tratamiento de envejecido, el cual provoca precipitación controlada. Debido a que las técnicas existentes no permitían un análisis a grandes resoluciones, él nunca supo que descubrió la primera nanotecnología ^[51].

Si existen partículas duras en una matriz más blanda, éstas dificultan el movimiento de las dislocaciones ^[52]. Si el esfuerzo llega a ser lo suficientemente grande, la dislocación puede cortar a través de la partícula, o la dislocación se puede mover fuera del plano de deslizamiento hacia otro plano y rodear la partícula. En la Figura 2.19 se observa una representación esquemática de la resistencia de una partícula al paso de una dislocación.

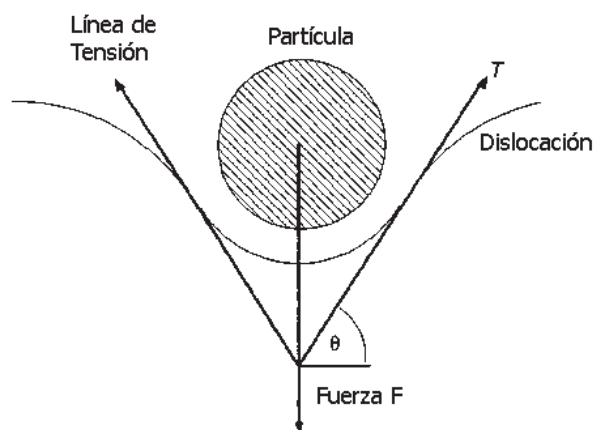


Fig. 2.19. Balance de fuerzas para el movimiento de una dislocación [53].

Al aumentar la fuerza F , el arqueado de la dislocación crece, o sea, el ángulo θ crece. La fuerza de tensión de la línea de dislocación es máxima cuando el valor de $\sin \theta = 1$, o sea, $\theta = 90^\circ$ ^[53]. Si la partícula es dura, de tal manera que F sea mayor a $2T$, la dislocación pasará a través de la partícula mediante mecanismos como el anillado de Orowan. Bajo estas condiciones la partícula permanecerá sin deformación, como se aprecia en la Figura 2.20.

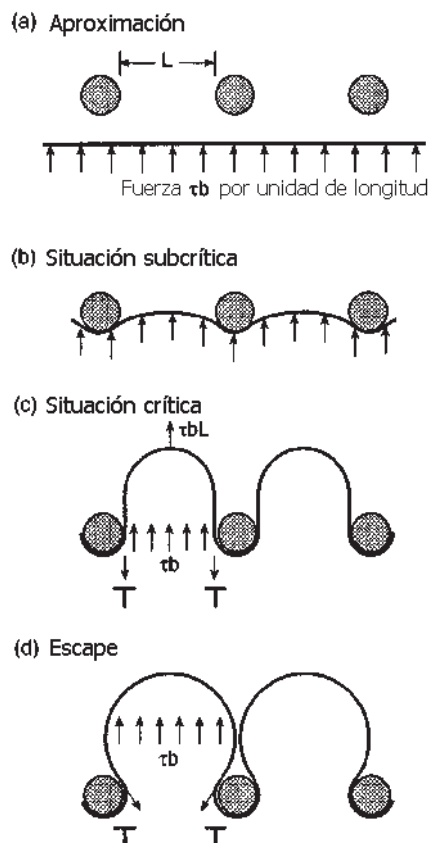


Fig. 2.20 Línea de dislocación forzada a través de partículas de una segunda fase o microconstituyentes situada en su plano de deslizamiento ^[53].

Por el contrario si la resistencia de la partícula es tal que la máxima fuerza de resistencia se obtiene antes de que $\sin \theta = 1$, entonces la partícula será cortada por la dislocación, como se puede apreciar en la Figura 2.21.

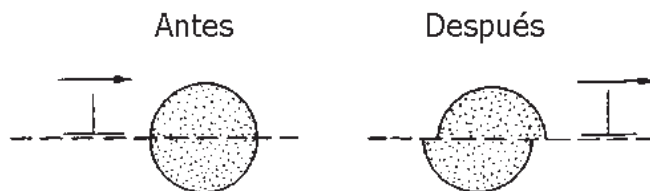


Fig. 2.21 El movimiento de la dislocación puede continuar a través de una partícula, cortándola ^[53].

El mecanismo de corte ocurre cuando las partículas pequeñas y coherentes son cortadas por las dislocaciones, mientras que en el mecanismo de “looping” de Orowan las dislocaciones pasan

alrededor de las partículas generalmente incoherentes e imposibles de cortar, dejando un anillo de dislocación alrededor de la partícula (Figura 2.20). Generalmente el pico de envejecido es obtenido justamente antes de la transición del mecanismo de corte al de Orowan^[53]. La diferencia básica entre estos dos mecanismos es la dependencia de la fracción de volumen, **f**, y el tamaño de las partículas, **R**, como se muestra en las Ecuaciones 2.8 y 2.9.

$$\Delta\sigma_{y \text{ Orowan}} \approx G (f/2)^{1/2} b/R \quad (\text{Ec. 2.8})$$

$$\Delta\sigma_{y \text{ Corte}} \approx \alpha k^{3/2} f^{1/2} R^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Estos mecanismos han tenido cierto grado de éxito en predecir el grado de reforzamiento de acuerdo a la fracción de volumen y el tamaño de las partículas. Por lo tanto, para una fracción volumétrica y tamaño de partícula determinados, las partículas duras hacen que se obtenga el máximo reforzamiento. Ashby modificó esta ecuación para tomar en cuenta el efecto real del espaciado entre partículas y los efectos estadísticos de partículas distribuidas, obteniéndose la relación de Ashby–Orowan^[53]:

$$\Delta\tau_y = 0.84 (1.2 Gb/2 \pi L) \ln (x / 2b) \quad (\text{Ec. 2.10})$$

La aplicación del factor de Taylor para materiales policristalinos, expresando los parámetros microestructurales en términos de fracción de volumen y diámetro real y convirtiendo el esfuerzo de corte en esfuerzo a la cedencia

$$\Delta\sigma_y = (0.538 Gbf^{1/2}/X) \ln (X / 2b) \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde $\Delta\tau_y$ es el aumento de la resistencia a la cedencia debido a la presencia de las partículas duras (Mpa), **G** es el módulo de corte de la matriz (MPa), **b** es el vector de Burgers de la dislocación

(mm), f es la fracción de volumen de las partículas y X el diámetro real de las partículas (mm). En esta ecuación L se obtiene midiendo la distancia entre partículas en un enrejado cuadrado trazado en el plano de deslizamiento ^[53]. El tamaño de las partículas es muy importante en el análisis de los diferentes modelos de reforzamiento, pues para partículas más pequeñas el reforzamiento es mayor, además para fracciones volumétricas altas el reforzamiento también aumenta, como puede observarse en la figura 2.22 para una matriz de hierro.

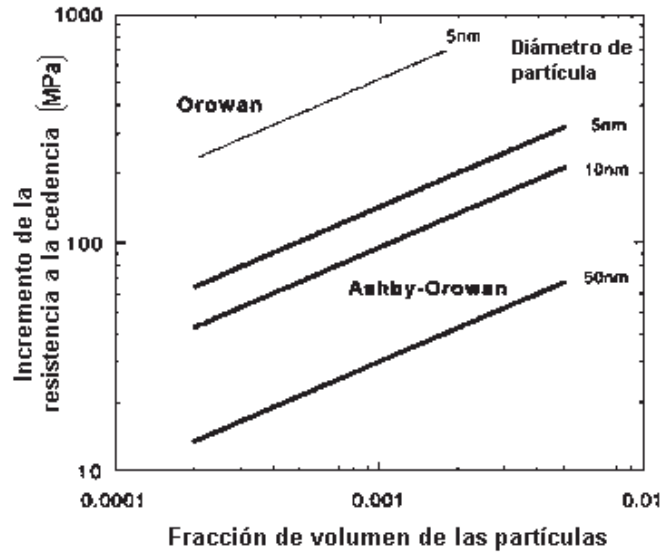


Fig. 2.22 Influencia del tamaño y la fracción volumétrica de precipitados y del modelo empleado sobre el incremento de la resistencia a la cedencia ^[53].

También se muestra en la figura 2.22 una comparación de las predicciones de las ecuaciones de Orowan y Ashby-Orowan. Resultados observados experimentalmente muestran una gran similitud con las predicciones de la ecuación de Ashby-Orowan.

Dependiendo del tamaño, espaciado y grado de coherencia, los precipitados pueden ser cortados o encapsulados por una dislocación durante la deformación plástica. El mecanismo de deformación controla la distribución del esfuerzo y puede afectar la fractura. Cuando la partícula es cortada, los mecanismos reforzadores de la aleación son menos y provoca que exista una menor resistencia al movimiento subsiguiente de las dislocaciones, por lo que se destruyen los agentes reforzantes. Las partículas que son rodeadas por las dislocaciones tienden a homogeneizar la deformación. Existe una transferencia entre el modo de corte y el de reforzamiento por

encapsulamiento de la partícula, lo cual explica el hecho de que al aumentar el tamaño de partícula disminuya la resistencia, como se observa en la figura 2.23.

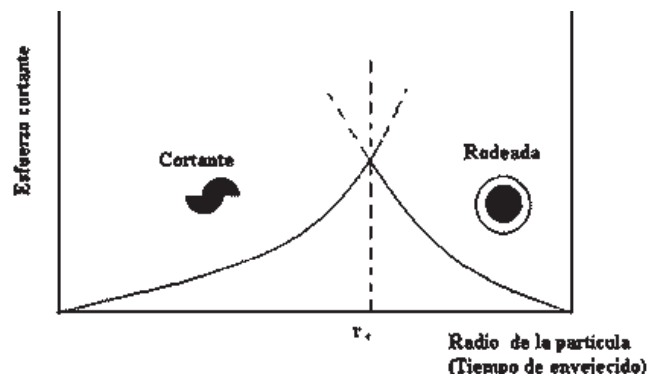


Fig. 2.23 Representación esquemática de la transición del mecanismo de refuerzo dependiendo del tamaño de la partícula y el tiempo de envejecido ^[54].

Las partículas pueden adquirir una variedad de formas (esféricas, cúbicas, agujas o discos), dependiendo de la desorientación entre partículas y la matriz y su energía interfacial. La forma que toman minimiza el total de energía asociada con la formación de la partícula. Por ejemplo, cuando la diferencia de radios atómicos es muy pequeña, se forman partículas esféricas ya que es la geometría que tiene la menor relación área superficial–volumen. Sin embargo, cuando la diferencia atómica es grande, las partículas generalmente adquieren la forma de discos o agujas ordenadas. La geometría cúbica es un estado intermedio y fue observada ^[54] a principios de 1988 en las aleaciones de aluminio.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

En el presente capítulo se describe en forma detallada el desarrollo experimental realizado para cumplir los objetivos planteados en este trabajo, entre los cuales se encuentra obtener aleaciones de aluminio 380 con diferentes contenidos de zinc, así como determinar la influencia de este elemento de aleación sobre la respuesta al tratamiento térmico de envejecido.

La experimentación se desarrolló en tres etapas: la primera es la obtención de la aleación con tres diferentes contenidos de zinc, la segunda etapa consistió en la realización de los tratamientos térmicos, mientras que en la tercera se caracterizaron las aleaciones sometidas a los diferentes tratamientos térmicos. De igual forma, los datos experimentales obtenidos mediante las diferentes técnicas fueron procesados estadísticamente, a la vez que para su comparación y análisis se empleó el software STATGRAPHICS 4.1 Plus.

3.1 Materia prima.

La materia prima empleada para realizar la experimentación consistió en una pieza de monoblock de aluminio, la cual fue proporcionada por CASTECH S.A. de C.V. Esta aleación corresponde a la aleación de aluminio 380 en condiciones de colada. Para corroborar y ser más precisos en la composición química, se realizó un análisis químico llevado a cabo por la compañía Metaltest, en Estados Unidos. El resultado de este análisis nos permite saber que la aleación está dentro del rango permisible de la norma ASTM SC64D o SAE 326. La composición química proporcionada por CASTECH S.A. de C.V. se puede observar en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Composición química de la aleación comercial 380 según especificación y proporcionada por Castech S.A.

Elemento Químico	Cu	Fe	Mg	Si	Ti	Zn	Mn	Al
% en peso	3.72	0.53	0.39	8.48	0.13	0.61	0.37	balance

3.2 Fabricación de las aleaciones experimentales.

La fundición se realizó en un horno de inducción marca Inductotherm, modelo Power-Trak 35-96 del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H.

Se fabricaron tres aleaciones de 0.5 Kg con diferentes cantidades de zinc. Las aleaciones se fundieron a una temperatura de aproximadamente 750 °C, donde se realizaron las adiciones de zinc envolviéndolo previamente en papel aluminio y agitando manualmente el metal líquido mediante una varilla de acero al mismo tiempo que se inyectó gas argón al metal fundido para minimizar la oxidación. Posteriormente se vació la aleación líquida en moldes metálicos para formar lingotes de 10x10 cm de sección transversal. Para conocer el porcentaje exacto de este elemento se realizó un estudio de análisis químico de muestras sólidas por la compañía “Metaltest” en los Estados Unidos.

Cabe señalar que a la aleación de 0.61 % zinc no se le adicionó ninguna cantidad, solo se refundió. Esto con el objetivo de tener las tres aleaciones en las mismas condiciones de colada. De estas tres aleaciones se cortaron muestras de 1x1x1 cm para realizar ensayos de microdureza, difracción de rayos X y microscopía.

3.3 Tratamientos Térmicos.

Para lograr buenas propiedades, las aleaciones obtenidas se sometieron primeramente a un tratamiento de solución y posteriormente uno de envejecido como se observa en la figura 3.1. El tratamiento de solución se realizó con la finalidad de tener la mayor cantidad de elementos de aleación en solución sólida y el tratamiento de envejecido se realizó para favorecer la precipitación finamente dispersa. Ambos tratamientos se realizaron en un horno marca Nabertherm.

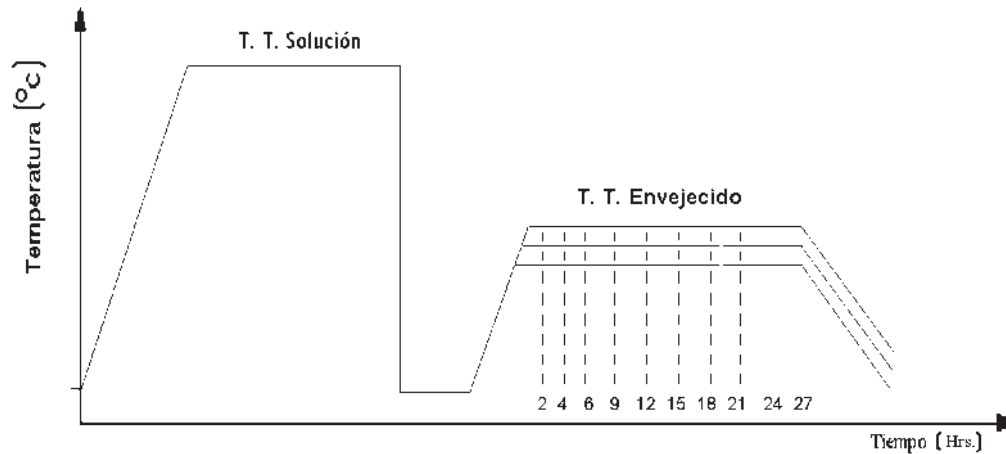


Fig. 3.1 Tratamientos térmicos de solución y envejecido aplicados.

3.3.1 Tratamiento térmico de solución.

De acuerdo a las temperaturas utilizadas para el tratamiento de solución en aleaciones de aluminio ^[55], y de investigaciones realizadas ^[56,57] en aleaciones Al-Si-Cu-Mg, la temperatura del tratamiento de solución es limitada cerca de los 500 °C, debido a que mayores temperaturas conducen al inicio de la fusión de fases ricas en cobre, disminuyendo las propiedades mecánicas de la colada.

Debido a que en aleaciones de aluminio como la 380, con composición química compleja, la disolución completa de la fase CuAl_2 no es usualmente posible, el tiempo de solución debe ser entonces escogido cuidadosamente para permitir la máxima disolución de esta fase intermetálica. Sin embargo, el tratamiento de solución por largos períodos de tiempo es costoso y puede ser no necesario para lograr el refuerzo requerido de la aleación ^[58]. Adicionalmente, en la industria automotriz solo se emplean períodos de tiempo mínimos para cumplir con los requisitos de compra.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, se seleccionó una temperatura de 480 °C (figura 3.2) durante un tiempo de 8 horas seguido de un temple en agua a 25 °C para posteriormente realizar el tratamiento de envejecido.

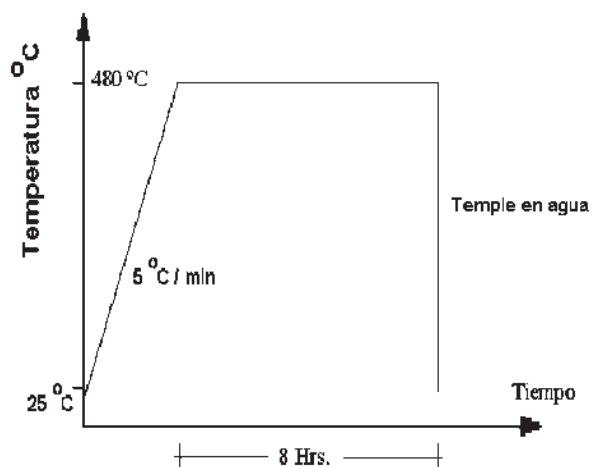


Fig. 3.2 Tratamiento térmico de solución.

3.3.2 Tratamiento térmico de envejecido.

Para lograr una segunda fase distribuida finamente en la matriz y así poder determinar el efecto de la precipitación sobre las propiedades de la aleación natural y modificada, se diseñó el tratamiento térmico representado por el ciclo térmico en la figura 3.3. Para la realización de este tratamiento y de acuerdo a las temperaturas empleadas para el tratamiento de envejecido en aluminio ^[59], se seleccionó primeramente un lote de probetas las cuales fueron calentadas a 150 °C durante tiempos que variaron de 0 a 27 horas. Seguidamente se calentó un segundo lote de muestras a 180 °C y otro a 210 °C durante el mismo rango de tiempo que el primero. Este rango de tiempo nos permite conocer el comportamiento de la aleación y relacionarlo con el tiempo de envejecido.

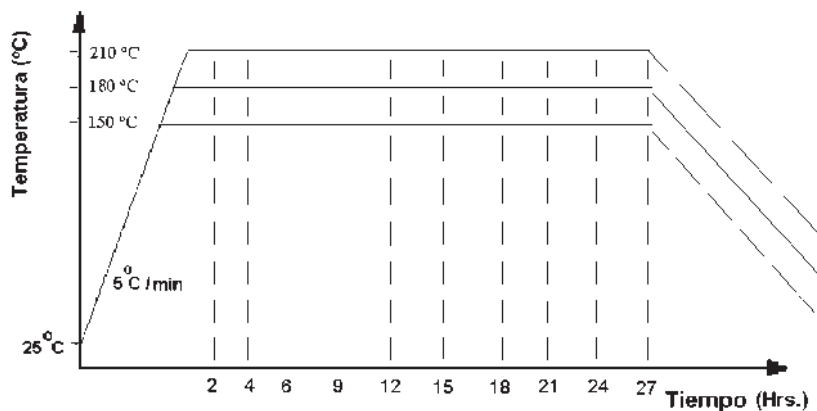


Fig. 3.3 Tratamiento térmico de envejecido.

3.4 Caracterización.

Las aleaciones obtenidas fueron caracterizadas en condiciones de colada y en condiciones de tratamiento térmico de solución y envejecido, dicha caracterización fue realizada mediante técnicas de microscopía, estudios de difracción de rayos-X y análisis de imágenes. La metalografía y medición de microdureza se realizó a cada una de las etapas del procedimiento experimental: fundición, tratamiento de solución y envejecido.

3.4.1 Microscopía.

Para conocer la constitución y microestructura de la aleación, se utilizaron el microscopio óptico, microscopio electrónico de barrido y análisis de imágenes.

3.4.1.1 Preparación metalográfica de las muestras.

Primeramente, de los lingotes obtenidos de la fundición, se cortaron muestras de 1x1x1 cm y posteriormente se prepararon tradicionalmente, desbastándose en papel abrasivo de carburo de silicio empleándose diferentes grados sucesivos de 320, 600 y 1200 (clasificación GRIT), las cuales posteriormente fueron sometidas a un pulido empleando un paño de nylon, pasta de alúmina de 1 μ m y alcohol como lubricante.

3.4.1.2 Microscopía óptica.

La microscopía óptica es una excelente herramienta para la determinación estructural de las aleaciones de aluminio y es recomendada antes de emplear microscopía electrónica. La microscopía óptica identifica la mayoría de partículas de segunda fase de suficiente tamaño (mayor de 1 micra), muestra el tamaño y distribución de partículas y muestra el estado del grano o estructura cristalina del aluminio o matriz en solución sólida. También puede mostrar

características como espesor de revestimientos y difusión, tipo y profundidad de ataque corrosivo, fusión parcial debido al sobrecalentamiento y la presencia de inclusiones no metálicas o fases intermetálicas. Esta técnica no revela partículas precipitadas que son responsables del endurecimiento por precipitación. Para especímenes que caen fuera de norma o donde existe ambigüedad, la examinación óptica puede ser complementada o reemplazada por prueba de microanálisis o métodos de difracción, los cuales normalmente permiten una identificación precisa [60].

La microscopía óptica se realizó con el objetivo de visualizar la microestructura, morfología y color de las fases presentes en la aleación. Caracterización realizada en un microscopio Nikon Epiphot 300. Realizando toma de fotografías con una cámara digital Nikon PH 378 con acoplamiento micro ocular.

3.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El análisis por MEB es de gran utilidad en el análisis de la caracterización de materiales, ya que presenta ventajas como fácil preparación de las muestras, amplio rango de magnificación, excelente profundidad de campo para enfocar superficies con gran variación topográfica y capacidad de realizar micro-análisis cuando el equipo está equipado para ello [60].

En el presente trabajo se realizó MEB con el objetivo de determinar el porcentaje de composición química presente en cada una de las fases de la aleación y obtener micrografías de estas fases. El equipo utilizado fue un JEOL modelo JSM 6400, integrado con un microanalizador de energía dispersada (EDS).

3.4.2 Difracción de Rayos-X.

Para determinar las fases presentes antes y después del tratamiento de solución, las aleaciones fueron sometidas a un análisis de difracción de rayos-X. Se analizaron las tres

aleaciones obtenidas las cuales fueron seccionadas en dimensiones de 1x1x1 cm, montadas y corridas en las siguientes condiciones: el rango de 2θ fue de 5 a 85, el paso de 0.02 grados, con una radiación monocromática de $\text{Cu}_{K-\alpha}$. El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos-X marca Siemens D500.

3.5 Ensayo de microdureza.

El ensayo de la microdureza de la fase matriz (aluminio- α) fue realizado en términos de Microdureza Vickers (MHV), bajo la norma ASTM E384, empleando un indentador de diamante con una carga de 25 gr. Prueba efectuada en el equipo Leitz Wetzlar 7556 del IIM. De cada muestra se tomaron 12 lecturas eliminando la mayor y la menor, de las 10 restantes se obtuvo el promedio ^[61].

3.6 Análisis de imágenes.

Para conocer el porcentaje de solubilización de fases al aplicar el tratamiento térmico de solución a nuestras aleaciones, se realizó análisis de imágenes mediante el software “Sigma Scan Pro” versión 5.0, el cual nos permite determinar las segundas fases que se encuentran en nuestras aleaciones mediante cambios de contrastes. Este análisis se realizó en 10 micrografías de aleaciones en estado de colada y una vez solubilizadas para cada aleación según la norma ASTM E562-83 ^[61].

Capítulo 4

Presentación y discusión de resultados.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos. Primeramente se presentan las microestructuras de la aleación 380 sin modificar y las obtenidas cuando se modificó su composición química, variando el contenido de zinc. Las microestructuras se presentan para cada una de las etapas de que constó el proceso experimental. Se muestran los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de dureza. Finalmente, se presentan los resultados de cómo varía la microdureza al incrementarse el tiempo para diferentes temperaturas y contenidos de Zn.

4.1 Análisis químico.

La composición química en por ciento en peso para las aleaciones obtenidas se muestra en la tabla 4.1. Para clasificar éstas aleaciones, se designó como aleación 1 a la aleación con menor por ciento de Zn conteniendo 0.60% en peso, la aleación 2 es la que obtuvo 2.18 % en peso de Zn y la aleación 3 con 3.9 % en peso de Zn.

Tabla 4.1 Composición química para las aleaciones obtenidas (% en peso).

Aleación	Si	Cu	Zn	Mg	Fe	Mn	Ti	Al
1	8.89	3.93	0.60	0.47	0.50	0.35	0.13	Balance
2	8.79	3.69	2.18	0.45	0.50	0.34	0.14	Balance
3	9.12	3.51	3.90	0.41	0.54	0.37	0.14	Balance

4.2 Aleaciones en estado de colada.

4.2.1 Microscopía.

En la figura 4.1 se muestra la microestructura de colada a bajos aumentos de la aleación 380 sin modificar (aleación 1), donde se observa la presencia de segundas fases formadas debido

a la gran cantidad de elementos de aleación. También se observa que las segundas fases presentan una estructura acicular.

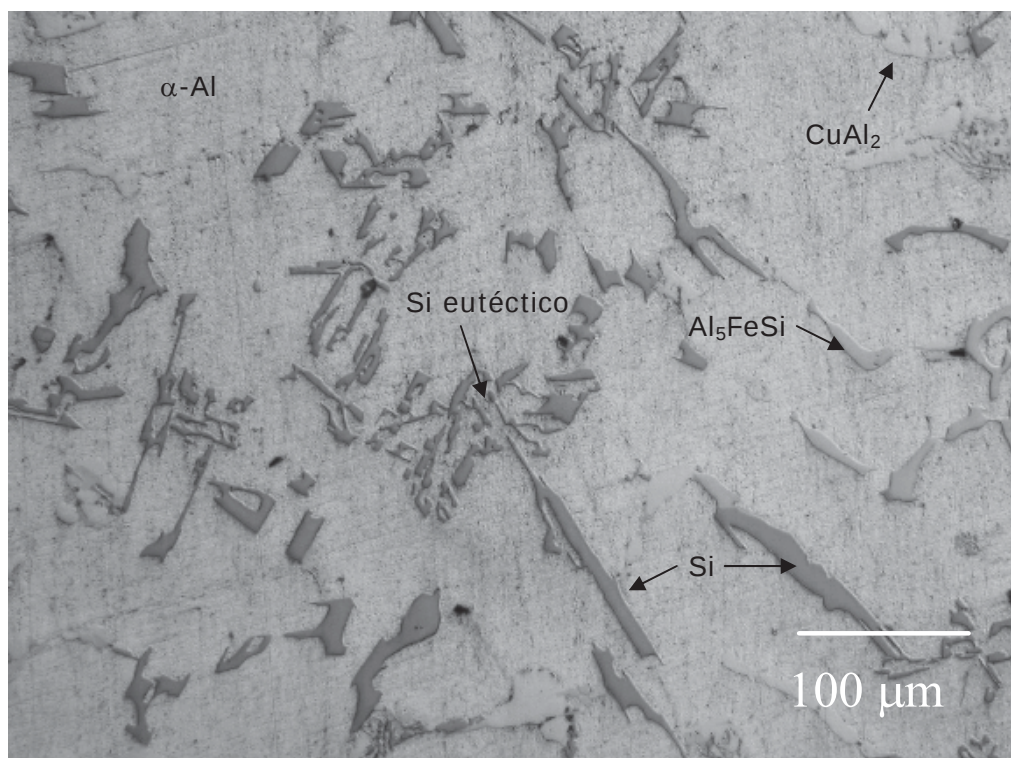


Fig. 4.1 Micrografía óptica de la aleación 1 con 0.61 % en peso de Zn en estado de colada.

Sin embargo, en las aleaciones 2 y 3 se observa una estructura fibrilar eutéctica fina, la cual se muestra en las figuras 4.2 y 4.3. Este fenómeno se ha observado cuando el Estroncio (Sr) es empleado en las aleaciones Al-Si para modificar la morfología del silicio eutéctico de acicular a una forma fibrosa fina. El cambio en la morfología del Si, mejoran las propiedades mecánicas de la aleación, particularmente la ductilidad ^[62].

Para observar mejor las segundas fases presentes en las aleaciones, se obtuvieron micrografías a mayores aumentos, mostradas en las figuras 4.4 a 4.6, pudiéndose determinar que las fases presentes corresponden a CuAl_2 , Al_5FeSi , Si, Si-eutéctico, y la matriz α -Al. Estas fases se determinaron mediante comparación visual con la literatura ^[63,64,65,66] y posteriormente mediante análisis de EDS utilizando MEB, y mediante difracción de rayos-X como se verá más adelante.

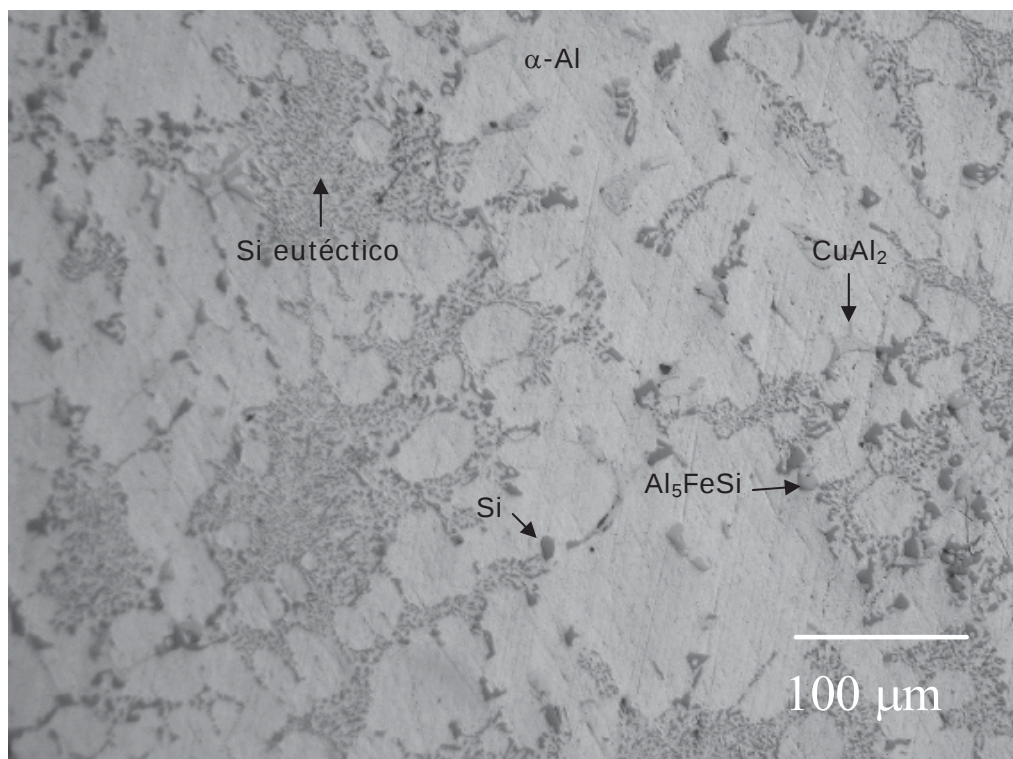


Fig. 4.2 Micrografía óptica de la aleación 2 con 2.18 % en peso de Zn en estado de colada.

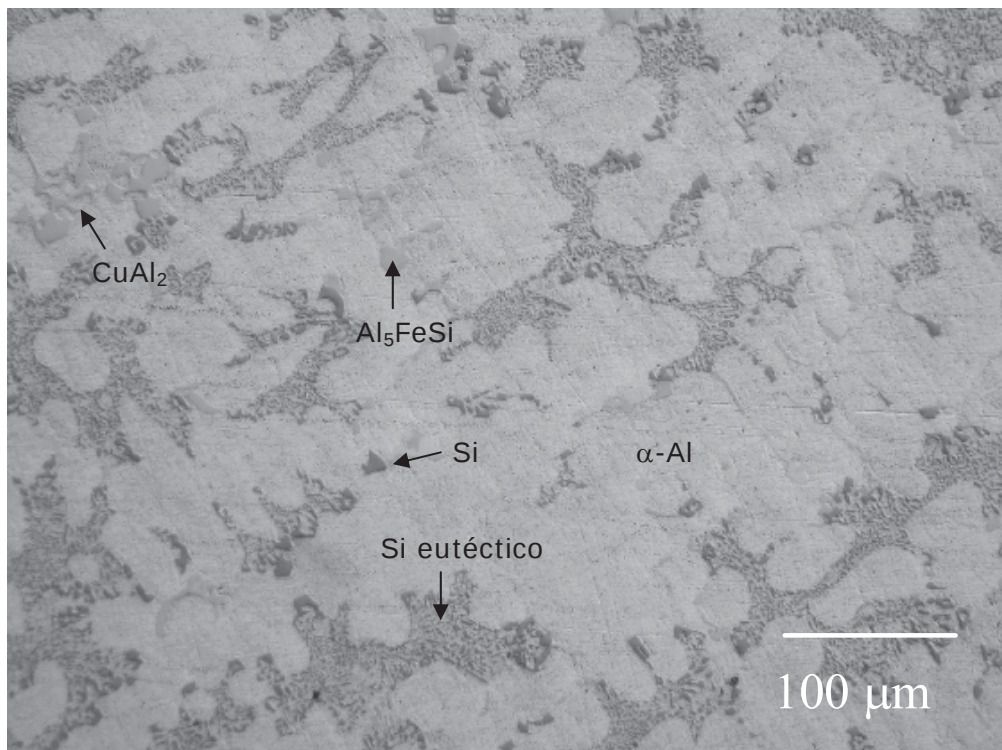


Fig. 4.3 Micrografía óptica de la aleación 3 con 3.90 % en peso de Zn en estado de colada.

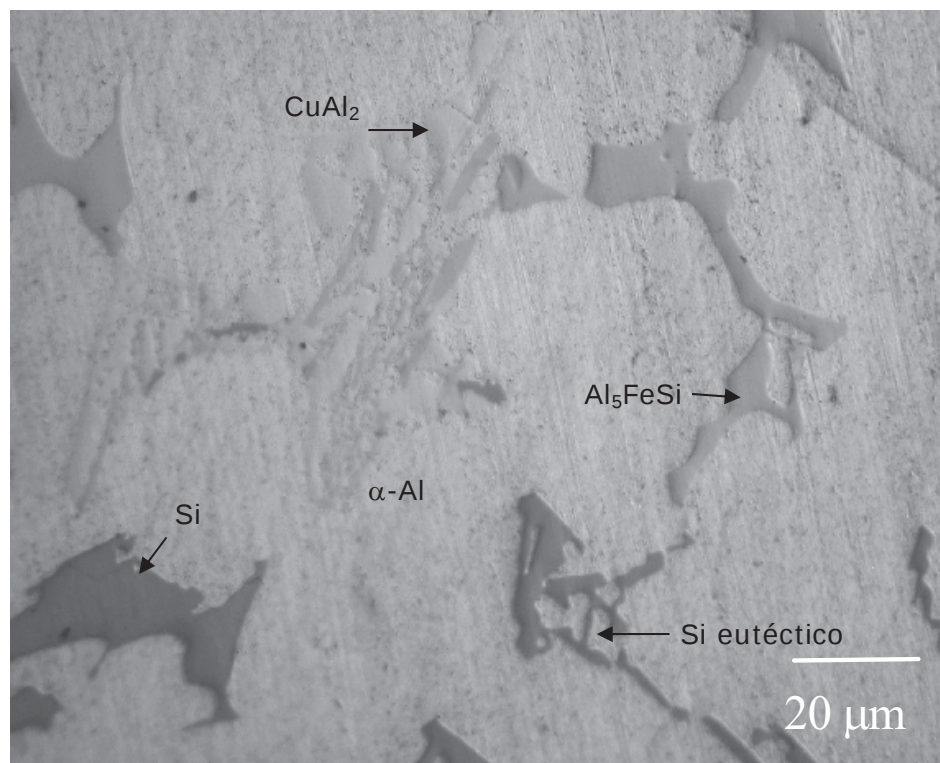


Fig. 4.4 Micrografía óptica de la aleación 1 con 0.61 % en peso de Zn donde se muestran las fases presentes en estado de colada.

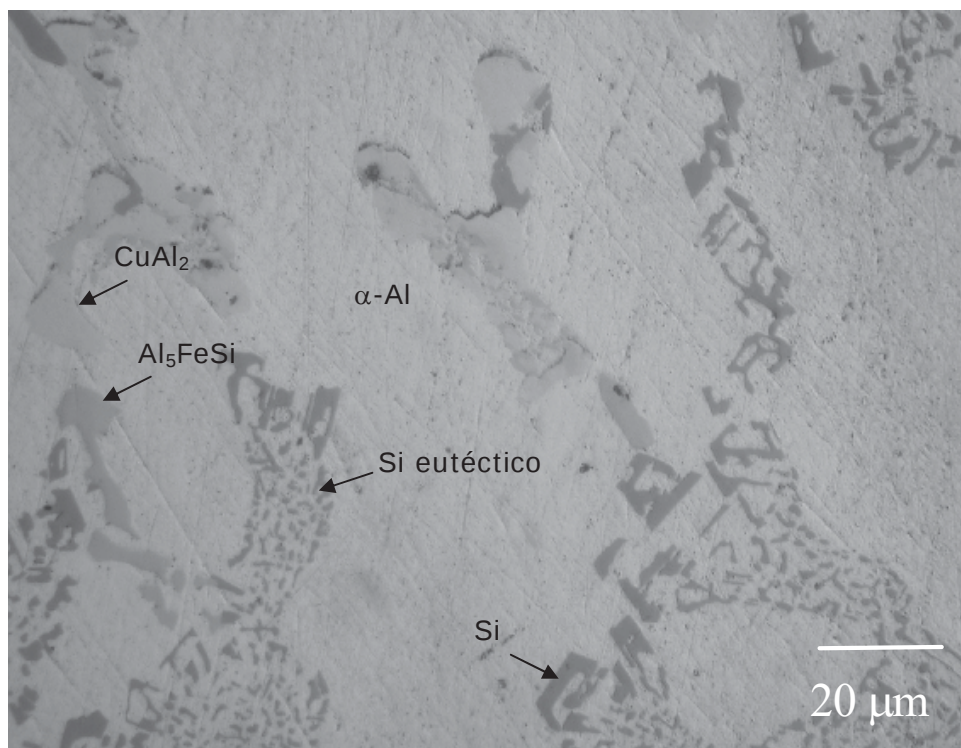


Fig. 4.5 Micrografía óptica de la aleación 2 con 2.18 % en peso de Zn donde se muestran las fases presentes en estado de colada.

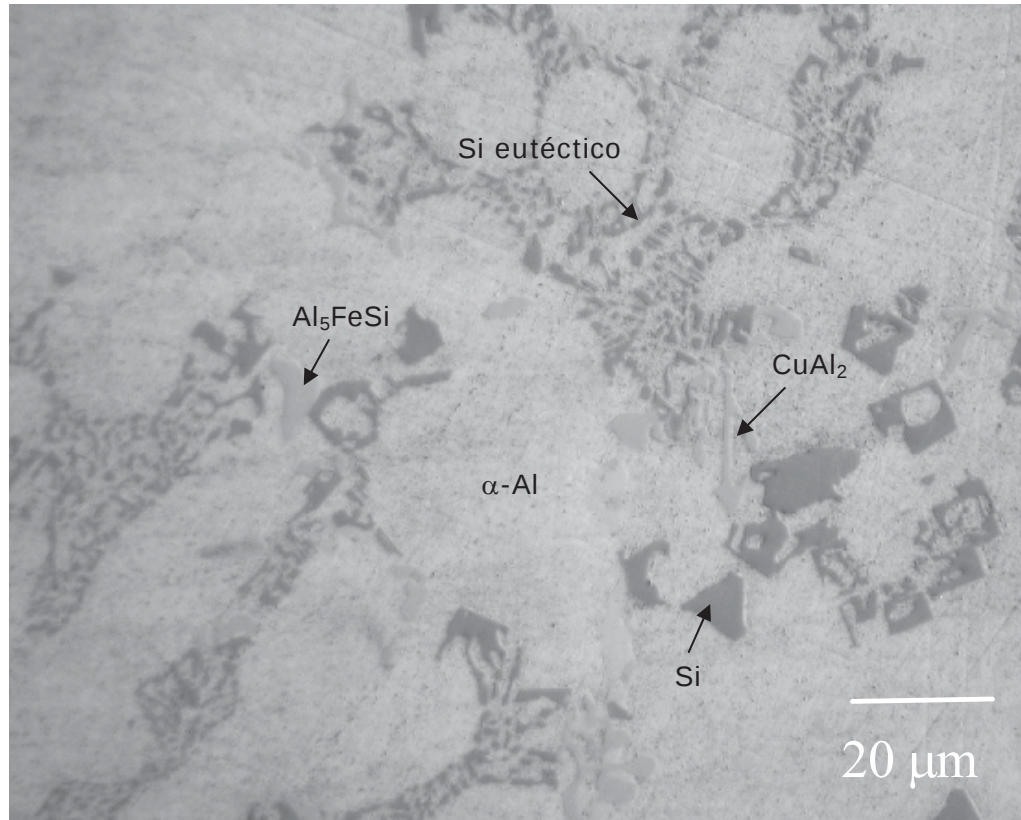


Fig. 4.6 Micrografía óptica de la aleación 3 con 3.90 % en peso de Zn donde se muestran las fases presentes en estado de colada.

En las figuras 4.7 a 4.9 se observa la morfología de las tres aleaciones mediante MEB, siendo muy similares a las obtenidas mediante microscopía óptica. Para la aleación 1, es más fácil identificar las fases a bajos aumentos ya que el tamaño de estas fases es grande, mientras que para las aleaciones 2 y 3, es necesario emplear mayores aumentos para identificarlas, como se muestra en las figuras 4.10 y 4.11. De esta manera se logró determinar la fase cuaternaria $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$, la cual se encuentra en pequeñas cantidades y en las cercanías de la fase CuAl_2 .

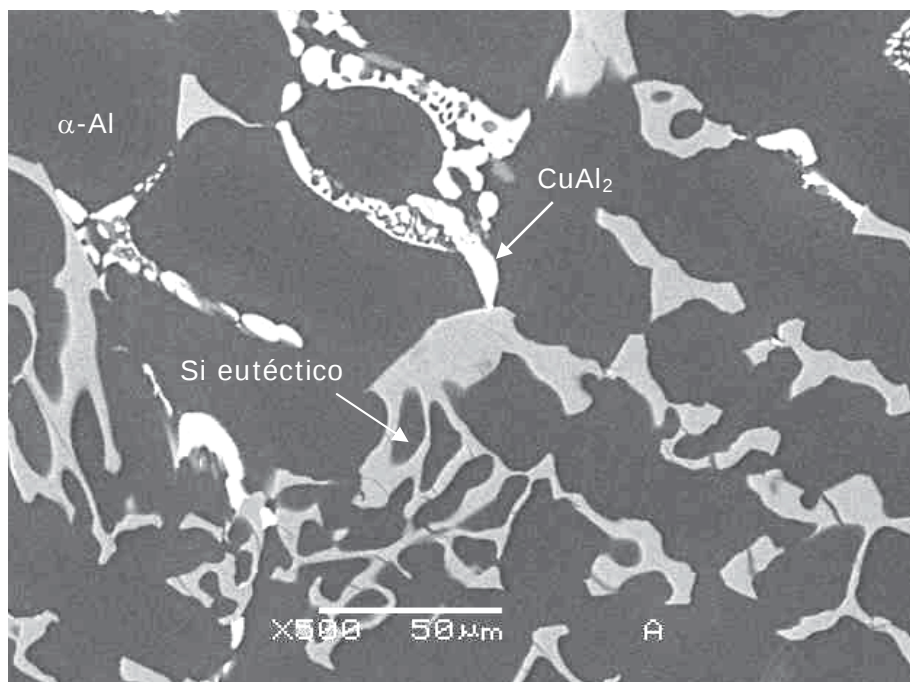


Fig. 4.7 Micrografía de la aleación 1 con 0.61 % de peso en Zn mediante MEB donde se observan las fases presentes en estado de colada .

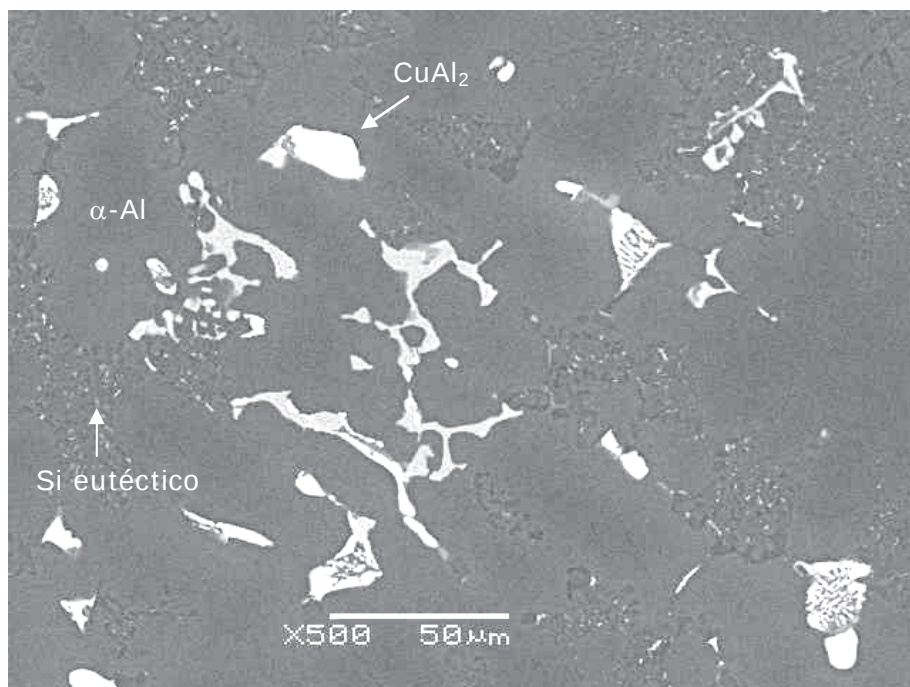


Fig. 4.8 Micrografía de la aleación 2 con 2.18 % en peso de Zn mediante MEB donde se observan las fases presentes en estado de colada.

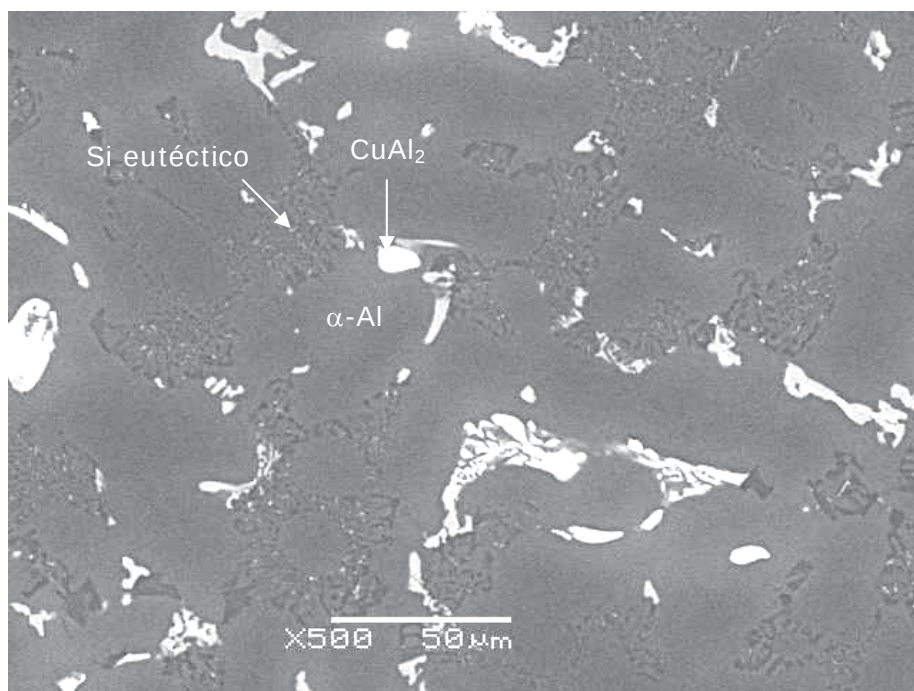


Fig. 4.9 Micrografía de la aleación 3 con 3.90 % en peso de Zn mediante MEB donde se observan las fases presentes en estado de colada.

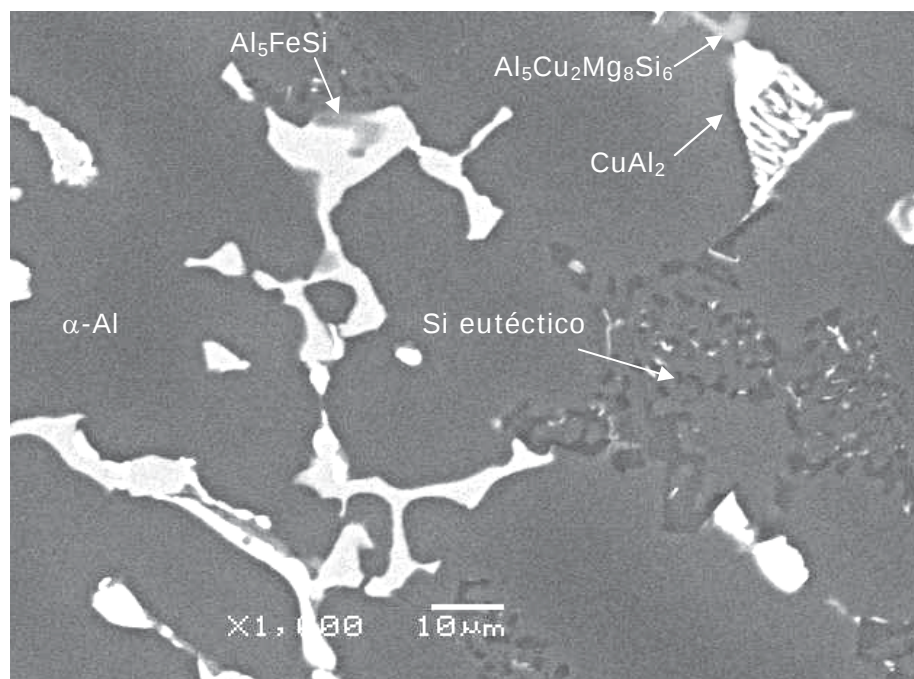


Fig. 4.10 Micrografía de la aleación 2 con 2.18 % en peso de Zn mediante MEB a mayores aumentos donde se observan las fases presentes en estado de colada .

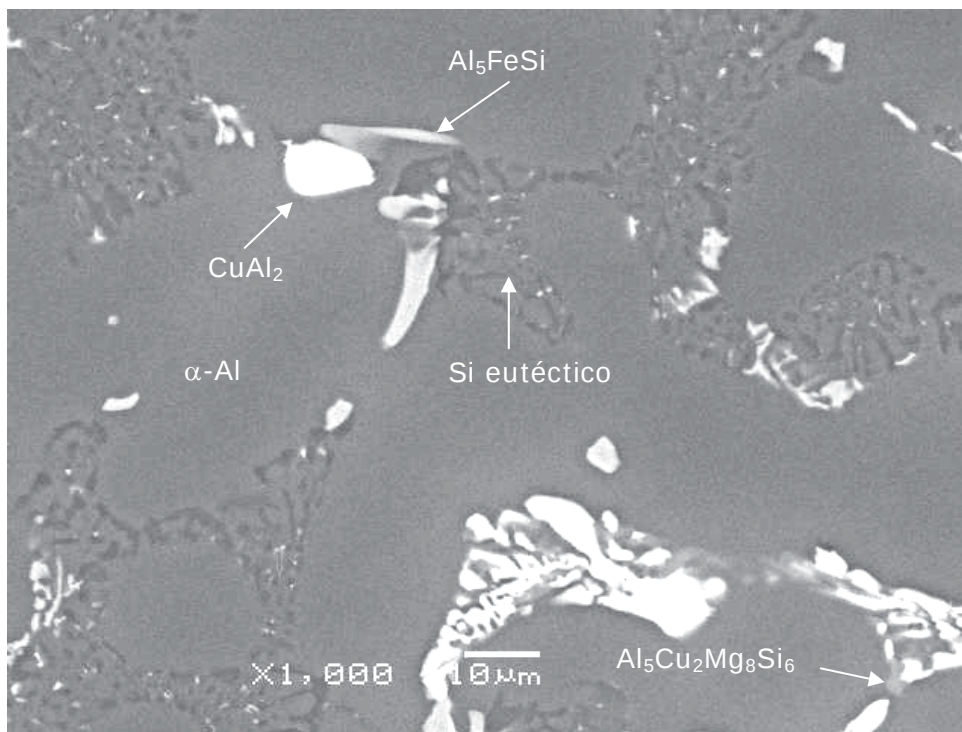


Fig. 4.11 Micrografía de la aleación 3 con 3.90 % en peso de Zn mediante MEB a mayores aumentos donde se observan las fases presentes en estado de colada.

La fase Mg_2Si la cual es frecuente en este tipo de aleaciones, tampoco fue observada ya que el contenido de magnesio es menor a 0.5 % y con estas cantidades solamente se forman partículas muy pequeñas de esta fase en las cercanías del silicio eutéctico, y se requieren cantidades mayores a 1.0 % Mg para lograr fases precipitadas oscuras en forma de “escritura china” [67].

Se observó que la mayor parte del zinc se encuentra formando la solución sólida sobre saturada, conclusión a la cual se llegó después de no observar ninguna fase rica en zinc, además de que los EDS realizados a la matriz mostraron una cantidad de zinc similar a la presente en cada aleación (0.61, 2.18 y 3.90 % de Zn). Este resultado es muy importante porque aunque el zinc no endurece de manera significativa por solución sólida al aluminio, sí pudiera participar en el proceso de precipitación formando MgZn_2 , mejorando las propiedades mecánicas de la aleación.

De resultados publicados [68], la secuencia esperada de reacciones de precipitación desde el estado líquido para estas aleaciones a bajos índices de enfriamiento (~ 0.2 °C/s) es:

1. Desarrollo de la red de dendritas de Aluminio- α : 578-577 °C;
2. Precipitación de la fase hierro β - Al_5FeSi : 572-564 °C;
3. Principal reacción que envuelve al silicio- y α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si}_2$ fase hierro: 561-559 °C;
4. Precipitación de Mg_2Si : 559-491 °C
5. Precipitación de CuAl_2 : 491-487 °C
6. Formación de eutéctico complejo conteniendo CuAl_2 y $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$: 485-479 °C

Lo anterior muestra que las fases más críticas para el tratamiento de solubilización son el CuAl_2 y el $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$, razón por la cual la temperatura de tratamiento térmico debe ser debidamente controlada para que no ocurra la fusión localizada de estas fases.

En las figuras 4.12 a la 4.17 se pueden observar los análisis mediante EDS de las fases presentes en las aleaciones obtenidas. Estos resultados están de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía para aleaciones similares.

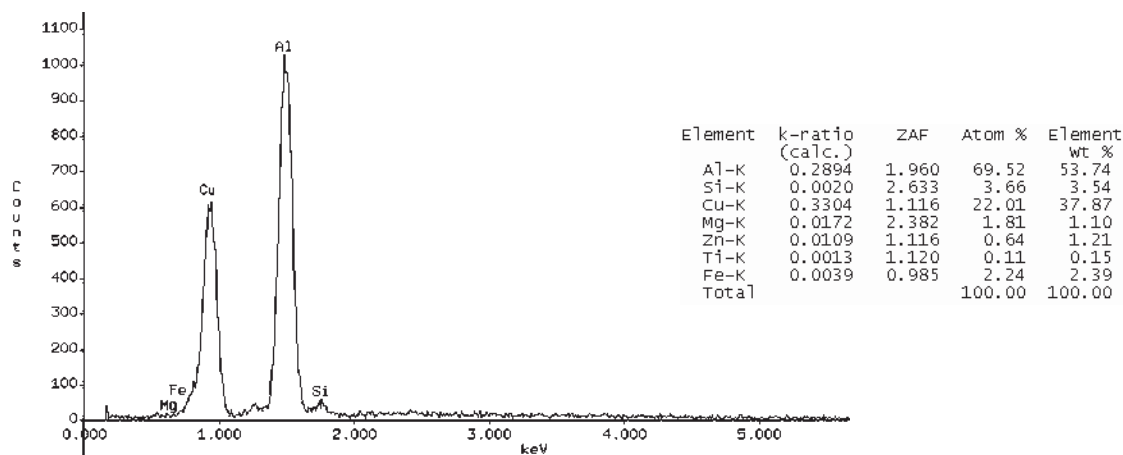


Fig. 4.12 EDS característico de la fase CuAl_2 con su correspondiente composición química, en este caso para la aleación 2.

La fase CuAl_2 se pudo apreciar en las figuras 4.4 a la 4.11 y está presente en las tres aleaciones experimentales. Esta fase es la principal fuente de Cu para el posterior envejecido de la aleación, debido a que durante el tratamiento de solución el Cu se disuelve en la matriz.

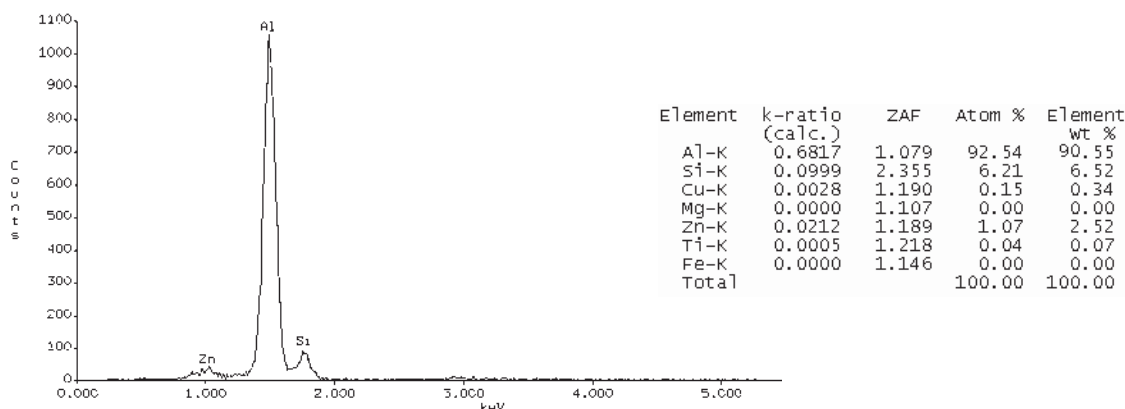


Fig. 4.13 EDS característico de la fase matriz Aluminio- α con su correspondiente composición química, en este caso para la aleación 3.

La composición de la fase Aluminio- α se modificó al aumentar el contenido de Zn en la aleación. El principal cambio observado fue el aumento del contenido de Zn en esta fase, mostrando que este elemento químico no forma ninguna fase intermetálica, sino que se encuentra formando parte de la matriz.

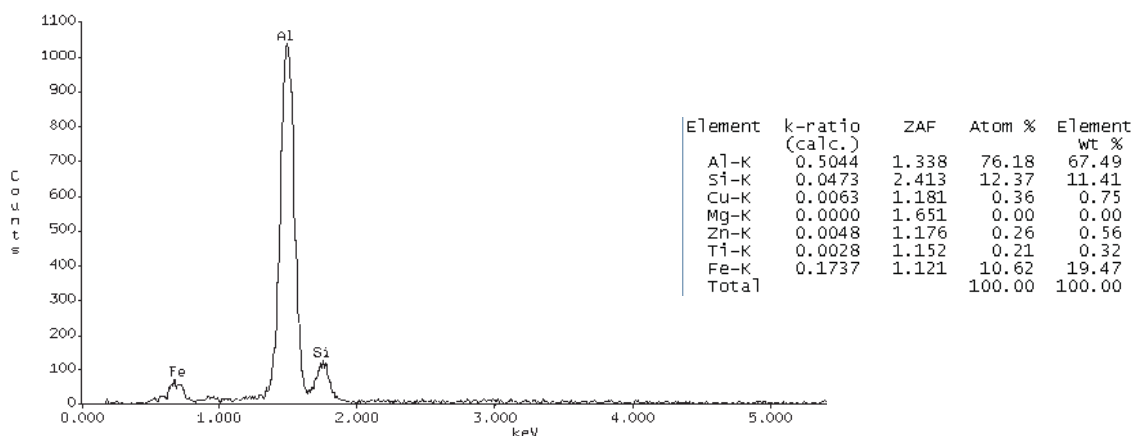


Fig. 4.14 EDS característico de la fase Al_5FeSi con su correspondiente composición química, en este caso para la aleación 2.

La formación de plaquetas duras quebradizas de la fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ es particularmente nociva en las propiedades mecánicas de la aleación ^[69]. Así que, cuando el nivel de Fe en las aleaciones 380 es mayor de 1.5 %, la aleación debe ser desechada o diluida con una aleación baja en Fe para reducir la posibilidad de precipitación de una cantidad excesiva de plaquetas β ^[70]. Hay dos formas en las que el Fe. contribuye en el endurecimiento de aleaciones Al-Si: Una es atribuida

a los procesos relacionados del Fe con el envejecimiento natural; la otra es causada por la dispersión de fases ricas en Fe a través de la matriz. Los intermetálicos de hierro, especialmente en la forma de la fase $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$, actúan como nucleantes para la fase CuAl_2 [70].

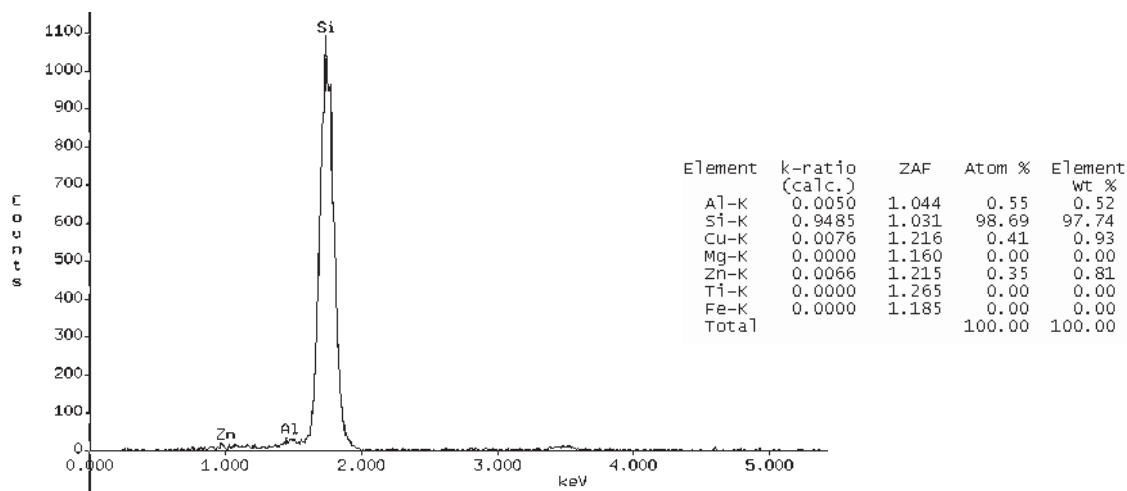


Fig. 4.15 EDS de la fase silicio con su correspondiente composición química, en este caso para la aleación 1.

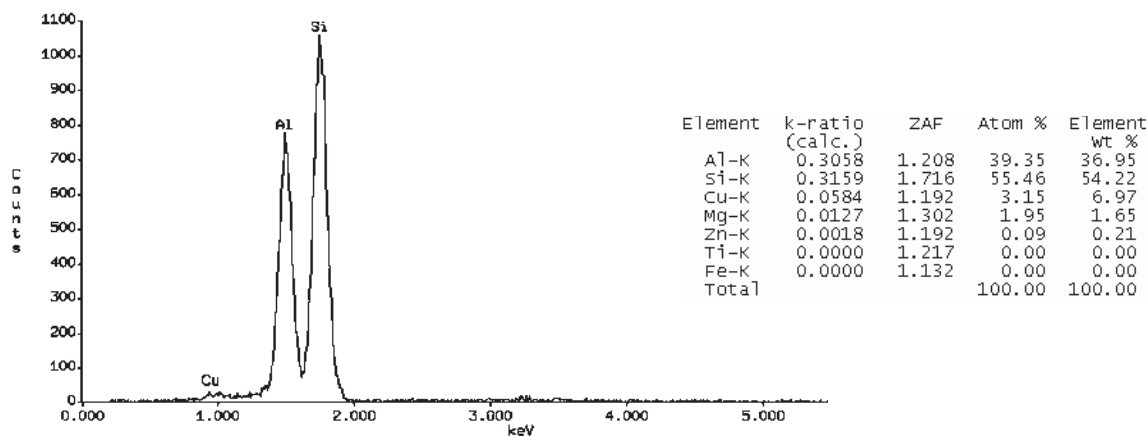


Fig. 4.16 EDS característico de la fase silicio eutéctico con su correspondiente composición química, en este caso para la aleación 3.

En un análisis mediante MEB, realizado en el Instituto Tecnológico de Morelia, se logró observar la fase cuaternaria $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$, la cual se encuentra en pequeñas cantidades, razón por lo cual no fue posible ser detectada mediante difracción de rayos-X ni por microscopía óptica. Esta fase únicamente se observó para las aleaciones 2 y 3, sin embargo no se descarta la

posibilidad de que exista en pequeñas cantidades en la aleación 1 puesto que todas tienen porcentajes similares de Fe, Mg y Si.

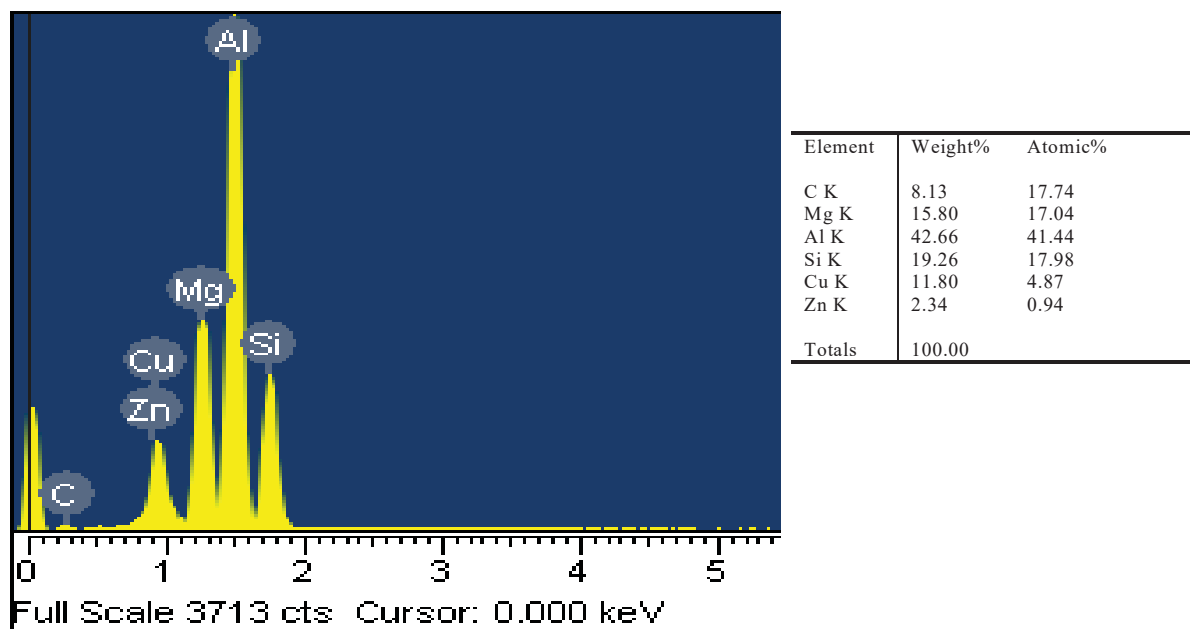


Fig. 4.17 EDS característico de la fase $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ (Q) con su correspondiente composición química, en este caso para la aleación 2.

4.2.2 Difracción de rayos-X.

En la figura 4.18 se muestra el difractograma obtenido para las tres aleaciones donde se observan los picos para las fases presentes. Se puede observar que los picos difractados para las tres aleaciones son muy similares por lo que se estima que las tres aleaciones contienen las mismas fases a excepción de la fase **Q** que se encuentra en pequeñas cantidades en las aleaciones 2 y 3 y no fue detectada por el difractómetro.

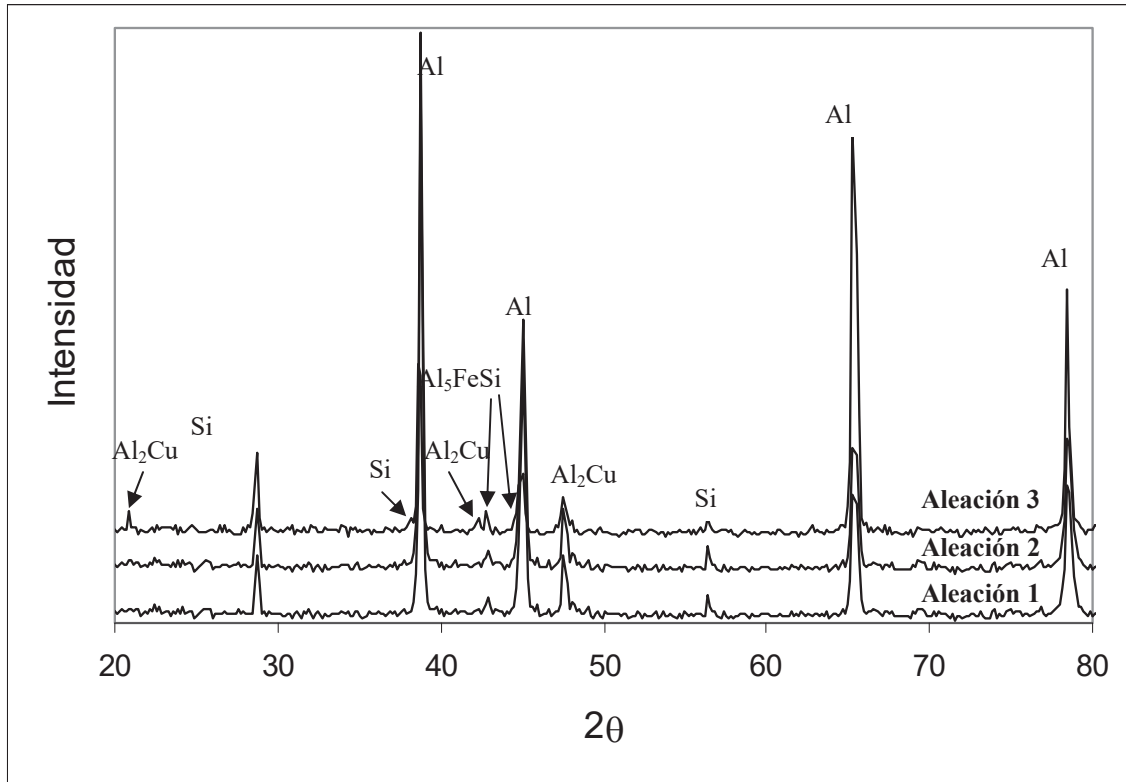


Fig. 4.18 Difractograma de las tres aleaciones en condiciones de colada donde se muestran los picos de difracción los cuales nos ayudan a determinar las fases formadas.

4.2.3 Microdureza.

En la figura 4.19 se muestran los valores promedio de la microdureza de la fase Al- α para las aleaciones obtenidas en estado de colada. Se puede observar que la microdureza de dichas aleaciones aumenta a medida que se incrementa el contenido de zinc, pues para la aleación 1 es de 88 VHN, aumentando hasta 96 y 99 para las aleaciones 2 y 3, lo cual indica que el zinc aumenta la dureza en estado de colada al encontrarse en solución sólida, además de disminuir el tamaño de las fases.

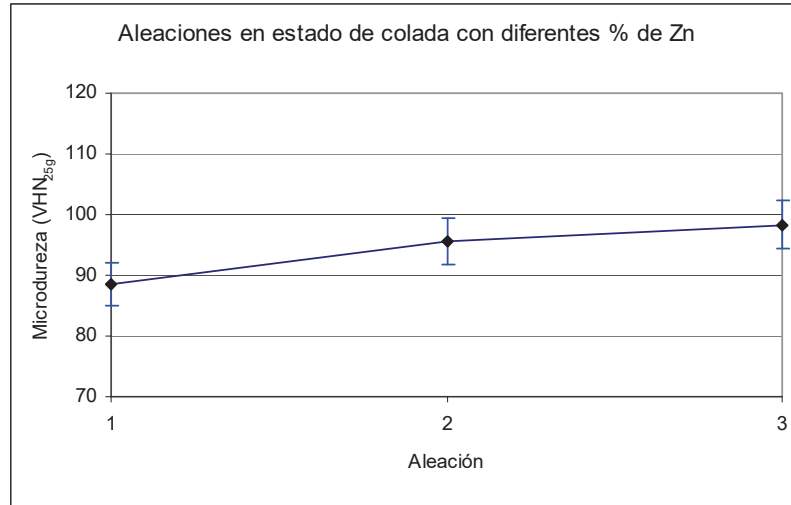


Fig. 4.19 Microdureza de las tres aleaciones de la fase Aluminio- α en condiciones de colada.

4.3 Aleaciones solubilizadas.

4.3.1 Microscopía.

En las figuras 4.20 a 4.22, se muestra la estructura de las aleaciones solubilizadas durante 8 horas a 480 °C, donde las fases presentan una tendencia a segmentarse y esferoidizar. La desintegración de las fases en fragmentos más pequeños es seguida por la esferoidización y la aglomeración. Aparentemente estos procesos ocurren simultáneamente. La descomposición de las fases ricas en Si ha sido reportada ^[71] para aleaciones Al-Si-Mg. La inestabilidad de forma de las fases eutécticas se ha explicado tomando en cuenta que la fuerza directriz para la ocurrencia del proceso es la reducción de la energía interfacial. El crecimiento o aglomeración de las partículas puede describirse mediante el proceso de maduración de los precipitados de Ostwald, donde las partículas grandes crecen a expensa de las pequeñas. Es importante considerar que el proceso de disolución debe cumplir dos objetivos: el primero es maximizar el contenido y la distribución de los elementos de aleación en la solución sólida, mientras que el segundo es disminuir la relación de aspecto de las partículas e incrementar el tamaño y espaciado entre las partículas. El primer objetivo es importante porque es la condición óptima para un buen proceso de envejecido y lograr la máxima resistencia a la cedencia, y el segundo objetivo es importante porque aumenta la ductilidad.

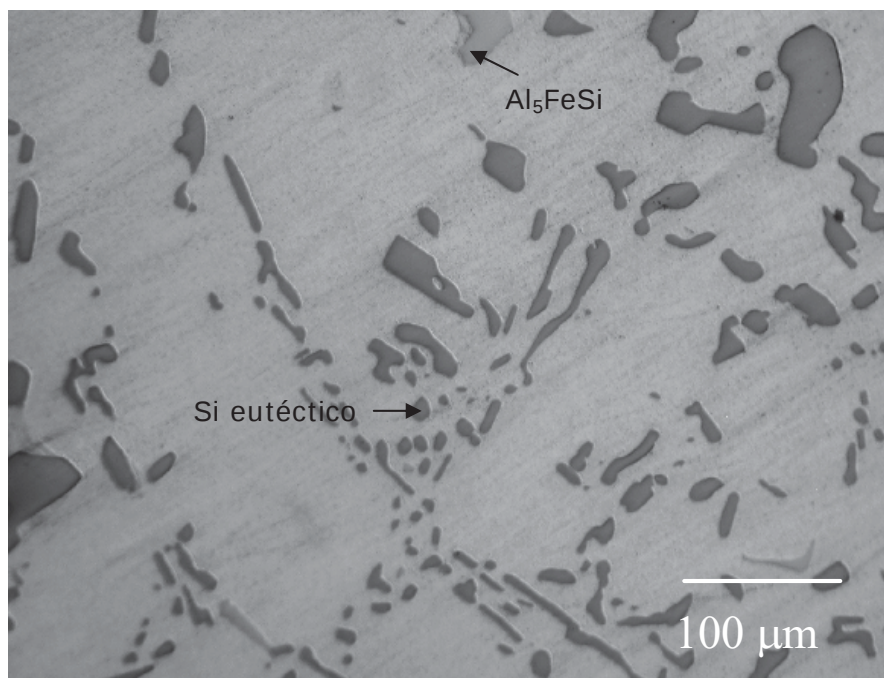


Fig. 4.20 Micrografía óptica de la aleación 1 con 0.61 % de peso en Zn, solubilizada.

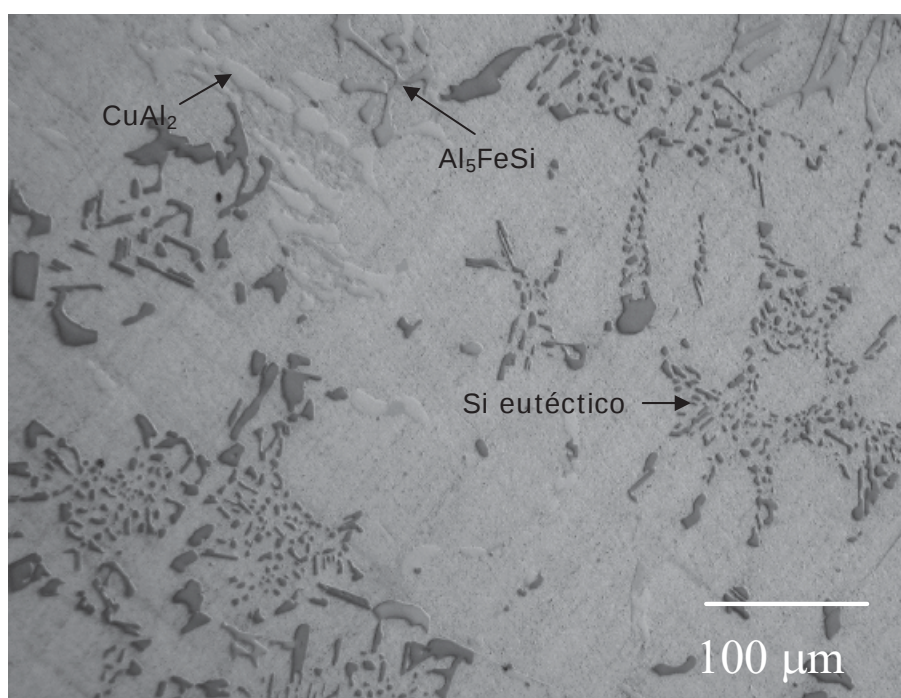


Fig. 4.21 Micrografía óptica de la aleación 2 con 2.18 % de peso en Zn, solubilizada.

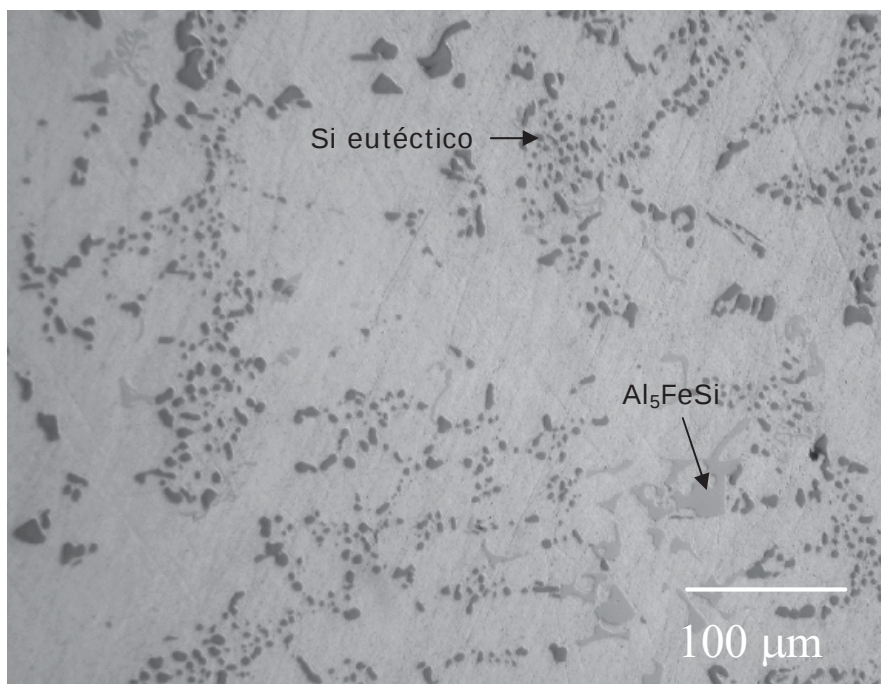


Fig. 4.22 Micrografía óptica de la aleación 3 con 3.90 % de peso en Zn, solubilizada.

Después de realizar el análisis de imágenes digitalizadas mediante el software “Sigma Scan” y comparar estos resultados con los obtenidos para las aleaciones sin tratamiento térmico de solución, se encontró que la cantidad de segundas fases disminuyó al ser solubilizadas, como se muestra en la tabla 4.2, la cual muestra que las aleaciones 2 y 3 son las que disminuyen de manera más importante la cantidad de fases desde el estado de colada. Sin embargo las tres aleaciones muestran un porcentaje semejante de segundas fases al ser solubilizadas.

Tabla 4.2 Porcentajes promedio de segundas fases en las tres aleaciones.

	As cast	Solubilizadas
Aleación 1	29.28 ± 3.15	24.81 ± 3.44
Aleación 2	36.86 ± 2.86	24.17 ± 2.21
Aleación 3	32.94 ± 3.95	22.45 ± 4.11

Cabe señalar que la solución completa de los elementos solutos en este tipo de aleaciones es imposible de obtener, fundamentalmente debido a que es una aleación compleja con varios elementos de aleación cuyo contenido sobrepasa la solubilidad sólida de la aleación binaria con el aluminio (Ejemplo: el Silicio, cuya solubilidad sólida es 1.65 % y en la aleación hay más de 8.0 %).

Independientemente de que se logre la disolución completa de los elementos de aleación se busca, primero eliminar fases intermetálicas quebradizas que disminuyen las propiedades mecánicas ^[72,73], y segundo para incrementar la resistencia y dureza en el envejecido posterior ^[74,75].

Utilizando las imágenes obtenidas mediante MEB empleando electrones retrodispersados, se pueden analizar las fases ricas en cobre como el CuAl_2 , pues éstas aparecen de un color claro, diferenciándose de las demás fases. Esta fase mostró que a medida que se aumenta el por ciento de zinc en las aleaciones, la cantidad de CuAl_2 aumenta ligeramente en el estado de solubilización como se muestra en la tabla 4.3. También se observa que en el estado de colada, el zinc disminuye la formación de CuAl_2 y de esta manera, al aumentar el cobre en solución sólida, pudiera ser una de las razones por las que la microdureza aumenta. En las figuras 4.23 a 4.25 se puede apreciar mediante la técnica de electrones retrodispersados en MEB, que la fase CuAl_2 disminuye después de aplicar el tratamiento de solución.

Tabla 4.3 Porcentajes promedio de CuAl_2 en las tres aleaciones.

	As cast	Solubilizadas
Aleación 1	11.75 $\pm$ 1.24	6.60 $\pm$ 1.51
Aleación 2	10.2 $\pm$ 2.05	7.5 $\pm$ 1.36
Aleación 3	8.70 $\pm$ 1.46	7.80 $\pm$ 1.40

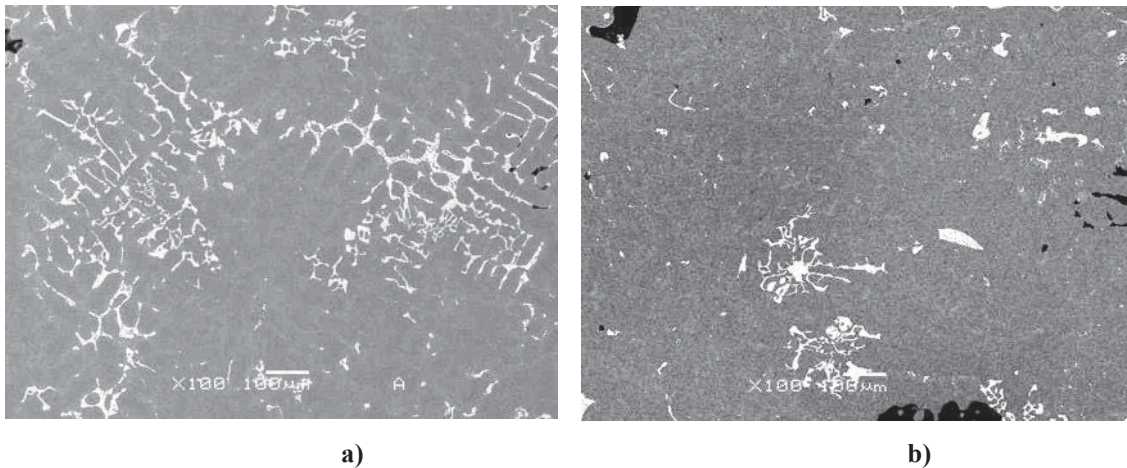


Fig. 4.23 Micrografías de MEB de la aleación 1: a) condición de colada y b) Solubilizada.

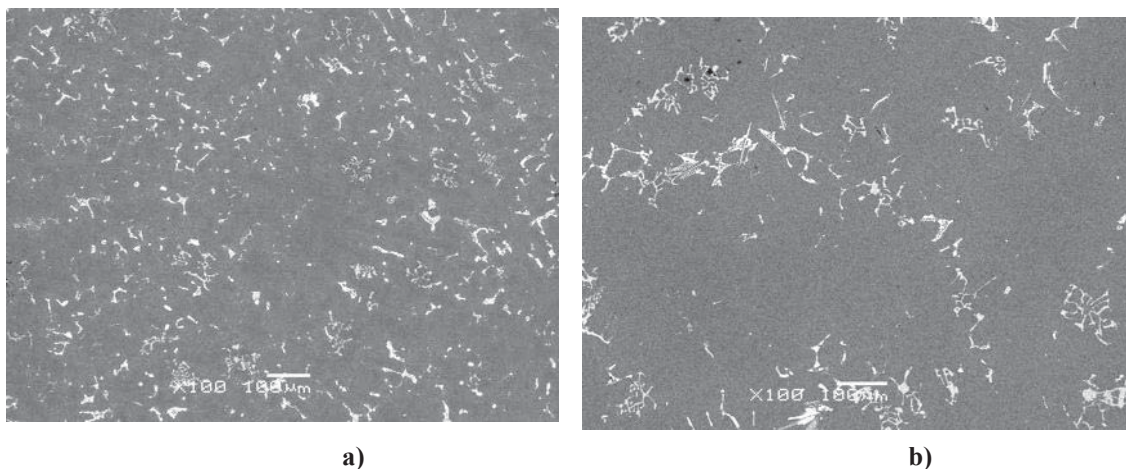


Fig. 4.24 Micrografías de MEB de la aleación 2: a) condición de colada y b) solubilizada.

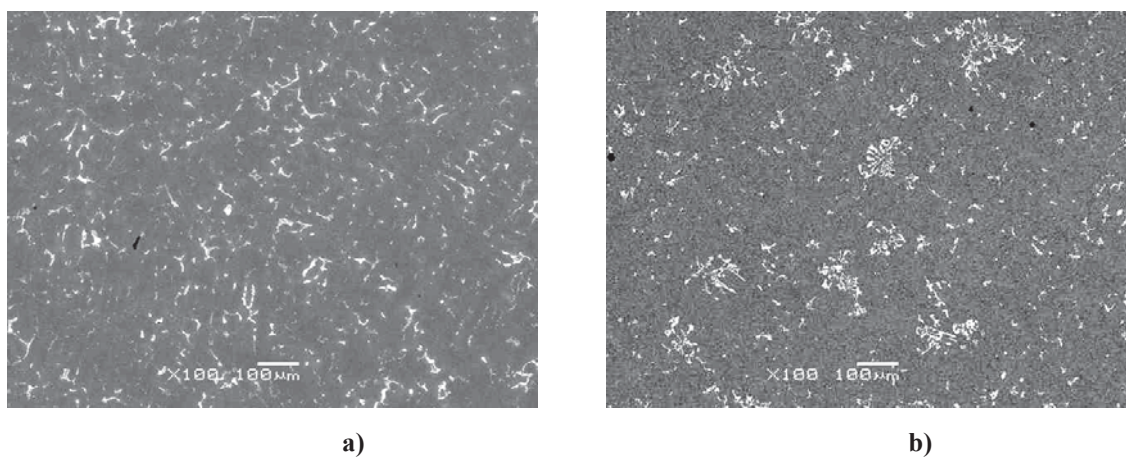


Fig. 4.25 Micrografías de MEB de la aleación 3: a) condición de colada y b) solubilizada.

4.3.2 Difracción de rayos-X.

En la figura 4.26 se observa el difractograma para las tres aleaciones sometidas al tratamiento de solución, el cual presenta un cambio en las intensidades de los picos difractados con respecto al difractograma en condiciones de colada. Para las aleaciones solubilizadas se observa que la cantidad de segundas fases disminuye, sobre todo la fase Al_5FeSi la cual solo se observa un pico de esta fase en la aleación 2, así mismo se observó esta fase en pequeñas cantidades en las micrografías tomadas para las aleaciones solubilizadas y el detector de rayos-X tuvo un limitado conteo de esta fase al igual que para la fase $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$. Así mismo, para la fase Al_2Cu se observa que ha disminuido su difracción ya que el pico que se encuentra a 21°

aproximadamente, ya no se observa claramente para las aleaciones solubilizadas. Estos resultados son acordes con las mediciones de Al_2Cu mediante análisis de fases mostrados en la tabla 4.3.

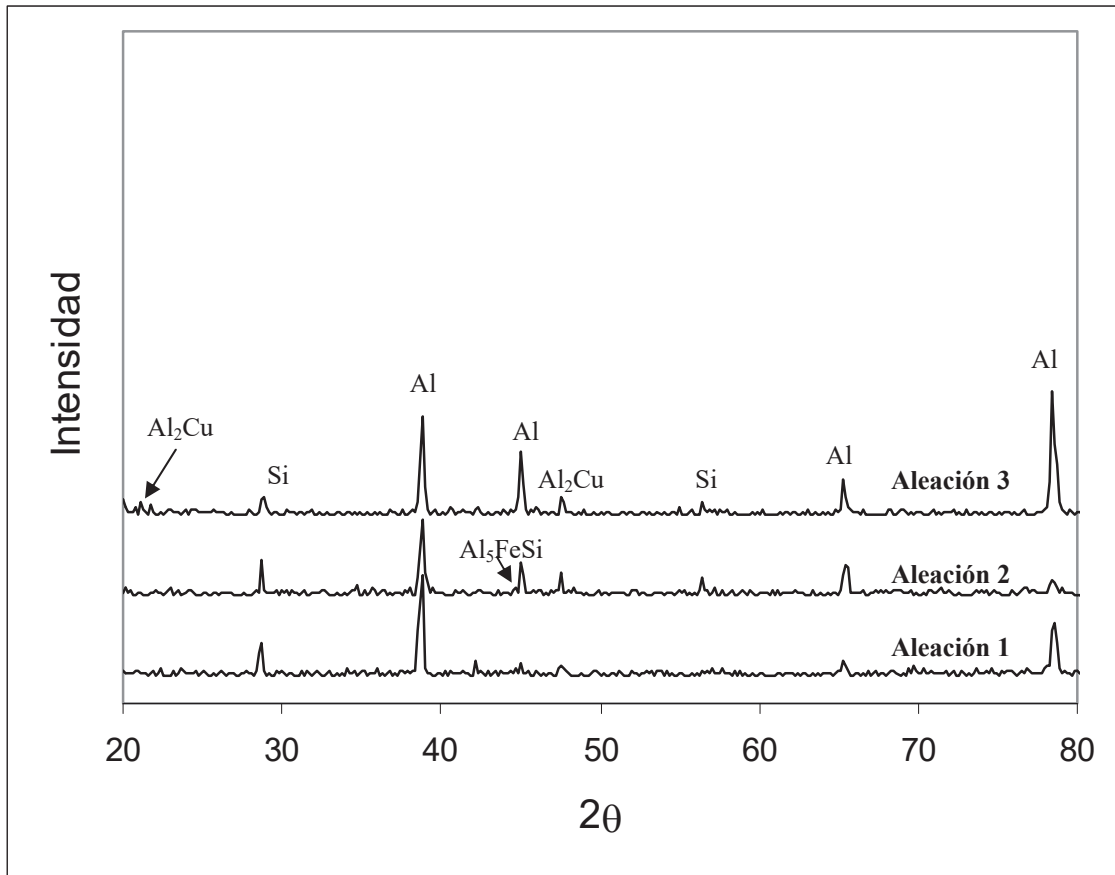


Fig. 4.26 Difractograma de las tres aleaciones en estado de disolución.

En los gráficos 4.27 a 4.29 se presentan las comparaciones de los difractogramas en estado de colada y solubilizadas para cada aleación donde se puede ver como disminuyen los picos difractados de las fases presentes y se observa que las únicas fases presentes después del tratamiento de solución fueron: $\text{Al-}\alpha$, CuAl_2 y la fase Si. Es importante recordar que el límite de detección mediante esta técnica está cercano al 5 %, por lo que las fases presentes en cantidades cercanas o menores a este por ciento no son detectadas.

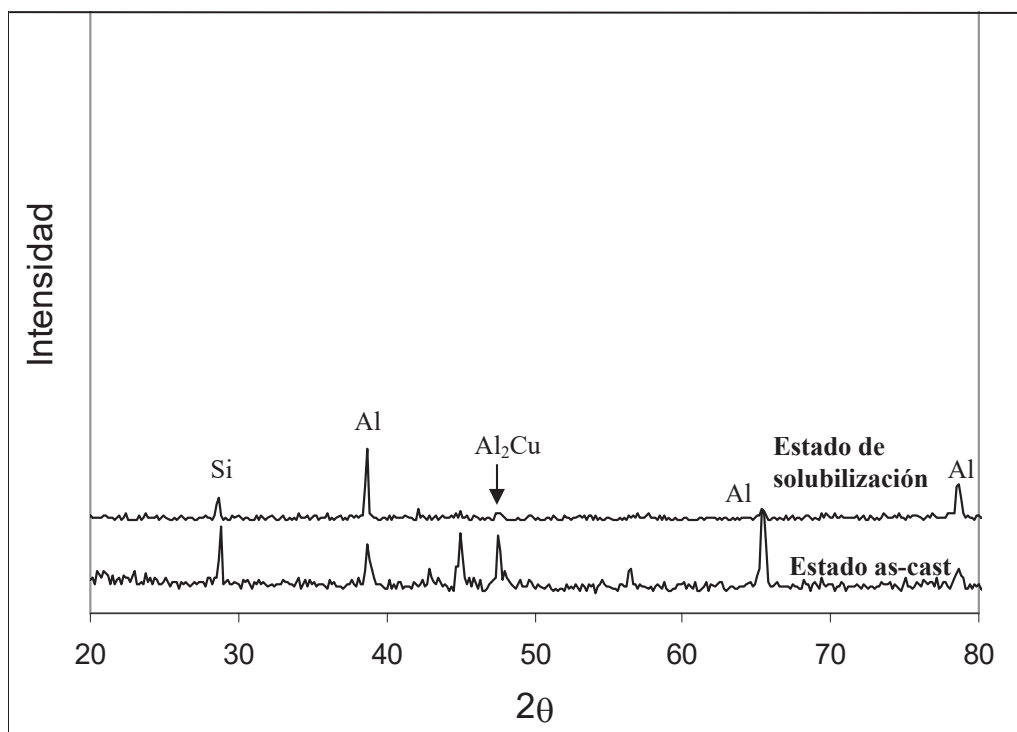


Fig. 4.27 Difractograma de la aleación 1, en condición de colada y de disolución.

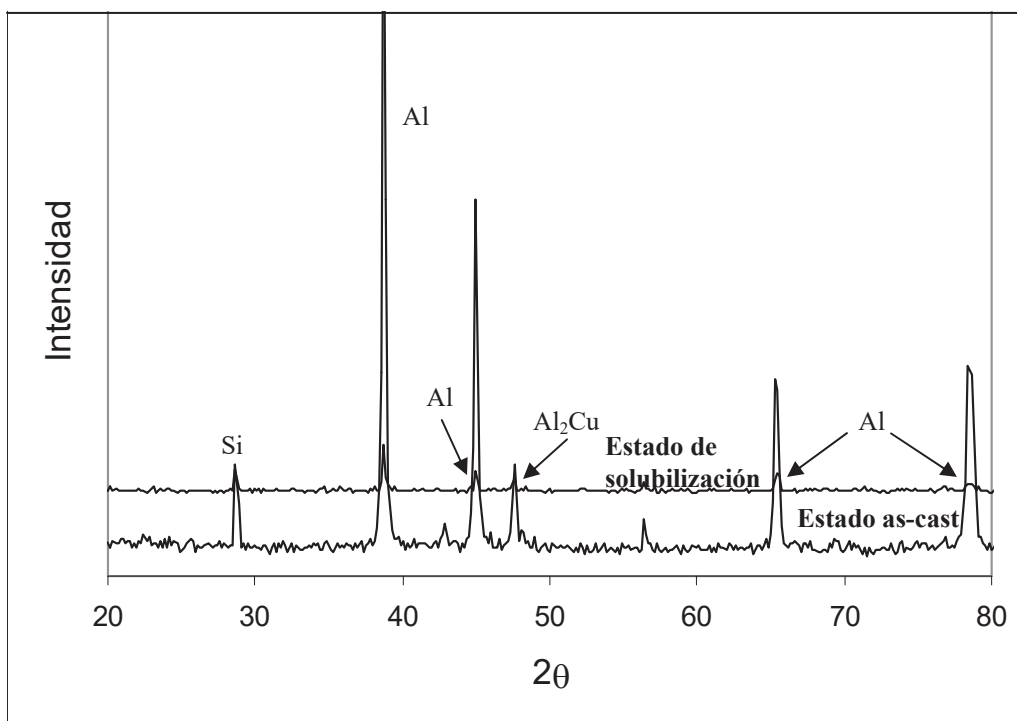


Fig. 4.28 Difractograma de la aleación 2, en condición de colada y de disolución.

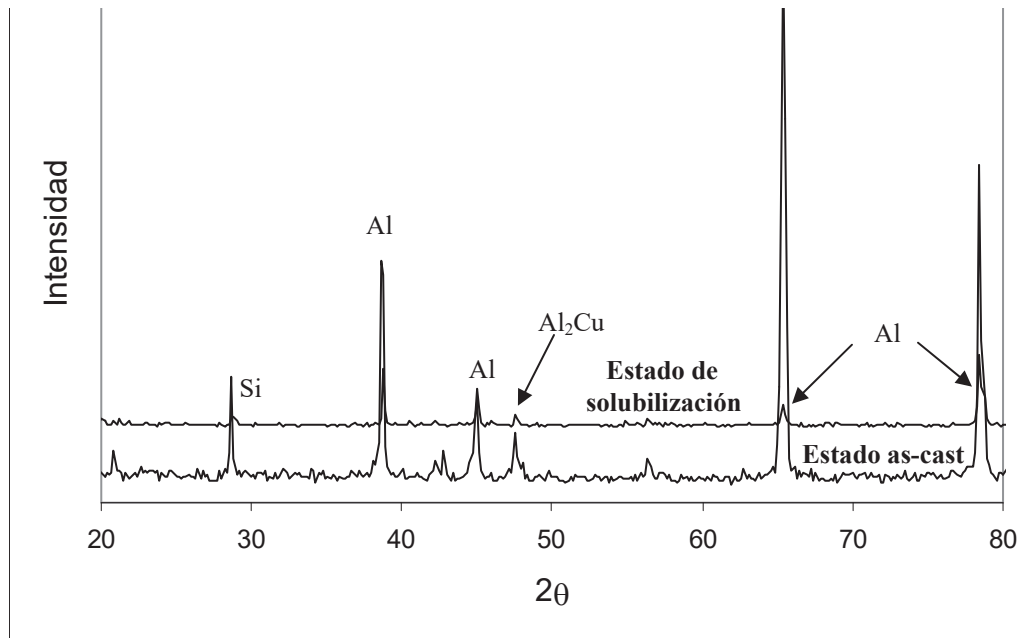


Fig. 4.29 Difractograma de la aleación 3, en condición de colada y de disolución.

4.3.3 Microdureza.

La microdureza para las aleaciones solubilizadas se muestra en la gráfica 4.30 donde se observa un incremento en las tres aleaciones con respecto a las as-cast, superando los 110 VHN para la aleación 1 y llegando hasta 120 para la aleación 3, significativamente superior a la microdureza obtenida en el estado as-cast, la cual es menor a 100 VHN, lo cual se puede explicar debido a que aumenta el contenido de elementos de aleación en la solución sólida después de realizarse el temple, lo que refuerza el mecanismo de endurecimiento por solución sólida.

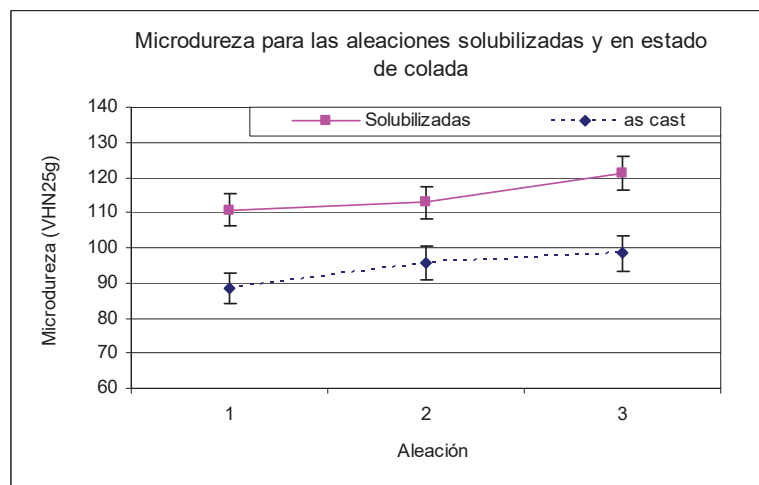


Fig. 4.30 Microdureza de las tres aleaciones solubilizadas.

4.4 Aleaciones envejecidas.

4.4.1 Microdureza.

En las figuras 4.31 a 4.36 se observa el comportamiento de la microdureza en las tres aleaciones para diferentes condiciones de envejecido.

En la figura 4.31 se muestra la variación de la dureza con respecto al tiempo de precipitación para las tres aleaciones sometidas a 150 °C, donde el tiempo cero “0” corresponde al estado de solución. Puede observarse que para las tres aleaciones primero existe una disminución de la dureza, pudiendo deberse a la pérdida de soluto de la matriz y relajamiento de esfuerzos producidos durante el temple; posteriormente se incrementa la dureza debido al proceso de precipitación. Puede notarse que la aleación 3, con mayor contenido de zinc es la que alcanza mayor dureza (142 VHN) lográndose ésta para un tiempo de 24 horas. La razón de este comportamiento puede deberse a la formación de ciertos precipitados formados a 150 °C y tiempos largos. La aleación 1, con menor contenido de zinc es la que alcanza menor dureza para esta temperatura, llegando apenas a los 115 VHN para un tiempo de 5 horas. Para la aleación 2, se observa un endurecimiento cercano a los 130 VHN a tiempos de 4 horas logrando una estabilización hasta 20 horas y un decremento a tiempos mayores. Dicho decremento se observa en todas las aleaciones y condiciones de envejecido debido al sobre-envejecido que sufren las muestras.

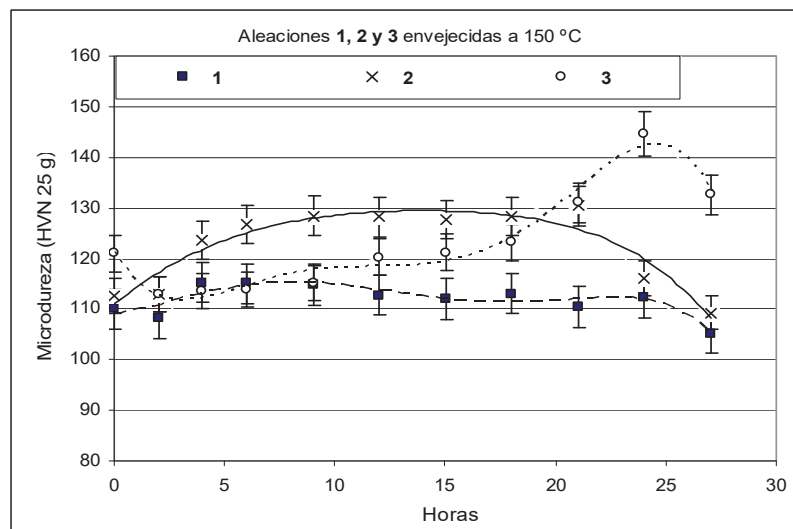


Fig. 4.31 Microdureza de las aleaciones experimentales envejecidas a 150 °C.

En la figura 4.32 se muestra el comportamiento de la dureza con respecto al tiempo de precipitación a una temperatura de 180 °C para las tres aleaciones. Ahora la dureza máxima se presenta en la aleación 1 (0.60 % Zinc), llegando a cerca de 140 VHN a tiempos más cortos, de aproximadamente 4 horas, para posteriormente lograr una estabilización acompañada de un decremento en la dureza. Para la aleación 2 (2.18 %Zn) se alcanza un rápido endurecimiento a 2 horas (132 VHN) seguido de una estabilización. La aleación 3, alcanza su máximo endurecimiento a mayores tiempos, siendo éste de 12 horas, alcanzando 136 VHN. También se observa que las tres aleaciones logran un aumento en la dureza a menores tiempos que a la temperatura de 150 °C.

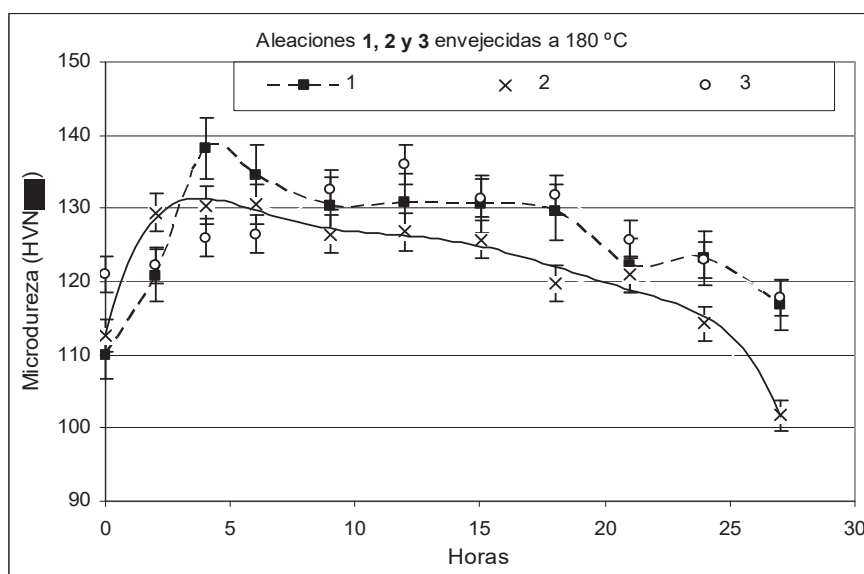


Fig. 4.32 Microdureza de las aleaciones experimentales envejecidas a 180 °C.

Para las aleaciones sometidas a envejecido a 210 °C se observa que esta temperatura es muy elevada ya que solo se observa un rápido endurecimiento para la aleación 1, llegando hasta 130 VHN, para posteriormente disminuir su dureza, produciéndose un sobre-envejecido muy pronunciado (figura 4.33). Las aleaciones 2 y 3 no mostraron mayor endurecimiento a esta temperatura.

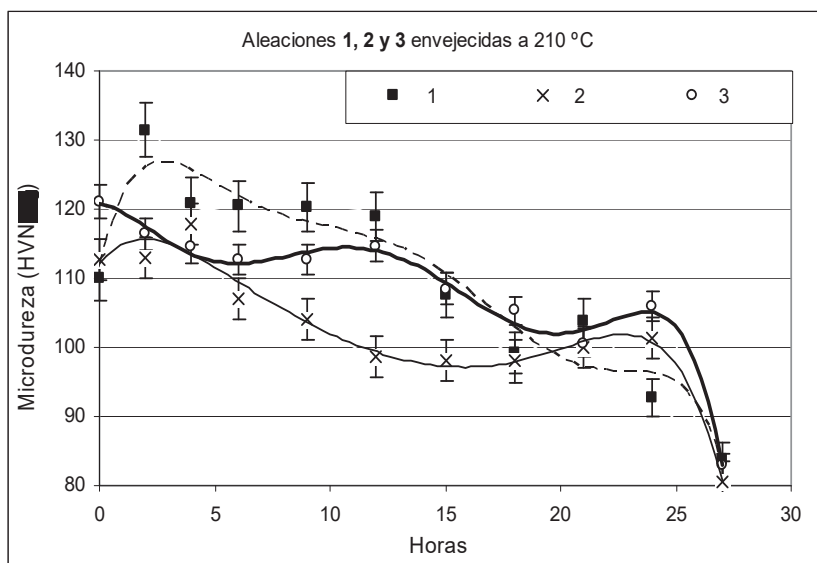


Fig. 4.33 Microdureza de las aleaciones experimentales envejecidas a 210 °C.

Graficando ahora las tres condiciones de temperatura y manteniendo constante el contenido de Zn, se puede observar el efecto de la temperatura con respecto a la dureza para cada aleación obtenida. En la figura 4.34 se muestra la aleación 1 con 0.6% Zn para las tres temperaturas de envejecido. Se puede observar que la temperatura de 180 °C es la que alcanza mayor dureza, mientras que la temperatura de 150 °C no muestra un incremento notable. Este comportamiento muestra que la temperatura es un factor muy importante para el aumento de la microdureza.

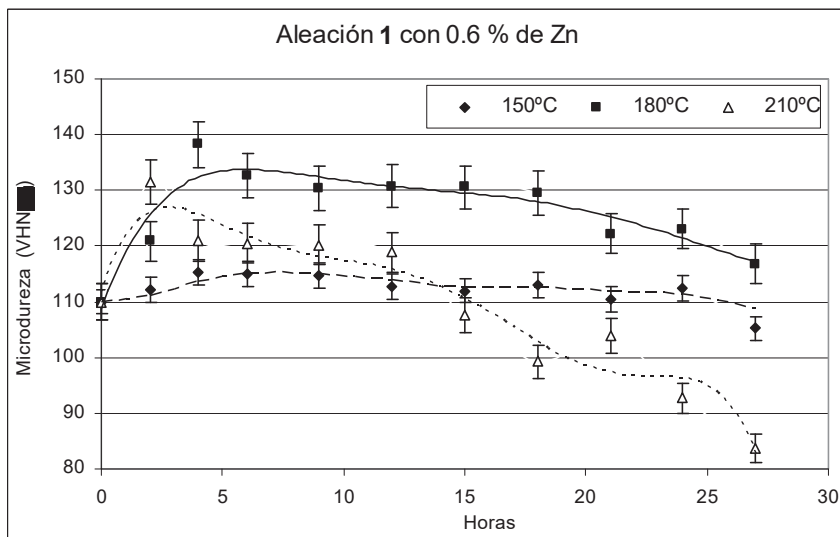


Fig. 4.34 Microdureza de la aleación 1 envejecida a diferentes temperaturas.

En la figura 4.35 se muestra la aleación 2 para las tres temperaturas de envejecido donde se observa que las temperaturas de 150 y 180 °C incrementan su dureza, siendo más rápido a 180 °C, pero no presentan diferencias significativas en los valores máximos alcanzados (130 VHN). Mientras que para la temperatura de 210 °C la dureza sufre un decremento importante.

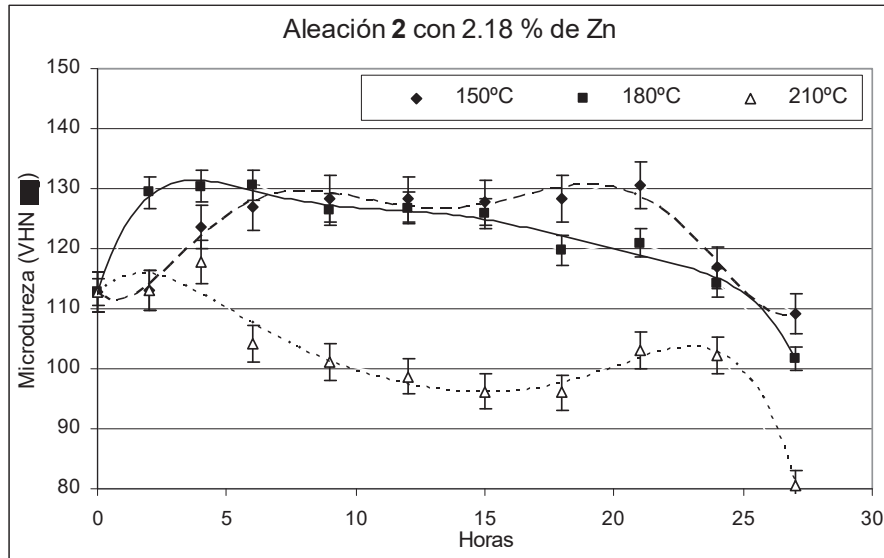


Fig. 4.35 Microdureza de la aleación 2 envejecida a diferentes temperaturas.

Para la aleación 3, sometida a diferentes temperaturas (figura 4.36), se observa que para la temperatura de 210 °C sigue habiendo un decremento notable en la dureza, mientras que a la temperatura de 150 °C se obtiene el máximo de dureza a un tiempo de 24 horas (140 VHN), pudiendo deberse a que los compuestos formados para esta composición requieran tiempos largos y bajas temperaturas. Para una temperatura de 180 °C se observa un incremento importante de dureza hasta llegar a un máximo cercano a 136 VHN, para después disminuir gradualmente con el tiempo.

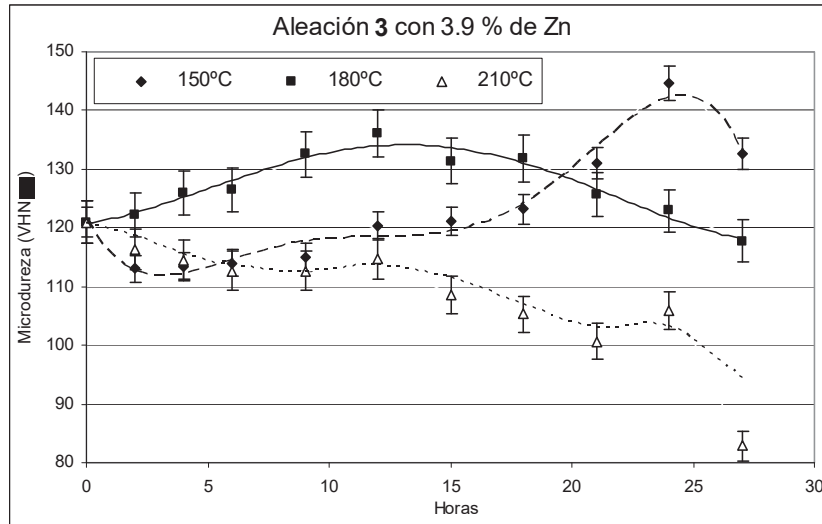


Fig. 4.36 Microdureza de la aleación 3 envejecida a diferentes temperaturas.

Utilizando el software STATGRAPHICS 4.1 Plus se pudo relacionar el comportamiento de la microdureza para diferentes condiciones experimentales. Para estos fines se utilizó un diseño factorial 3^3 tomando tres niveles de las variables de entrada (tiempo, temperatura y contenido de Zn) y así correlacionarlos con la variable de salida (microdureza). Se encontró la correlación entre las variables experimentales y la microdureza, la cual se define con un error de 5 % mediante la ecuación de regresión siguiente:

$$Hv = -396.03 + 3.87008 \times t + 5.43604 \times T + 18.8343 \times Zn - 0.0256 \times t^2 - 0.02 \times t \times T + 0.0242424 \times t \times Zn - 0.0138889 \times T^2 - 0.143098 \times T \times Zn + 1.40802 \times Zn^2$$

Donde: Hv = Microdureza Vickers

t = Tiempo (Hr)

T = Temperatura (°C)

Zn = Contenido de Zinc (% en peso)

En la figura 4.37 se analiza la influencia de cada uno de los coeficientes de regresión obtenidos en la ecuación de regresión. Como puede observarse la temperatura y el tiempo son los factores más importantes, mientras que el contenido de Zn no influye tanto,

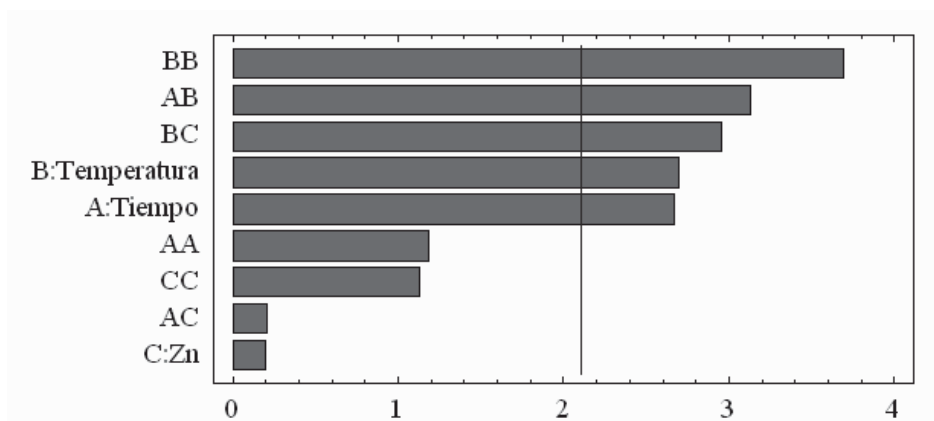


Fig. 4.37 Efecto de los coeficientes de regresión sobre la microdureza.

Después de analizar de manera individual cada una de las variables experimentales se pudo corroborar que el tiempo y la temperatura originan los cambios más importantes en la microdureza (ver figura 4.38), mientras que el contenido de Zn no provoca cambios significativos durante el envejecido.

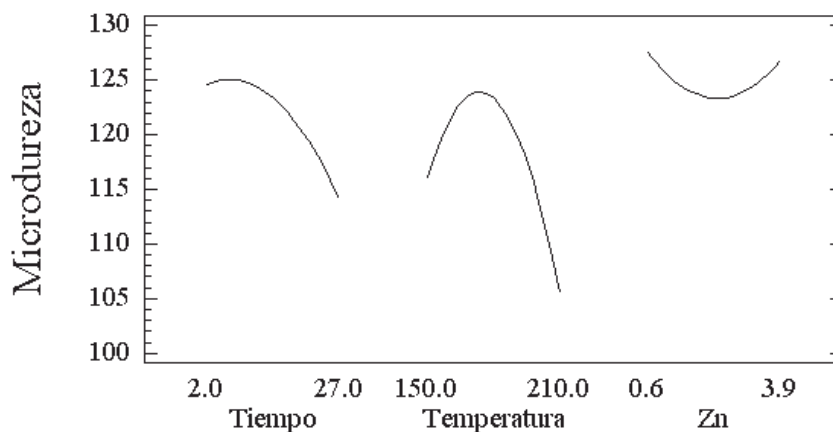


Fig. 4.38 Efecto de las variables experimentales sobre la microdureza.

Utilizando el software antes mencionado, se obtuvieron gráficos de superficie en los cuales se pueden relacionar las condiciones experimentales con el comportamiento de la microdureza. En la figura 4.39 se puede observar cómo influyen el tiempo y el contenido de Zn sobre la microdureza para cada temperatura de envejecido. Para 150 °C los valores máximos se obtienen para altos contenidos de Zn, sin influir significativamente el tiempo, mientras que para 180 °C los valores máximos se obtienen para tiempos cortos sin influir significativamente el contenido de Zn. Para esta temperatura, los mínimos de microdureza aparecen para tiempos

largos. En el caso de 210 °C los máximos se obtuvieron para tiempos cortos, disminuyendo la microdureza para tiempos largos.

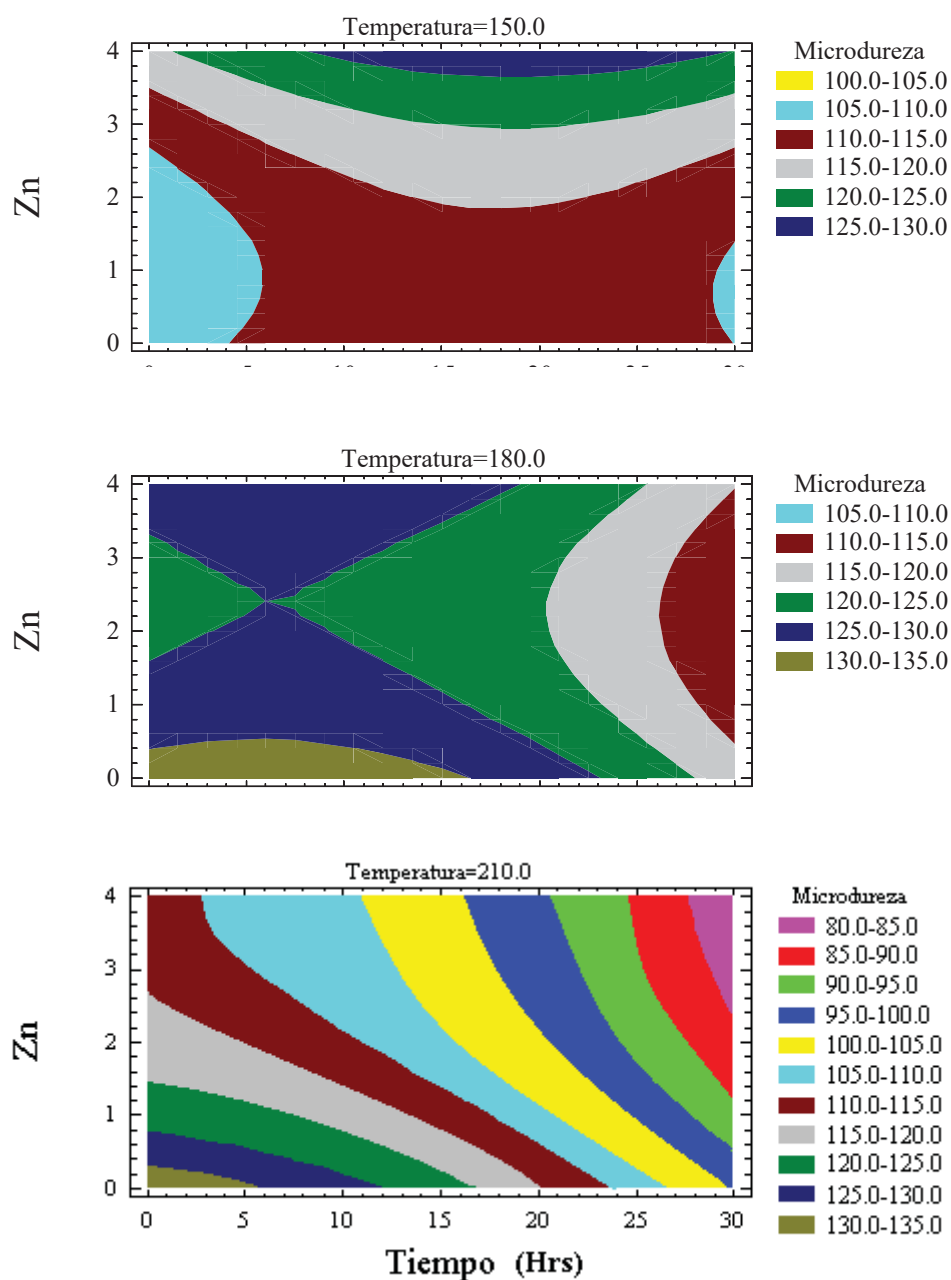


Fig. 4.39 Efecto del tiempo y el contenido de Zn sobre la microdureza para las temperaturas de trabajo (150, 180 y 210 °C).

De igual manera se realizó este análisis tomando en cuenta la influencia de la temperatura y el tiempo sobre la microdureza, para los contenidos diferentes de Zn. En la figura 4.40 se pudo

observar que para los tres contenidos de Zn los máximos de microdureza están ubicados en combinaciones de tiempos cortos y temperaturas diferentes. Para el caso de la aleación con 0.6 % de Zn las temperaturas de los máximos están alrededor de 190 °C, mientras que para la aleación con 2.18 % de Zn esta temperatura es ligeramente menor, y para la aleación con 3.9 % de Zn disminuye hasta cerca de 170 °C, lo cual podría estar originado por la mayor respuesta al envejecido.

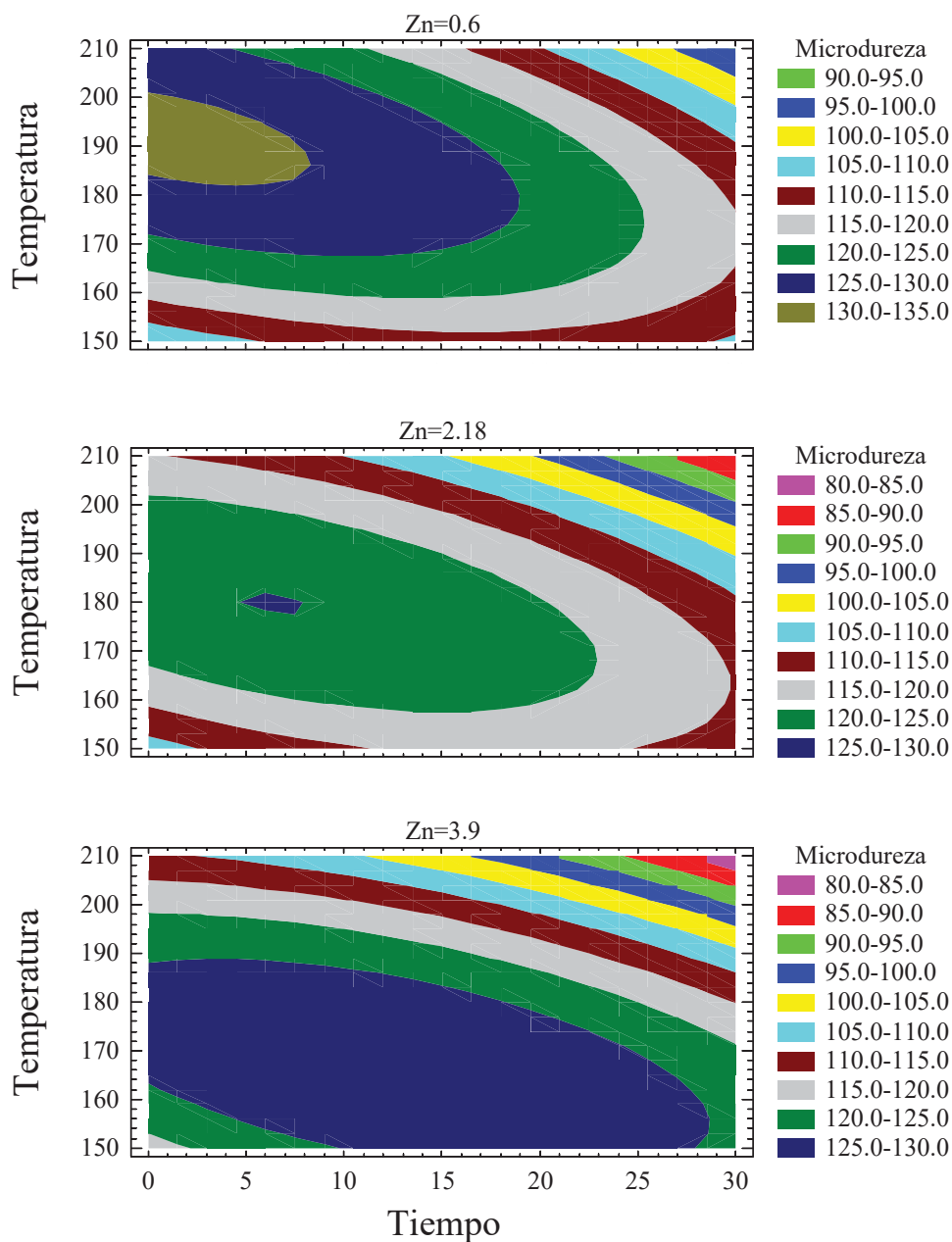


Fig. 4.40 Efecto del tiempo y la temperatura sobre la microdureza para las composiciones experimentales (0.6, 2.18 y 3.9 % Zn en peso).

4.4.2 Microscopía electrónica de barrido.

En las figuras 4.41 a 4.43 se observan solo fotografías representativas para estas aleaciones mediante MEB a altos aumentos pudiéndose observar los precipitados formados. En este caso para la aleación 2 envejecida a 180 °C durante 12 horas. Dichos precipitados se observan como pequeños puntos claros en la matriz. Cabe señalar que mediante ésta técnica de microscopía no es posible obtener suficiente información sobre los precipitados, como por ejemplo determinar su composición química. Para un estudio más detallado sobre los precipitados es necesario realizar microscopía electrónica de transmisión.

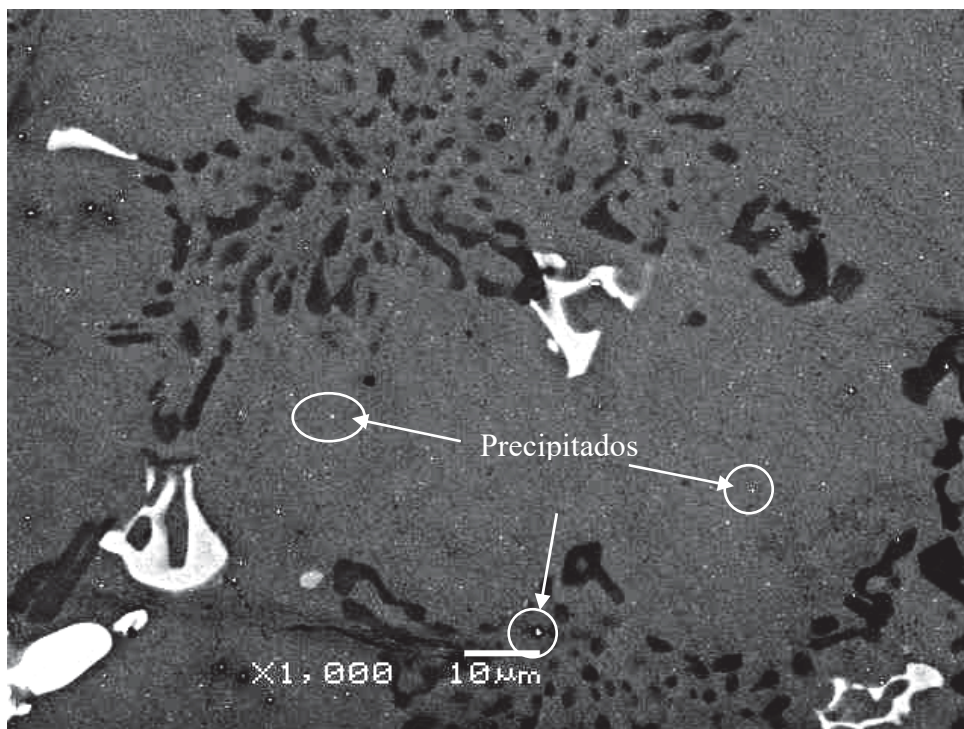


Fig. 4.41 Micrografía a 1000x mediante MEB donde se aprecian las fases y pequeños precipitados formados en la aleación 2 envejecida a 180 °C durante 12 Hrs.

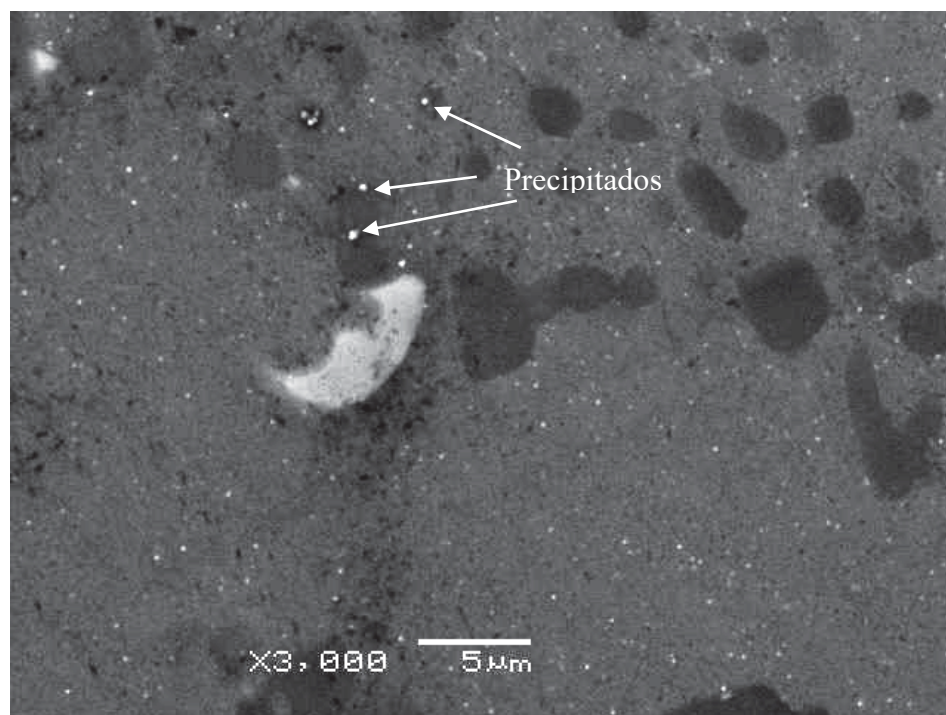


Fig. 4.42 Micrografía a 3000x mediante MEB donde se aprecian las fases y pequeños precipitados formados en la aleación 2 envejecida a 180 °C durante 12 Hrs.

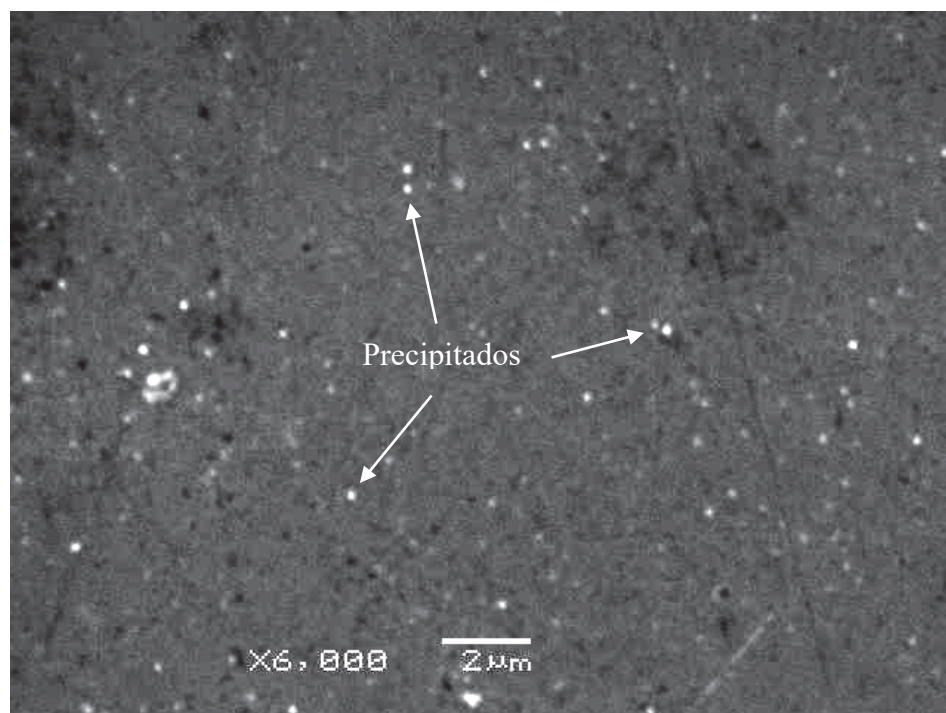


Fig. 4.43 Micrografía a 6000x mediante MEB donde se aprecian los precipitados formados en la aleación 2 envejecida a 180 °C durante 12 Hrs.

Capítulo 4

Conclusiones

1. La adición de Zn a la aleación de aluminio 380 originó la modificación del eutéctico Al-Si, pues la forma acicular de esta fase se modificó a fibrilar dendrítica para las aleaciones 2 y 3. Este tipo de estructura es deseable para obtener mejores propiedades mecánicas.
2. Para las tres aleaciones experimentales, las fases formadas en estado de colada fueron las mismas en cuanto a composición química, destacándose el CuAl_2 , el Al_5FeSi y las fases ricas en Si, lo cual se pudo comprobar mediante EDS y difracción de rayos-X. La cantidad total de las segundas fases en estado de colada fue similar para las tres aleaciones, cercana al 30 %. En cuanto a la cantidad de CuAl_2 disminuye con el aumento del contenido de Zn.
3. El aumento del contenido de Zn provocó un aumento de la microdureza en estado de colada, de 90 VHN hasta 100VHN. Después de solubilizadas, la microdureza aumentó de manera significativa para las tres aleaciones, alcanzando valores entre 110 y 120 VHN, debido al mecanismo de endurecimiento por solución sólida.
4. Las aleaciones 2 y 3 presentaron una mayor respuesta al tratamiento térmico de solución, pues para ellas el porcentaje de segundas fases disueltas fue mayor (cerca del 35 %) que para la aleación 1, donde este porcentaje llegó solo al 15 %. En cuanto a la solubilización del CuAl_2 para las tres aleaciones, el contenido final de esta fase fue similar, sin embargo el aumento en el contenido de Zn provocó que la cantidad disuelta sea menor (mientras que para la aleación 1 se disolvió cerca del 40%, para la aleación 3 solo se disolvió el 10%).
5. Para una temperatura de envejecido de 150 °C solo aumenta la microdureza de las aleaciones con mayor contenido de Zn, mientras que, para una temperatura de 180 °C el aumento de la microdureza ocurre a tiempos menores para las tres aleaciones, mostrando sobre-envejecido a tiempos largos. Cuando la temperatura se incrementa a 210 °C este comportamiento es apreciado para tiempos tan cortos como 5 horas, mostrando que el

aumento de la temperatura provoca la disminución de la microdureza para tiempos cada vez menores.

6. Para la aleación 1, el envejecido a 180 °C produce la máxima microdureza. Para la aleación 2 se produce alta dureza a 150 y 180 °C no habiendo diferencias significativas entre estas dos temperaturas. En cuanto a la aleación 3, los picos de máxima dureza se desplazan a tiempos mayores para 150 y 180 °C. El sobre-envejecido se presenta en tiempos prolongados para las tres aleaciones, ocurriendo con mayor rapidez a 210 °C.
7. De los resultados obtenidos experimentalmente se observa que las condiciones que proporcionan una buena respuesta al envejecido son: empleando la aleación 1 a temperatura de 180 °C y tiempo de 4 horas. Ya que es importante mantener el menor tiempo posible en aplicaciones industriales para reducir costos de producción.
8. Del diseño experimental empleado se pudo concluir que los factores más importantes para aumentar la microdureza fueron el tiempo y la temperatura. La variación en el contenido de Zn no provocó cambios significativos en los máximos de microdureza durante el envejecido.

Recomendaciones

Las recomendaciones que se le hacen al trabajo presentado, con el fin de conocer más a fondo el proceso de precipitación de estas aleaciones, son las siguientes:

1. Extender los tiempos de tratamiento térmico de envejecido para obtener gráficos más precisos de microdureza vs. tiempo a las diferentes temperaturas de trabajo.
2. Analizar mediante microscopía electrónica de transmisión diferentes probetas de las aleaciones con los tres contenidos de Zn, para así obtener información acerca de los precipitados formados, así como poder relacionar la estructura con las propiedades mecánicas.
3. Realizar otros tipos de ensayos mecánicos a las probetas envejecidas.

Referencias

- [1] Samuel F. H., Ouellet P., Samuel A. M., Doty H. W. Effect of Mg and Sr additions on the Formation of Intermetallics in Al-6 Wt Pct Si-3.5 Wt Pct Cu-(0.45) to (0.8) Wt Pct Fe 319-Tipe Alloys, 1998, p.1.
- [2] Davis F.A., Eyre T.S. The effect of silicon content and morphology on the wear of aluminum-silicon alloys Under dry and lubricated aliding conditions. Trib Int 1994; 27:171-81, p. 1.
- [3] Lasa L., Rodríguez J. M. Effect of composition and processing route on the wear behaviour of Al-Si alloys. Script Met 2002, p. 1-2.
- [4] Hatch J. E. ALUMINIUM - Properties and Physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 25-26.
- [5] ASM Handbook, Vol. 4, Heat treating, ed. ASM, 1991, p. 823-840.
- [6] Porter D. A., Easterling K. E. Phase Transformations in metals and alloys, ed. Chapman and Hall, 1992, p. 61.
- [7] Bokstein B. S. Difusión en metales, ed. Mir, 1980, p. 62-63.
- [8] ASM Handbook, Vol. 4, Heat treating, ed. ASM, 1991, p. 824-825.
- [9] Bokstein B. S. Difusión en metales, ed. Mir, 1980, p. 149.
- [10] ASM Handbook, Vol. 4, Heat treating, ed. ASM, 1991, p 140.
- [11] Bokstein B. S. Difusión en metales, ed. Mir, 1980, p. 146-152.
- [12] Hatch J. E.. ALUMINIUM - Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 25,26, 200, 201.
- [13] ASM Handbook, Vol. 2, Properties and selection: Nonferrous alloys and pure metals, ed. ASM, 1991, p. 44.
- [14] Fridlyander I. N., Senatorova O. G. Efect of iron and silicon on the properties and microstructure of Al-Zn-Mg, 1989,. Vol. 44, 1990. p. 321-332
- [15] Vasudevan A. K., Doherty R. D. Alluminium alloys contemporary research and aplications, ed. Academic press, 1984, p. 35-37.
- [16] Novikok I. Theory of heat treatment of metals, ed. Mir, 1978, p. 347-352.
- [17] ASM Handbook, Vol. 9, Metallography and microestructures, 1986, p. 358-360.

-
- [18] Buhl Horst. Advanced Aerospace Materials, ed. Springer – Verlag, 1992, p. 21-23.
- [19] ASM Handbook, Vol. 2, Properties and selection: Nonferrous alloys and pure metals, ed. ASM, 1991, p. 44-141.
- [20] Guliaev A. P. Metalografia, Tomo 2. ed, Mir, 1978, p. 233.
- [21] Avner S. H. Introducción a la metalurgia física, ed. Mc Graw Hill, 1979, p. 252.
- [22] Vasudevan A. K., Doherty R. D. Alluminium alloys contemporary research and applications, ed. TMS, 1984, p. 36-47.
- [23] Buhl Horst. Advanced aerospace materials, ed. Springer – Verlag, 1992, p. 21-23.
- [24] Vasudevan A. K., Doherty R. D. Alluminium alloys contemporary research and applications, ed. TMS, 1984, p. 47.
- [25] ASM Handbook, Vol. 4, Heat treating, ed. ASM, 1991, pp. 841-879.
- [26] Hatch J. E. ALUMINIUM - Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 135-148.
- [27] ASM Handbook, Vol. 4, Heat treating, ed. ASM, 1991, p. 841-879.
- [28] Porter D. A., Easterling K. E. Phase Transformations in metals and alloys, ed. Chapman and Hall, 1992, p. 71.
- [29] ASM Handbook, Vol. 4, Heat treating, ed. ASM, 1991, pp. 841-879.
- [30] Hatch J. E. ALUMINIUM - Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 135-148.
- [31] Porter D. A., Easterling K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys, ed. Chapman and Hall, second edition, 1992.
- [32] Hatch J. E. ALUMINIUM - Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 135-148.
- [33] Marshall G., Evans P., Green A. Aluminium alloys strengthening V. 2.1, Materials science on CD-ROM, Materials teaching educational resources, University of Liverpool, 1997, p. 1-16.
- [34] Porter D. A., Easterling K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Chapman and Hall, second edition, 1992.

-
- [35] Ando Y., Mihama K., Takahashi T., Kojima Y. Structure of Guinier-Preston zones at the θ phase in Al-4%Cu. Eight international congress on electron microscopy, Canberra, Vol 1, 1974, p. 658-664.
- [36] Ringer S. P., Hono K., Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys, 1991, p. 4.
- [37] Yao J., Edwards G. E., Graham D. A. Precipitation and age-hardening in Al-Si-Cu-Mg-Fe casting alloys, 1996, p. 777-782.
- [38] Chakrabarti D. J., Cheong B., Laughlin D. E. Precipitation in Al-Mg-Si-Cu alloys and the role of the Q phase and its precursors, 1998, p. 2-3.
- [39] Hatch J. E. ALUMINIUM - Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 141-143.
- [40] Porter D. S., Easterling K.E. Phase transformations in metals and alloys, London, 1992, p. 1-3.
- [41] Brooks C. E. Heat treatment, Structure and properties of nonferrous alloys, ed, ASM, 1982, p. 15-17, 95-114.
- [42] Dieter G. E. Mechanical metallurgy, ed. Mc. Graw Hill, 1981, p. 137.
- [43] Ashby M. F., Jones D. R. Engineering materials, ed. Pergamon press, 1980, p. 92-103.
- [44] Samuels L. E., Metals engineering a technical guide, ASM International, metals Park, Ohio, 1993, p. 323-328,.
- [45] Ashby M. F., Jones D. R. Engineering materials, ed. Pergamon press, 1980, p. 87-102.
- [46] Novikok I., Theory of heat treatment of metals, ed. Mir, 1978, p. 347-352.
- [47] Polmear I. J. Light Alloys - Metallurgy of the light Metals, Ed. Arnold, 1995, p. 26.
- [48] Brooks C. E., Heat treatment, Structure and properties of nonferrous alloys, ed, ASM, 1982, p. 95-114.
- [49] Ashby M. F., Jones D. R., Engineering materials, ed. Pergamon press, 1980, p. 87-102.
- [50] Polmear I. J. Light Alloys - Metallurgy of the light Metals, Ed. Arnold, 1995, p. 46.
- [51] Hornbogen, Precipitation hardening - the oldest nanotechnology, 2001, p.522-526.

-
- [52] Brooks C. E., Heat treatment, Structure and properties of nonferrous alloys, ed, ASM, 1982, p. 95-114.
- [53] Gladman T., Precipitation hardening in metals, 1999, p. 30-36.
- [54] Vasudevan A. K., Doherty R. D., Alluminium alloys contemporary research and applications, ed. TMS, 1984, p. 42-43.
- [55] Hatch J. E., ALUMINIUM - Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 135-148.
- [56] Samuel A. M. Gauthier J, Samuel FH. Microstructural aspects of the dissolution and melting of CuAl_2 phase in Al-Si alloys during solution heat treatment. Metall trans 1996, 27A:1785-98.
- [57] Reiso O., Overlie H. G., Ryum N. Dissolution and melting of secondary Al_2Cu phase particles in an Al-Cu alloy. Metall trans 1990, 21A:1689-95.
- [58] Prasad B. K., Dan T. K. Influence of solutionizing temperature and duration on the microstructure and properties of a hypereutectic aluminium-silicon alloy-graphite composite. J. Mater Sci Lett 1991, 10:1412-14.
- [59] Hatch J. E., ALUMINIUM Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 135-148.
- [60] Hatch J. E., ALUMINIUM Properties and physical metallurgy, ed. ASM, 1984, p. 59-95.
- [61] Annual Book of ASTM Standards, Section 3 – Metals test methods and analytical procedures, 2001, Vol. 03.01, p. 409-432.
- [62] Gruzleski J.E., Paray F., Shabestari S. G., Mulazimoglu M. H., A113: Le magazine de l'aluminium, 1996, p. 23.
- [63] Samuel F. H., Ouellet P., Samuel A. M., Doty H. W. Effect of Mg and Sr additions on the formation of intermetallics in Al-6 Wt Pct Si-3.5 Wt Pct Cu-(0.45) to (0.8) Wt Pct Fe 319-type alloys, 1998. p. 4-11.
- [64] Samuel A. M., Gauthier J., Samuel F. H. Microstructural aspects of the dissolution and melting of CuAl_2 phase in Al-Si alloys during solution heat treatment. 1996, 27A:1785-98.
- [65] Samuel F. H., Samuel A. M., Liu H. Effect of magnesium content on the ageing behaviour of water chilled Al-Si-Cu-Mg-Fe-Mn (380) alloy castings, 1995, 30:2531-40.
- [66] ASM Handbook, Vol. 2, Properties and selection: Nonferrous alloys and pure metals, ed. ASM, 1991, p. 120-141.

-
- [67] Samuel F. H., Ouellet P., Samuel A. M., Doty H. W. Effect of Mg and Sr additions on the formation of intermetallics in Al-6 Wt Pct Si-3.5 Wt Pct Cu-(0.45) to (0.8) Wt Pct Fe 319-tipe alloys, Vol 29-A, 1998, p. 28.
- [68] Backerud L., Chai G., Tamminen J. Solidification characteristics of aluminum alloys, Vol. 2, "Foundry alloys", AFS/SKANALUMINIUM, USA IL, 1990, p. 12.
- [69] Murali S., Raman K.S., and Murthy K.S. Materials characterization, 1994, vol. 33, p. 99-112.
- [70] Samuel A. M., Pennors A., Villeneuve C., Samuel F. H. Cast metals research, 2000, p. 231.
- [71] Shivkumar S., Ricci S., Apelian D. Production and electrolysis of light metals. (Pergamon Press, New York, 1989), p. 173.
- [72] Valer G. J, Rodriguez-Ibabe J. M., Urcola J. J., Strength and toughness of semi-solid processed hypereutectic Al/Si alloys. 1996, 34:483-9.
- [73] Murali S., Raman K. S., Murthy K. S. Effect of magnesium, iron (impurity) and solidification rates on the fracture toughness of Al-7Si-0.3Mg casting alloy. 1992, 131:1-10.
- [74] Samuel F. H., Samuel A. M., LIU H. Effect of magnesium content on the ageing behaviour of water chilled Al-Si-Cu-Mg-Fe-Mn (380) alloy castings. 1995, 30:2531-40.
- [75] Cerri E., Evangelista E., Spigarelli S., Cavaliere P., Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties in a thixocast 319 aluminum alloy, 2000, 284:254-60.