



---

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE  
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**

**“INFLUENCIA DEL MG Y DEL CICLO TÉRMICO SOBRE LA  
PRECIPITACIÓN EN UNA ALEACIÓN DE ALUMINIO A319”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. en C. ISMELI ALFONSO LÓPEZ**

**ASESOR:**

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS CUAUHTÉMOC MALDONADO  
ZEPEDA**

**MORELIA, MICHOACÁN, NOVIEMBRE DE 2013.**



*Influencia del Mg y del ciclo térmico  
sobre la precipitación en una aleación de  
aluminio A319*

# DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a las personas que han hecho posible que mi vocación hacia las ciencias se haya visto coronada con la obtención de este grado científico. En primer lugar a mis padres Bonifacio Ramón Alfonso Cano e Idelsa Valentina López Eirín. Gracias a ellos por la formación que me dieron. En mi país natal, Cuba, y en mi segunda patria, México, dedico este trabajo al esfuerzo realizado por mis maestros, desde el primer grado hasta el fin de la Universidad, la Maestría y el Doctorado. Desde niño admiré a las personas que eran capaces de estudiar hasta culminar brillantemente sus carreras, e incluso después de graduarse continuar su preparación, pues cada día nos espera un nuevo conocimiento. Es por eso que también dedico este trabajo a dos personas que han guiado mi vida como estudiante y como investigador gracias a sus brillantes desempeños en el área de la academia y de la ciencia, a mis hermanas Argelia Cecilia y Lina Mercedes Alfonso Alonso, a quienes admiro por su dedicación, la cual siempre he tenido presente para seguir adelante.

# AGRADECIMIENTOS

Hay muchas personas e instituciones que han hecho posible que con éste trabajo culmine una parte de mi formación profesional. Quisiera agradecerle a todos, a cada uno de ellos. A lo largo de estos años de estudio nunca he dejado de agradecer a mi país y a la Revolución Cubana, porque gracias a ella pude terminar una carrera universitaria. Gracias a todos mis familiares y amigos cubanos porque gracias a ellos soy un ser social, tratando de ser mejor cada día. Desde que llegué a México he recibido muestras de apoyo infinito. Para todos mis amigos y familiares mexicanos tengo guardado un especial agradecimiento por hacerme tan grata la estancia en su país. Desde el punto de vista académico, de mi formación como profesionista, el agradecimiento principal es para dos personas que me han guiado: los doctores Cuauhtémoc Maldonado Zepeda y Miguel Vélez Martínez, ambos del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH. En cuanto a todos los que me han apoyado en este trabajo de tesis en primer lugar tengo que mencionar nuevamente a mi asesor, el Dr. Cuauhtémoc Maldonado Zepeda, de la UMSNH y al Dr. José Gonzalo González Reyes, de la UNAM, por su disposición y su invaluable asesoría. Muchas gracias al Dr. Ariosto Medina Flores por su apoyo en mis trabajos y aprendizajes de microscopía electrónica de transmisión y a mis tutores, los doctores Rubén Torres Sánchez, Juan Serrato Rodríguez, Rafael García Hernández y Arnoldo Bedolla Jacuinde por su asesoría. Quiero agradecer también a todos mis compañeros y amigos del IIM y de toda la UMSNH, a todos los profesores, técnicos y personal administrativo del IIM por su colaboración y apoyo. En la UNAM-IIM realicé una parte de mi experimentación. Agradezco a todos los técnicos y profesores que allí hicieron posible mi trabajo. Gracias a mi familia moreliana por su apoyo, a mi esposa Erika De La Cruz López y a mi hijo Gael Alfonso De La Cruz por apoyarme siempre y tenerme tanta paciencia.

Por último mis más sinceros agradecimientos para todos aquellos que de una u otra manera me han apoyado. Gracias por todo.

# RESUMEN

Tres aleaciones cuaternarias Al-6Si-3Cu-xMg ( $x = 0.59, 3.80$  y  $6.78$  % en peso) fueron producidas utilizando fundición convencional y solidificación rápida. El estudio se concentró en investigar el efecto del tipo de fundición, el contenido de Mg y los ciclos de tratamiento térmico sobre la microestructura y los procesos de solubilización y precipitación. Se utilizaron técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido y de transmisión, así como difracción de rayos-X y microdureza. Los tratamientos térmicos de solución consistieron en calentamientos a  $480$  y  $500$  °C y tiempos entre  $4$  y  $72$  h, seguido de temple en agua a  $60$  °C, mientras que el envejecido consistió en someter a las aleaciones a temperaturas de  $150, 180$  y  $210$  °C y tiempos entre  $10$  minutos y  $100$  horas. Los resultados obtenidos mostraron que para ambos métodos de fundición el aumento en el contenido de Mg provocó la formación de la fase  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  (Q) en lugar del  $CuAl_2$  ( $\theta$ ). En las aleaciones obtenidas mediante solidificación rápida se observó un aumento en el contenido de elementos de aleación en solución sólida, así como nanoestructuras formadas por las fases antes mencionadas y  $\alpha$ -Al, aumentando la dureza. En la solubilización, un tiempo de  $12$  h a  $480$  °C fue suficiente para disolver un alto grado de segundas fases y elevar el contenido de aleantes en solución sólida. Para las aleaciones envejecidas el factor más influyente sobre la microdureza fue la temperatura de envejecido. El efecto del Mg para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida fue significativo, mientras que para las aleaciones obtenidas por fundición convencional fue poco significativo debido a la baja concentración de elementos de aleación en la solución sólida sobresaturada. Para ambos tipos de fundición los precipitados fueron iguales ( $\theta$  para las aleaciones con  $0.59$  % de Mg y Q para las aleaciones con  $3.80$  y  $6.78$  % de Mg). Para las aleaciones convencionales se observó la precipitación de precursores de  $\theta$  ( $\theta''$  y  $\theta'$ ), lo cual no ocurrió para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida, donde solo se observa el crecimiento de fases presentes en el estado de colada. La aparición de precipitados con interfases no coherentes con la matriz provocó el aumento de la microdureza, mientras que el aumento de su tamaño fue originado por el sobre-envejecido de las aleaciones.

**Palabras clave:** aluminio, precipitación, magnesio.

# ABSTRACT

Three quaternary alloys Al- 6Si - 3Cu - xMg (x = 0.59 , 3.80 and 6.78 wt%) were produced using conventional casting and rapid solidification processes. The study was focused on investigating the effect of casting, Mg content and heat treatment on microstructure and solution and precipitation processes. Optical, scanning electron and transmission microscopy techniques were used, as well as X-ray diffraction and microhardness. Solution heat treatment consisted on heating the specimens at 480 and 500 ° C for times between 4 and 72 h , followed by quenching in water at 60 ° C , while aging consisted on heating the alloys at temperatures of 150, 180 and 210 ° C, for times between 10 minutes and 100 hours. The results showed that for both, conventional and rapid solidification processes, the increased Mg content caused the formation of Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> (Q phase) instead of CuAl<sub>2</sub> (θ). For the alloys obtained by rapid solidification was observed an increase in the content of alloying elements in solid solution, as well as nanostructures formed by the above phases and α -Al, increasing the hardness. Solubilization during 12 h at 480 ° C was enough to dissolve a high degree of second phases and increase the content of alloying elements in solid solution. For the aged alloys the most important factor on the microhardness was temperature. The effect of Mg for the alloys obtained by rapid solidification was significant, while for the alloys obtained by conventional casting was not significant due to the low concentration of alloying elements in the supersaturated solid solution. For the alloys obtained using both processes the precipitates were the same ( θ for alloys with 0.59 % Mg and Q for alloys with 3.80 and 6.78 % Mg ). For conventionally cast alloys the precipitation of θ precursors (θ" and θ') was observed, fact not observed for the alloys obtained by rapid solidification. In this alloys is only observed the growth of the phases present in the as cast state. The presence of precipitates with non-coherent interfaces caused the microhardness increase, while an overaged lead to the increase of its size.

**Keywords:** aluminum , precipitation , magnesium.

# Influencia del Mg y del ciclo térmico sobre la precipitación en una aleación de aluminio A319

## ÍNDICE

|  | Página |
|--|--------|
| RESUMEN.....   | i      |
| ABSTRACT.....  | ii     |
| ÍNDICE.....  | iii    |
| LISTA DE FIGURAS.....  | viii   |
| LISTA DE TABLAS.....   | xviii  |
| INTRODUCCIÓN.....  | 1      |
| OBJETIVOS .....  | 4      |
| HIPÓTESIS .....  | 5      |
| JUSTIFICACIÓN .....  | 6      |
| I. ANTECEDENTES.....   | 7      |
| I.1. Aleaciones de aluminio. ....  | 7      |
| <i>I.1.1. Clasificación de las aleaciones de aluminio.</i> ....            | 7      |
| <i>I.1.2. Influencia de los elementos de aleación (aleación 319).</i> .... | 7      |
| <i>I.1.3. Fundición de las aleaciones de aluminio.</i> ....                | 9      |
| <i>I.1.3.1. Fundición convencional</i> .....                               | 9      |
| I.1.3.1.1. Fundición de la aleación Al-Si-Cu-Mg (319).....                 | 9      |
| <i>I.1.3.2. Solidificación rápida</i> .....                                | 9      |
| <i>I.1.4. Microestructura de las aleaciones de aluminio.</i> ....          | 10     |
| <i>I.1.4.1. Microestructura de la aleación Al-Si-Cu-Mg 319.</i> ....       | 11     |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.2. Difusión.</b>   | <b>12</b> |
| <b>I.3. Designación de los tratamientos térmicos para las aleaciones de Al.</b> | <b>14</b> |
| <b>I.4. Mecanismos de endurecimiento de las aleaciones de Al.</b>               | <b>15</b> |
| <i>I.4.1. Solución sólida</i>   | 15        |
| <i>I.4.2. Precipitación.</i>  | 17        |
| <b>I.5. Tratamiento térmico T6 para las aleaciones de aluminio.</b>             | <b>22</b> |
| <i>I.5.1. Tratamiento de solución</i>   | 22        |
| <i>I.5.1.1. Tratamiento de solución para la aleación Al-Si-Cu-Mg 319.</i>       | 23        |
| <i>I.5.2. Temple.</i>   | 23        |
| <i>I.5.2.1. Temple de las aleaciones de Al.</i>                                 | 24        |
| <i>I.5.3. Envejecido.</i>   | 24        |
| <i>I.5.3.1. Secuencias de precipitación.</i>                                    | 26        |
| I.5.3.1.1. Aleaciones Al-Cu   | 26        |
| I.5.3.1.2. Aleaciones Al-Cu-Mg  | 27        |
| I.5.3.1.3. Aleaciones Al-Mg-Si  | 28        |
| I.5.3.1.4. Aleaciones Al-Cu-Mg-Si   | 29        |
| I.5.3.1.5. Aleaciones Al-Si-Cu-Mg   | 30        |
| <i>I.5.3.2. Precipitación en aleaciones obtenidas por solidificación rápida</i> | 31        |
| <b>II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>  | <b>33</b> |
| <b>II. 1. Secuencia experimental.</b>   | <b>33</b> |
| <b>II. 2. Fabricación de las aleaciones experimentales.</b>                     | <b>34</b> |
| <b>II. 3. Caracterización de las aleaciones experimentales.</b>                 | <b>35</b> |
| <i>II.3.1. Difracción de Rayos-X (DRX).</i>                                     | 35        |
| <i>II.3.2. Microscopía óptica (MO).</i>   | 35        |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>II.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).</b>  | 36        |
| <b>II.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).</b>                                    | 36        |
| II.3.4.1. <i>Procesamiento y digitalización de las imágenes obtenidas mediante HRTEM.</i>       | 36        |
| <b>II.3.5. Microdureza.</b>   | 37        |
| <b>II. 4. Tratamiento térmico de solución.</b>  | <b>37</b> |
| <b>II.4.1. Caracterización de las aleaciones solubilizadas.</b>                                 | 38        |
| II.4.1.1. <i>Disolución de fases.</i>   | 38        |
| II.4.1.2. <i>Tamaño, forma y distribución de las partículas.</i>                                | 38        |
| <b>II.5. Tratamiento térmico de envejecido.</b>   | <b>39</b> |
| <b>II.5.1. Caracterización de las aleaciones sometidas a tratamiento térmico de envejecido.</b> | 40        |
| II.5.1.1. <i>Tamaño, forma y distribución de los precipitados.</i>                              | 40        |
| <b>II.6. Procesamiento estadístico.</b>   | <b>40</b> |
| <b>II.6.1. Prueba de hipótesis.</b>   | 41        |
| <b>II.7. Diseño de experimentos.</b>  | <b>42</b> |
| <b>III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>  | <b>43</b> |
| <b>III.1. Caracterización de los materiales en su estado de colada</b>                          | <b>43</b> |
| <b>III.1.1. Aleaciones obtenidas por solidificación convencional de lingotes.</b>               | 43        |
| <b>III.1.2. Cintas obtenidas mediante solidificación rápida.</b>                                | 46        |
| III.1.2.1. <i>Morfología y DRX</i>  | 46        |
| III.1.2.2. <i>Estudio de las nanoestructuras existentes.</i>                                    | 48        |
| III.1.2.3. <i>Estudio de la superred formada por la fase Q.</i>                                 | 55        |
| <b>III.1.3. Microdurezas</b>  | 57        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>III.1.4. Composiciones de las soluciones sólidas sobresaturadas</b> .....                                 | 58        |
| <b>III.2. Tratamiento térmico de solución</b> .....  | 59        |
| <b>III.2.1. Aleación con 0.59 % de Mg</b> .....  | 60        |
| <b>III.2.2. Aleación con 3.80 % de Mg</b> .....  | 64        |
| <b>III.2.3. Aleación con 6.78 % de Mg</b> .....  | 68        |
| <b>III.2.4. Caracterización de las segundas fases</b> .....  | 71        |
| <b>III.3. Tratamiento térmico de envejecido</b> . ....   | <b>78</b> |
| <b>III.3.1. Aleaciones producidas por solidificación rápida</b> . ....                                       | 78        |
| <b>III.3.1.1. Efecto de la temperatura</b> . ....  | 78        |
| <b>III.3.1.2. Efecto del contenido de Mg</b> . ....  | 80        |
| <b>III.3.1.3. Análisis estadístico de la precipitación</b> . ....  | 82        |
| <b>III.3.1.4. Análisis mediante DRX de las fases formadas durante el proceso<br/>de precipitación</b> . .... | 87        |
| <b>III.3.1.5. Análisis mediante MET del proceso de precipitación</b> . ....                                  | 88        |
| <b>III.3.1.5.1. Aleación con 0.59 % de Mg</b> .....  | 89        |
| <b>III.3.1.5.2. Aleación con 3.80 % de Mg</b> .....  | 95        |
| <b>III.3.1.5.3. Aleación con 6.78 % de Mg</b> .....  | 98        |
| <b>III.3.1.5.4. Efecto de las variables experimentales sobre la<br/>precipitación</b> .....                  | 102       |
| <b>III.3.2. Aleaciones producidas por fundición convencional de lingotes</b> . ....                          | 103       |
| <b>III.3.2.1. Efecto de la temperatura</b> . ....  | 103       |
| <b>III.3.2.2. Efecto del contenido de Mg</b> . ....  | 106       |
| <b>III.3.2.3. Análisis estadístico de la precipitación</b> . ....  | 108       |

|   |            |
|---|------------|
| <i>III.3.2.4. Análisis mediante DRX de las fases formadas durante el proceso de precipitación</i> ..... | 113        |
| <i>III.3.2.5. Análisis mediante MET del proceso de precipitación.</i> .....                             | 113        |
| III.3.2.5.1. Aleación con 0.59 % de Mg .....  | 114        |
| III.3.2.5.2. Aleación con 3.80 % de Mg .....  | 120        |
| III.3.2.5.3. Aleación con 6.78 % de Mg .....  | 124        |
| III.3.2.5.4. Efecto de las variables experimentales sobre la precipitación .....                        | 127        |
| <b>IV-CONCLUSIONES.</b> .....   | <b>129</b> |
| <b>V-RECOMENDACIONES.</b> .....   | <b>134</b> |
| <b>VI-BIBLIOGRAFÍA</b> .....  | <b>136</b> |

# LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** *Ilustración esquemática de la difusión química que involucra a dos metales diferentes. La difusión ocurre entre los átomos de A y de B. Conforme transcurre el tiempo se produce la mezcla. Para un tiempo infinito ocurre la mezcla total, siendo igual la composición a ambos lados de la interfase original [2].* ..... 13
- Figura 2.** *Efecto de la composición sobre el endurecimiento en una aleación binaria [28].*  
..... 17
- Figura 3.** *Balance de fuerzas para el movimiento de una dislocación [32].*..... 18
- Figura 4.** *El movimiento de la dislocación puede continuar a través de una partícula, cortándola [32]* ..... 19
- Figura 5.** *Línea de dislocación forzada a través de partículas de una segunda fase situada en su plano de deslizamiento [32].* ..... 20
- Figura 6.** *Influencia del tamaño y fracción volumétrica de precipitados sobre el incremento de la resistencia a la cedencia dependiendo del modelo empleado [32].* ..... 21
- Figura 7.** *Representación esquemática de la transición del mecanismo de refuerzo dependiendo del tamaño de la partícula y el tiempo de envejecido [31].* ..... 22
- Figura 8.** *Sección del diagrama de fases Al-Cu donde se observan las zonas de temperatura y contenido de Cu para la precipitación de las diferentes fases [47]* ..... 26
- Figura 9.** *Fases que precipitan en las aleaciones Al-Cu sometidas a envejecido [48].*..... 27

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 10.</b> <i>Sección del diagrama de fases Al-Cu-Mg donde se observan las zonas de temperatura y composición para la precipitación de las diferentes fases [49] .....</i>  | <b>28</b> |
| <b>Figura 11.</b> <i>Diagrama de equilibrio del sistema Al-Mg-Si-Cu para temperaturas de envejecido convencionales [23]. .....</i>   | <b>29</b> |
| <b>Figura 12.</b> <i>Modelo estructural de la fase Q [23]......</i>  | <b>30</b> |
| <b>Figura 13.</b> <i>Diagrama que ilustra la transición de la estructura cristalina intergranular del estado de colada(a) al estado envejecido(b) [67]. .....</i>  | <b>32</b> |
| <b>Figura 14.</b> <i>Esquema y fotografía del mecanismo utilizado para la obtención de cintas por solidificación rápida. ....</i>  | <b>35</b> |
| <b>Figura 15.</b> <i>Esquema del tratamiento térmico T6 donde se observan las temperaturas y tiempos utilizados. ....</i>  | <b>39</b> |
| <b>Figura 16.</b> <i>Imágenes obtenidas por microscopía óptica (izquierda) y microscopía electrónica usando electrones retrodispersados (derecha) de las aleaciones fundidas de manera convencional en el estado de colada, ilustrando las fases más representativas para las aleaciones con (a,b) 0.59 % Mg, (c,d) 3.80 % Mg y (e,f) 6.78 % Mg. [Señaladas con flechas las fases: 1) CuAl<sub>2</sub>, 2)A-Si eutéctico, 3) Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> y 4) Si.].....</i> | <b>44</b> |
| <b>Figura 17.</b> <i>Patrones de difracción de rayos-X para las aleaciones fundidas de forma convencional donde se pueden observar los picos correspondientes a las fases principales. [Se señalan los picos para α-Al, θ, Q, Si-Al y Si]. .....</i>   | <b>45</b> |
| <b>Figura 18.</b> <i>Micrografías obtenidas mediante MO (izquierda) y MEB (derecha) de las cintas obtenidas mediante solidificación rápida, mostrando las morfologías de la sección transversal (izquierda) y de la superficie en contacto con la rueda (derecha) para las aleaciones con: (a,d) 0.59 % de Mg, ( b, e) 3.80 % de Mg y (c,f) 6.78 % de Mg. ....</i>   | <b>46</b> |

**Figura 19.** Patrones de difracción para las cintas obtenidas por solidificación rápida, donde se puede observar la presencia de pequeños picos de  $\theta$  para la aleación con 0.59 % de Mg y de Q para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg. ....48

**Figura 20.** Micrografías tomadas mediante MET-campo claro y sus respectivos patrones de difracción, tomadas de la cara de las cintas en contacto con la rueda para las aleaciones: (a) CAM01 (0.59 % Mg), (b) CAM03 (3.80 % Mg) y (c) CAM06 (6.78 % Mg). Los anillos de los patrones de difracción corresponden a las reflexiones (111), (200), (220) y (311) respectivamente, de la fase  $\alpha$ -Al. ....49

**Figura 21.** (a) Micrografía obtenida mediante MET-campo oscuro de la aleación con 0.59 % Mg solidificada de manera rápida donde se observan partículas de tamaño cercano a los 10 nm (señaladas con flechas). (b) Imagen de HRTEM donde se observan cristallitos correspondientes al  $\text{CuAl}_2$ . (c) FFT de la imagen mostrada en el inciso b. (d) Frecuencias correspondientes al  $\text{CuAl}_2$  utilizadas para el filtrado de imagen. (e) Imagen filtrada donde se resaltan las partículas de  $\text{CuAl}_2$ . ....50

**Figura 22.** Imágenes tomadas mediante MET-campo oscuro donde se observa la presencia de: (a) pequeñas partículas difractando en la matriz de Al para las aleaciones con 3.80 % Mg y (b,c) Fase Q para las aleaciones con 3.80 % de Mg (b) y 6.78 % Mg (c). ....52

**Figura 23.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM de partículas nanométricas observadas en la aleación con 6.78 % Mg (b) FFT correspondiente a la imagen mostrada en el inciso a donde se resaltan las frecuencias de la matriz y la fase Q, (c) Frecuencias correspondientes a la fase Q utilizadas para el filtrado de imagen y (e) Imagen filtrada donde se resaltan las partículas de Q. ....53

**Figura 24.** Imágenes de HRTEM de las partículas presentes y sus respectivos EDS que muestran la presencia de: (a)  $\text{CuAl}_2$  para la aleación con 0.59 % Mg y (b) fase Q para la aleación con 3.80 % Mg. El haz electrónico es paralelo a  $\langle 001 \rangle_{\theta}$  y  $\langle 011 \rangle_Q$  respectivamente. ....54

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 25.</b> <i>Imagen obtenida mediante MET donde se puede apreciar la superred formada por la fase Q para la aleación con 3.80 % de Mg. ....</i>  | <b>55</b> |
| <b>Figura 26.</b> <i>(a) Micrografía obtenida mediante HRTEM donde se observa una superred, encontrada para la aleación con 3.80 % Mg, formada por la fase Q y posiblemente QC y QP, (b) FFT donde se observan las frecuencias correspondientes a los planos observados en el inciso a e imágenes filtradas de la fase Q (c) y de la superestructura (d). ....</i> | <b>56</b> |
| <b>Figura 27.</b> <i>(a) Proyección sobre el eje c de las redes formadas para las fases QP, QC y Q. (b) Simulación de la superred formada por las fases Q, QP y QC [94]. ....</i>  | <b>57</b> |
| <b>Figura 28.</b> <i>Contenido de elementos de aleación (en % atómico) en la solución sólida sobresaturada (SSS) para lingotes y cintas. ....</i>  | <b>59</b> |
| <b>Figura 29.</b> <i>Micrografías ópticas de la evolución de la microestructura a medida que aumenta el tiempo de solubilización para la aleación AM01 a una temperatura de 500 °C para los estados: a-Colada, b- 4h, c-8h, d-12h, e-20 h, f-30h, g-48h y h-72h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas. ....</i>             | <b>61</b> |
| <b>Figura 30.</b> <i>Micrografía óptica de la aleación AM01 solubilizada a 500 °C durante 72 h. Se señalan con flechas los huecos por contracción producidos después de realizar el temple de zonas fundidas. ....</i>   | <b>62</b> |
| <b>Figura 31.</b> <i>Imágenes obtenidas mediante MEB-electrones retrodispersados de la evolución de la microestructura a medida que aumenta el tiempo de solubilización para la aleación AM01, para una temperatura de 480 ° C y estados: a-Colada, b-12h, c-30h y d-72h. [Señalados con flechas: 1-Eutéctico Al-Si; 2-CuAl<sub>2</sub>]. ....</i>                 | <b>63</b> |
| <b>Figura 32.</b> <i>Variación en el porcentaje en volumen de la cantidad de fases no disueltas como función del tiempo de solución a 480 y 500 °C para la aleación AM01(0.59 % Mg). ....</i>  | <b>64</b> |

- Figura 33.** Evolución de la microestructura para la aleación AM03 al aumentar el tiempo de solución para 500 °C en los estados: a-Colada, b-4h, c-8h, d-12h, e-20h, f-30h, g-48h y h-72h. Se observa la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas de Q. .... **65**
- Figura 34.** Evolución de la fase cuaternaria al aumentar el tiempo de solución para una temperatura de 480 °C y tiempos de a-4 h, b-12 h, c-30 h y d-72 h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas. .... **67**
- Figura 35.** Variación en el porcentaje en volumen de la cantidad de fases no disueltas como función del tiempo de solución a 480 y 500 °C para la aleación AM03. .... **68**
- Figura 36.** Evolución de la microestructura para la aleación AM06 al aumentar el tiempo de solubilización para una temperatura de 500 °C en los estados: a-Colada, b-4h, c-8h, d-12h, e-20 h, f-30h, g-48h y h-72h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas de Q (claras) y Si (negras)..... **69**
- Figura 37.** Evolución de la fase cuaternaria (color claro) y el Si(negra) para la aleación AM06 sometida a solución a 480 °C y tiempos de a-4 h, b-12 h, c-30 h y d-72 h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas..... **70**
- Figura 38.** Variación en el porcentaje en volumen de la cantidad de fases no disueltas como función del tiempo a 480 y 500 °C para la aleación AM06 (6.78 %Mg).. .... **71**
- Figura 39.** Comportamiento del tamaño promedio de partículas ( $D_e$ ) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C y tiempos entre 4 y 72 h..... **73**
- Figura 40.** Comportamiento del espaciado promedio entre partículas para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C y tiempos entre 4 y 72 h..... **74**
- Figura 41.** Comportamiento del factor de forma promedio ( $F$ ) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C y tiempos entre 4 y 72 h..... **75**



|  |           |
|--|-----------|
| <b>Figura 42.</b> <i>Contenido de Cu (a), Mg (b) y Si (c) en las soluciones sólidas sobresaturadas (SSS) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C. ....</i>   | <b>76</b> |
| <b>Figura 43.</b> <i>Relaciones Cu:Mg (a) y Mg:Si (b) en las soluciones sólidas sobresaturadas (SSS) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C. ....</i>   | <b>77</b> |
| <b>Figura 44.</b> <i>Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida como función de la temperatura y el tiempo de envejecido, para contenidos de Mg de: 0.59 (CAM01), 3.80 (CAM03) y 6.78(CAM06). ....</i>   | <b>79</b> |
| <b>Figura 45.</b> <i>Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida dependiendo del contenido de Mg para temperaturas de envejecido de 150, 180 y 210 °C. Los contenidos de Mg de las aleaciones son: CAM01 (0.59%), CAM03 (3.80 %) y CAM06 (6.78 %). ....</i> | <b>81</b> |
| <b>Figura 46.</b> <i>Efecto de los coeficientes de correlación (a) y de las variables experimentales (b) sobre la microdureza. ....</i>  | <b>83</b> |
| <b>Figura 47.</b> <i>Influencia del tiempo y la temperatura de envejecido sobre la midrodureza para las cintas obtenidas por “melt-spinning” y contenidos de Mg de: a) 0.59 %Mg, b) 3.80 % Mg y c) 6.78 % Mg. ....</i>   | <b>84</b> |
| <b>Figura 48.</b> <i>Influencia del contenido de Mg y el tiempo de envejecido sobre la midrodureza para las cintas obtenidas por solidificación rápida envejecidas a: (a)150 °C,( b)180 °C y (c) 210 °C. ....</i>  | <b>86</b> |
| <b>Figura 49.</b> <i>Patrones de difracción tomados en los picos de microdureza para las cintas obtenidas por solidificación rápida, donde solo se observan picos de <math>\theta</math> para la aleación con 0.59 % de Mg y de <math>Q</math> para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg. ....</i>     | <b>87</b> |

**Figura 50.** *Micrografías obtenidas mediante MET-campo claro (a,b,c) y campo oscuro (d) en las cuales se observa la forma y distribución de los precipitados para las aleaciones con 0.59 % de Mg para tiempos de envejecido de: (a) 0.5 h, (b) 2 h (pico de microdureza) y (c,d) 40h (sobreenvejecido).* .....**90**

**Figura 51.** *(a) Micrografía obtenida mediante HRTEM para las cintas envejecidas durante 40 h donde se pueden apreciar diferentes dominios cristalinos (b)FFT donde se muestran las principales frecuencias de la matriz y la fase CuAl<sub>2</sub>, (c) Frecuencias correspondientes al CuAl<sub>2</sub> utilizadas para el filtrado de imagen, (d)Imagen filtrada donde se muestra la partícula de CuAl<sub>2</sub>, (e) Frecuencias correspondientes al CuAl<sub>2</sub> utilizadas para observar la interfase, (f) Imagen filtrada ampliada donde se observa la coherencia matriz-precipitado.* .....**93**

**Figura 52.** *Distribución de tamaño de nanopartículas para la aleación CAM01 envejecida a:(a)0.5h, (b)2h y (c)40h. Se señalan los tamaños promedios y las fracciones volumétricas.* .....**94**

**Figura 53.** *Micrografías obtenidas mediante MET campo claro (a,b,c) y campo oscuro (d) en las cuales se observa la forma y distribución de los precipitados para la aleación CAM03 para tiempos de envejecido de: (a)4 h, (b) 40 h (pico de microdureza) y (c,d) 100 h (sobreenvejecido).* .....**96**

**Figura 54.** *Distribución de tamaño de nanopartículas para la aleación CAM03 envejecida: (a) 4 h, (b)40h (pico de microdureza) y (c)100h (sobreenvejecido).* .....**97**

**Figura 55.** *Micrografías obtenidas mediante MET en las cuales se observa la forma y distribución de los precipitados de Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> para tiempos de envejecido de: (a) 2h, (b)10 h (pico de microdureza) y (c) 60h (sobreenvejecido).* .....**99**

**Figura 56.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM para las cintas envejecidas durante 60h, donde se pueden apreciar dominios correspondientes a la fase Q en la matriz de  $\alpha$ -aluminio, (b)FFT donde se muestran las principales frecuencias de los planos de la matriz y la fase Q y (c) Frecuencias correspondientes al  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  utilizadas para el filtrado de imagen, (d) Imagen filtrada donde se muestra una partícula de  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ , (e) Frecuencias correspondientes al  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  utilizadas para observar la interfase y (f) Imagen filtrada ampliada donde se observa la relación de coherencia matriz-precipitado.

..... 101

**Figura 57.** Imagen obtenida mediante HRTEM donde se observa la superestructura para la aleación con 6.78 % de Mg envejecida durante 60 h. (b) FFT donde se muestran las frecuencias correspondientes a la fase Q y señaladas con flechas las que aparecen formando la superestructura. .... 102

**Figura 58.** Efecto del tiempo y el contenido de Mg sobre las variables de salida: (a) fracción volumétrica de precipitados y (b) microdureza. .... 103

**Figura 59.** Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas de manera convencional como función de la temperatura y el tiempo de envejecido, para contenidos de Mg de: (a) 0.59 %, (b)3.80 % y (c) 6.78 %. .... 105

**Figura 60.** Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas por fundición convencional dependiendo del contenido de Mg para temperaturas de envejecido de 150, 180 y 210 °C y contenidos de Mg de: 0.59 % (AM01), 3.80 % (AM03) y 6.78 % (AM06). .... 107

**Figura 61.** Efecto de los coeficientes de correlación obtenidos (a) y de las variables de entrada utilizadas (b) sobre la variable de salida (Microdureza Vickers) para las aleaciones obtenidas por fundición convencional..... 109

**Figura 62.** Influencia del tiempo y la temperatura de envejecido sobre la midrodureza para las aleaciones con contenidos de Mg de: a)0.59 %, b) 3.80 % y c) 6.78 %. .... 110

**Figura 63.** *Influencia del contenido de Mg y del tiempo de envejecido sobre la microdureza para las aleaciones obtenidas por fundición convencional envejecidas a: (a) 150 °C, (b) 180 °C y (c) 210 °C. ....1112*

**Figura 64.** *Patrones de difracción tomados en los picos de microdureza para los lingotes obtenidos por fundición convencional. Se observan picos de  $\theta$  y del eutéctico Al-Si para la aleación con 0.59 % de Mg; y de Q y Si para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg. ..113*

**Figura 65.** *(a) Imagen obtenida mediante MET-campo claro y su patrón de difracción para la aleación AM01 envejecida durante 5 h a 180 °C, (b) EDS de los precipitados con composición cercana a  $\text{CuAl}_2$ . ....115*

**Figura 66.** *(a) Micrografía ampliada para la aleación AM01 envejecida para un tiempo de 5 h donde se observa de manera más detallada la morfología de los precipitados y (b) Imagen obtenida mediante HRTEM que muestra la coherencia matriz-precipitado.....116*

**Figura 67.** *Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro (a) y campo oscuro (b) que muestran la presencia de precipitados circulares para la aleación con 0.59 % de Mg envejecida durante 20 h (pico de envejecido). ....117*

**Figura 68.** *Micrografías donde se observan los precipitados formados para la aleación AM01 envejecida durante 20 h donde se observa su diámetro (a) y su espesor (b). ....118*

**Figura 69.** *(a) Imagen obtenida mediante MET donde se observan los precipitados formados después de un tiempo de envejecido de 20 h (pico de microdureza) y (b) Imagen obtenida mediante HRTEM de los precipitados  $\theta'$  observados en el inciso anterior.....119*

**Figura 70.** *Micrografía obtenida mediante MET-campo claro donde se observan los precipitados formados después de un tiempo de envejecido de 80 h (sobreenvejecido). ..120*

|   |            |
|---|------------|
| <b>Figura 71.</b> <i>Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro que muestran la presencia de precipitación en la aleación con 3.80 % de Mg envejecida durante 2 h. ....</i>  | <b>121</b> |
| <b>Figura 72.</b> <i>Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro (a) y campo oscuro (b) que muestran la presencia de precipitación en la aleación con 3.80 % de Mg envejecida durante 5 h, (c) EDS que muestra la composición química de los precipitados presentes. ....</i>   | <b>122</b> |
| <b>Figura 73.</b> <i>(a) Micrografía obtenida mediante HRTEM para la aleación AM03 envejecida por 5 h (pico de microdureza (b)FFT donde se muestran las principales frecuencias de la matriz y la fase Q, (c) Frecuencias utilizadas para el filtrado de imagen, (d)Imagen filtrada donde se muestran las partículas de Q. ....</i> | <b>123</b> |
| <b>Figura 74.</b> <i>(a) Micrografía obtenida por MET para la aleación AM03 envejecida para un tiempo de 40 h donde se observan los precipitados. (b) Imagen obtenida mediante HRTEM que muestra la no-coherencia matriz-precipitado. ....</i>  | <b>124</b> |
| <b>Figura 75.</b> <i>Imagen obtenida mediante MET de la aleación con 6.78 % de Mg envejecida durante 2 h, donde no se observa una precipitación extensa. ....</i>   | <b>125</b> |
| <b>Figura 76.</b> <i>Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro (a) y campo oscuro (b) que muestran la presencia de precipitación en la aleación 6.78 % de Mg envejecida durante 10 h. ....</i>  | <b>125</b> |
| <b>Figura 77.</b> <i>Imagen obtenida mediante MET que muestra la presencia de precipitación en la aleación 6.78 % de Mg envejecida durante 80 h. ....</i>   | <b>126</b> |
| <b>Figura 78.</b> <i>Influencia del tiempo y el contenido de Mg sobre: a) el tamaño de los precipitados, b)la fracción volumétrica de precipitados y c) la microdureza. ....</i>  | <b>128</b> |

# LISTA DE TABLAS

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabla I.</b> <i>Designación de las aleaciones de aluminio para fundición [2].</i> .....   | 7   |
| <b>Tabla II.</b> <i>Solubilidades, radios atómicos y temperaturas eutécticas de los principales elementos de aleación en el Al. El radio atómico del Al es 0.142 nm [1].</i> .....   | 16  |
| <b>Tabla III.</b> <i>Principales características cristalográficas de las fases precipitadas para diferentes sistemas de aleación de Al [24].</i> .....   | 31  |
| <b>Tabla IV.</b> <i>Composiciones químicas en % en peso de las aleaciones obtenidas.</i> .....   | 34  |
| <b>Tabla V.</b> <i>Distribución y tamaño promedios de las nanopartículas de CuAl<sub>2</sub> para la aleación CAM01 y de Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub> para las aleaciones CAM03 y CAM06.</i> ..... | 51  |
| <b>Tabla VI.</b> <i>Durezas y microdurezas (fase <math>\alpha</math>-Al) de las aleaciones obtenidas por fundición convencional y microdurezas para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida .....</i>               | 58  |
| <b>Tabla VII.</b> <i>Condiciones experimentales seleccionadas para analizar mediante MET la precipitación de las cintas obtenidas por solidificación rápida envejecidas a 180 °C.....</i>                                      | 88  |
| <b>Tabla VIII.</b> <i>Composición química de las soluciones sólidas y relaciones Cu:Mg y Mg:Si para las aleaciones experimentales. Se muestran los posibles precipitados formados. ....</i>                                    | 89  |
| <b>Tabla IX.</b> <i>Características de los precipitados formados para la aleación con 0.59 % Mg. ....</i>  | 92  |
| <b>Tabla X.</b> <i>Características de los precipitados formados para la aleación CAM03 (3.80 % Mg). ....</i>   | 96  |
| <b>Tabla XI.</b> <i>Características de los precipitados formados para la aleación con 6.78 % Mg. ....</i>  | 100 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Tabla XII.</b> <i>Condiciones experimentales seleccionadas para analizar mediante MET la precipitación en los lingotes obtenidos por fundición convencional. ....</i>  | <b>114</b> |
| <b>Tabla XIII.</b> <i>Composición química de las soluciones sólidas y relaciones Cu:Mg y Mg:Si para las aleaciones experimentales obtenidas por fundición convencional. Se muestran los posibles precipitados formados.....</i> | <b>114</b> |
| <b>Tabla XIV.</b> <i>Características de los precipitados formados para la aleación AM01 envejecida a 180 °C.....</i>  | <b>120</b> |
| <b>Tabla XV.</b> <i>Características de los precipitados formados para la aleación AM03 envejecida a 180 °C.....</i>   | <b>124</b> |
| <b>Tabla XVI.</b> <i>Características de los precipitados formados para la aleación AM06 envejecida a 180 °C.....</i>  | <b>126</b> |

# INTRODUCCIÓN

Las aleaciones Al-Si-Cu-Mg son muy utilizadas en la industria automotriz por su alta relación resistencia-peso. Estas aleaciones tienen una resistencia media entre las Al-Si y las Al-Cu, lo cual hace que sean útiles en aplicaciones donde la resistencia requerida no sea muy alta. El Si imparte elevada fluidez y el Cu aumenta la resistencia mecánica [1]. El mecanismo por el cual la resistencia se incrementa es la formación de precipitados de tipo coherente con la matriz de Al. Para la aleación ternaria Al-Si-Cu el precipitado  $\text{Al}_2\text{Cu}$  es el encargado de aumentar la dureza, pero al adicionar Mg precipita el  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , el cual, junto con el  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , origina mayores aumentos en la dureza y la resistencia [1, 2, 3]. Entre las aleaciones cuaternarias está la 319, que presenta un contenido de Si entre 5.5 y 6.5 % en peso, Cu en el rango de 3.0 a 4.0 % y Mg para fines de reforzamiento, pero a expensas de la disminución de la ductilidad, no sobrepasando el 1 % [3, 4, 5]. No obstante se encontró reportada una patente acerca de una aleación de aluminio similar a la 319, pero con contenidos de magnesio entre 0.5 y 7.0 % en peso [6]. Este tipo de aleaciones presenta como una de sus principales cualidades una alta resistencia. El Mg aumenta la dureza y resistencia por solubilización sólida. Si el contenido de Mg es menos de 0.5 % el efecto obtenido no es suficientemente elevado.

Para obtener la máxima dureza a estas aleaciones se les aplica un tratamiento térmico que consiste en dos pasos, primero un tratamiento de solubilización de las segundas fases seguido de un envejecimiento, proceso necesario para la precipitación de los constituyentes endurecedores. Este tratamiento es particularmente eficaz para aleaciones con alto contenido de Mg por la precipitación del  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Ouellet y col. [7] reportan que el pico de endurecimiento aparece por precipitación cooperativa entre partículas de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . No obstante se ha encontrado que para aleaciones cuaternarias el proceso de precipitación es más complejo, precipitando fases diferentes a las antes mencionadas. La estructura fundida para las aleaciones 319 incluyen la matriz  $\alpha$ -aluminio, el eutéctico Al-Si, partículas de Si,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  y otros intermetálicos complejos [7, 8, 9]. La temperatura de solubilización debe ser controlada dentro de un rango estrecho, pues puede aparecer la fusión localizada de fases ricas en cobre con bajo punto de fusión. El



tratamiento de solubilización recomendado consiste en someter a la aleación a una temperatura de 505 °C por 12 h [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13], pero es importante el análisis de las reacciones de precipitación desde el estado líquido. Samuel y col. [8] encontraron que la temperatura a la cual ocurren estas reacciones depende de la composición de la aleación. La fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  es la de menor temperatura de formación, como se muestra en la secuencia de precipitación desde el estado líquido para una aleación cuaternaria:

- a)  $\alpha$ -Al (611 °C)
- b)  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  preeutéctico ( 572-600°C °C)
- c) Partículas de Si eutécticas (559-561°C)
- d)  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  posteutéctico(540-550°C)
- e)  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (491-559°C)
- f)  $\text{CuAl}_2$  en forma de bloques(510°C)
- g) Al-CuAl<sub>2</sub> eutéctico (507°C)
- h) Fase cuaternaria Q ( $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$ ) (502 °C)

De igual manera es importante que la extensión de la disolución de las fases sea máxima pues en ellas quedan atrapados elementos de aleación, no entrando a la solución sólida y no participando en la precipitación controlada encargada del endurecimiento del material. La fase insoluble Q presenta alto contenido de Mg, disminuyendo la relación Cu:Mg en la solución sólida sobresaturada. Cuando la relación Cu:Mg es cercana a 2.2 la principal fase es la  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , mientras que al acercarse a 8 es predominante  $\theta'$ , un predecesor de la fase  $\text{CuAl}_2$ . Para el caso de las aleaciones Al-Si-Cu-Mg el pico de dureza se logra gracias a la precipitación cooperativa de las fases antes mencionadas [4], y si no precipitan extensivamente la dureza no alcanza el valor esperado, además la presencia de diferentes elementos de aleación origina la formación de fases complejas, como es el caso de la fase Q. Una vez formada esta fase no se disuelve incluso manteniendo la aleación a 500 °C durante 24 h [9], y si se aumenta la temperatura puede ocurrir fusión localizada, disminuyendo las propiedades mecánicas. Utilizando solidificación rápida es posible disminuir la formación de la fase Q [14], lo que podría aumentar la cantidad de elementos en solución al realizar el tratamiento térmico de solubilización. Además por este método se pueden obtener algunas componentes del automóvil como son barras de conexión, mangas

de cilindros, retenedores de pistones y válvulas y partes del compresor. Cuando las velocidades de enfriamiento son mayores a  $10^3$  K/s las aleaciones obtenidas presentan características muy importantes que se ven reflejadas en el aumento de las propiedades mecánicas. Estas características son la reducción en tamaño de grano, extensión de la solubilidad sólida, menor segregación y en algunos casos la formación de fases metaestables cristalinas y amorfas [14, 15]. El uso de “melt-spinning” para producir aleaciones de aluminio a velocidades de enfriamiento que exceden  $10^6$  K/s resulta en la obtención de cintas con propiedades mecánicas superiores a las obtenidas por el procedimiento convencional. Para las cintas obtenidas por solidificación rápida no es necesario realizar tratamiento de solubilización debido a la extensión de la solubilidad sólida.

Existen algunos trabajos acerca de la caracterización y disolución de aleaciones Al-Si-Cu-Mg con bajos contenidos de Mg [14] obtenidas por métodos convencionales, pero la información para aleaciones con alto contenido de Mg es escasa. De igual manera existe poca información acerca de la caracterización de aleaciones Al-Si-Cu-Mg obtenidas por solidificación rápida y el proceso de precipitación que experimentan. Por tal motivo el presente estudio tiene como objetivo principal el análisis del efecto del Mg y del modo de solidificación sobre la respuesta a los tratamientos térmicos de solución y envejecido en aleaciones cuaternarias Al-Si-Cu-Mg. Para lograr este objetivo es necesario caracterizar a las aleaciones en tres etapas: su estado de colada, el estado obtenido después del temple y por último después del envejecido. Para este propósito se utilizaron microscopías óptica y electrónica de barrido y transmisión, difracción de rayos-X y microdureza. Mediante el uso de estas técnicas, en el presente trabajo será posible dilucidar aspectos que no se han encontrado reportados en la literatura, como es el caso de las fases que se forman al aumentar el contenido de Mg y su proceso de disolución. De igual manera se compilará información referente a las fases precipitadas para estas aleaciones.

## OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo es:

- 1- Investigar el efecto del contenido de Mg y del tipo de solidificación sobre la microestructura y las propiedades mecánicas en aleaciones Al-Si-Cu-Mg, en los estados de colada y después de tratamientos térmicos de solución y envejecido.

Los objetivos específicos que se persiguen son los siguientes:

- 2- Investigar la influencia del contenido de Mg sobre la microestructura de las aleaciones experimentales y sobre la composición de las soluciones sólidas, así como sobre las propiedades mecánicas.
- 3- Estudiar el efecto del contenido de Mg y del ciclo de tratamiento térmico de solución empleado sobre la solubilización de las segundas fases, principalmente las fases ricas en Cu, así como encontrar las temperaturas y tiempos adecuados para obtener las condiciones óptimas de solubilización.
- 4- Comparar las microestructuras y propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas por solidificación rápida y por fundición convencional, haciendo énfasis en la presencia o no de segundas fases y el grado de solubilización de elementos de aleación en las soluciones sólidas.
- 5- Determinar el efecto del contenido de Mg, el tipo de solidificación y el ciclo de envejecido empleado sobre el tipo de precipitado formado y sobre las propiedades mecánicas, relacionando estos aspectos de manera gráfica.
- 6- Determinar la secuencia de precipitación y las características fundamentales de los precipitados formados, así como analizar la influencia sobre la secuencia de precipitación de la composición de la solución sólida sobresaturada.
- 7- Investigar la temperatura, tiempo y contenido de Mg óptimos para obtener las propiedades mecánicas necesarias para las aplicaciones de estas aleaciones.

# HIPÓTESIS

Para los objetivos 2 y 3 se considera la siguiente hipótesis:

- 1- La modificación de la aleación 319 aumentando el contenido de Mg origina microestructuras diferentes, cambiando el por ciento volumétrico de las fases, provocando la formación de segundas fases diferentes a las presentes en la aleación sin modificar, con contenidos diferentes de elementos de aleación. Lo anterior provoca que durante el tratamiento térmico de solución la velocidad y el grado de disolución sean diferentes.

Para el objetivo 4 se considera la siguiente hipótesis:

- 2- Al aumentar la velocidad de enfriamiento en varios órdenes usando solidificación rápida, se forma menor cantidad de segundas fases, por lo cual se puede obtener mayor cantidad de elementos de aleación en la solución sólida sobresaturada, no siendo necesario realizar el tratamiento térmico de solución, sino solo el envejecido.

Para los objetivos 5, 6 y 7 se consideran las siguientes hipótesis:

- 3- El aumento en el contenido de Mg en la aleación 319 posibilita que después de realizar el tratamiento térmico de solución sea mayor el contenido de Mg en la solución sólida sobresaturada, modificando el tipo de precipitado formado y por consiguiente las propiedades mecánicas del material.
- 4- Las relaciones entre elementos de aleación en solución sólida son diferentes a las obtenidas en las aleaciones convencionales, lo cual provoca que la cinética y termodinámica del proceso de precipitación sean diferentes.

## JUSTIFICACIÓN

- 1- La aleación 319 es muy utilizada en la industria automotriz y su solubilización ha sido ampliamente estudiada, pero no sucede lo mismo cuando se trata de la influencia de adicionar altos contenidos de Mg. Para estas aleaciones los procesos de solución y precipitación han sido escasamente estudiados. Al obtenerse mayor conocimiento de estos procesos se puede tener un mayor control de todo el proceso de tratamiento térmico T6, con lo cual las propiedades mecánicas se podrían mejorar.
  
- 2- La utilización de métodos de solidificación nuevos, como es el “melt-spinning”, en los cuales se obtienen niveles extremos de tamaño de grano y solubilidad, puede mejorar de manera considerable las propiedades de las aleaciones de aluminio, por lo que es necesario un estudio detallado de la influencia de su utilización sobre la microestructura y la precipitación. Para las aleaciones obtenidas mediante este método de fundición no se ha encontrado reportada la influencia de los elementos de aleación sobre la microestructura y el proceso de precipitación.

# I. ANTECEDENTES

## I.1. Aleaciones de aluminio.

### I.1.1. Clasificación de las aleaciones de aluminio.

El aluminio y sus aleaciones se dividen en dos grupos bien diferenciados: forja y fundición, lo cual está determinado por la norma **H35.1** de la ANSI (American National Standards Institute). Sus principales elementos aleantes son Cu, Si, Mg, Zn y Mn [1, 2, 3]. En la clasificación de las aleaciones para fundición se utilizan tres números seguidos de un decimal, como se observa en la **Tabla I**. El primer número identifica el o los elementos de aleación mayoritarios. En el presente trabajo de investigación se estudió la aleación 319, la cual presenta como principales elementos aleantes el silicio (5.5 a 6.5 % en peso), el cobre (3.0-4.0 %) y el magnesio (0.5 %). Esta aleación tiene una densidad de 2.796 g/cm<sup>3</sup>, su módulo elástico es 74 GPa en tensión y 28 GPa en corte, la temperatura liquidus es 605 °C y la de solidus de 515 °C. La conductividad térmica es de 109 W/mK a 25 °C, mientras que la dureza en molde de arena es de 75 BHN y en molde permanente es de 85 BHN, elevándose hasta 95 BHN después del tratamiento térmico T6 [1, 2].

**Tabla I.** Designación de las aleaciones de aluminio para fundición [2].

| Elementos aleantes      | Designación  |
|-------------------------|--------------|
| Aluminio $\geq 99.00$ % | <b>1xx.x</b> |
| Cobre                   | <b>2xx.x</b> |
| Silicio, más Cu y/o Mg  | <b>3xx.x</b> |
| Silicio                 | <b>4xx.x</b> |
| Magnesio                | <b>5xx.x</b> |
| Zinc                    | <b>7xx.x</b> |
| Estaño                  | <b>8xx.x</b> |
| Otros elementos         | <b>9xx.x</b> |
| Sin usar                | 6xx.x        |

### I.1.2. Influencia de los elementos de aleación (aleación 319).

En la mayoría de sus aplicaciones el aluminio está acompañado de elementos aleantes que mejoran las propiedades mecánicas del material. En el caso de la aleación 319 la influencia de cada elemento sobre las propiedades de la aleación es como sigue [1]:

**Silicio, Si.** Los contenidos de este elemento en las aleaciones de aluminio pueden ir desde porcentajes bajos ( $< 1$  % en peso) hasta el 25 %. El efecto más sobresaliente del Si es que mejora las propiedades de fluidez del material a ser fundido, por lo cual se pueden obtener piezas con secciones más complejas, existiendo menor cantidad de defectos de fundición. Variaciones en el contenido de este elemento tienen un efecto casi nulo sobre la temperatura eutéctica [4]. Kobayashi y col. [5] reportan que al aumentar el contenido de Si aumenta la resistencia a la tensión y a la fatiga, mientras que la elongación disminuye.

**Cobre, Cu.** Generalmente los porcentajes de Cu en el aluminio van del 1 al 10 %. Al aumentar el contenido de este elemento mejoran substancialmente la resistencia y la dureza de las aleaciones tratables térmicamente debido a la formación de precipitados [1]. El aumento del contenido de Cu en la aleación reduce la resistencia a la corrosión del aluminio y disminuye la temperatura eutéctica.

**Magnesio, Mg.** Origina que aumenten la resistencia y la dureza en las aleaciones de aluminio tratadas térmicamente que contienen Si y Cu, pues aumenta el endurecimiento por precipitación. El contenido de Mg en las aleaciones de la serie 3xxx.x es generalmente entre 0.5 y 1.0 % debido a que mayores contenidos generan baja ductilidad [1]. Sin embargo en los últimos años se han estudiado aleaciones de aluminio con porcentajes de Mg cercanos al 7 % [6] con mejores propiedades mecánicas.

En las aleaciones de Al están presentes elementos en contenidos bajos que pueden provocar importantes efectos sobre las propiedades de la aleación. El Na y el Sr mejoran la distribución de las partículas de Si, además el Sr modifica los intermetálicos [1, 8, 9, 10], el P se utiliza como agente nucleante, mientras que el Fe origina que haya mayor dureza, mayor resistencia a temperaturas elevadas y menor fragilidad en caliente, aunque disminuye la ductilidad. Igual cambio provocan el Mn y el Ni [1]. El Mn en combinación con el Si hace a la aleación sensible al envejecido [3]. El Ca y el Na afectan propiedades como la maquinabilidad. El Na también se utiliza para eliminar la cristalización del Si antes del vaciado [1].

### ***1.1.3. Fundición de las aleaciones de aluminio.***

#### ***1.1.3.1. Fundición convencional.***

Las aleaciones de aluminio para fundición cubren un amplio campo [11, 12], tanto en composiciones como en aplicaciones. Ha existido un desarrollo continuo en estas aleaciones como resultado de la importancia cada vez mayor de las piezas obtenidas por fundición. Después de la Segunda Guerra Mundial se empezaron a usar de manera más generalizada las aleaciones con Cu, y poco después las que contienen Si debido a las buenas características de fundición y bajo coeficiente de dilatación [11]. Las aleaciones Al-Si son las más importantes después de las Al-Cu. Tienen buenas propiedades de colada, poco agrietamiento en caliente y buena resistencia a la corrosión. Debido a la dificultad de colada de las aleaciones Al-Cu se empezaron a usar las Al-Si-Cu, las cuales presentan una resistencia a la corrosión intermedia entre las Al-Si y las Al-Cu. Se utilizan en aplicaciones donde las tensiones a las que las piezas deben estar sometidas no son de gran magnitud, como pueden ser monoblocks, pistones, cabezas de cilindros y partes del cigüeñal [1, 7, 8]. Para lograr una estructura de grano más fino y mayor resistencia se utilizan moldes permanentes. Sin embargo estos moldes tienen limitaciones de tamaño, y para piezas complejas resulta difícil o imposible su uso, utilizándose los moldes de arena [14,15].

##### ***1.1.3.1.1. Fundición de la aleación Al-Si-Cu-Mg (319).***

Las aleaciones Al-Si-Cu-Mg, a las que pertenece la 319, son fundidas a una temperatura cercana a 750 °C [1, 7, 8], con diferentes temperaturas de precalentamiento. Kobayashi y col. [5] utilizan temperaturas del molde entre 150 y 350 °C, mientras que Ouellet y col. [7] utilizan 420 °C. Sin embargo para obtener menor cantidad de segundas fases y mejorar las propiedades mecánicas también se utilizan moldes con sistema de enfriamiento [10, 13]. Las aleaciones obtenidas en molde de arena son utilizadas en partes de motores diesel, tanques de gasolina y aceite, así como en monoblocks. Las obtenidas en molde permanente se usan para cabezas de cilindros y partes del motor.

#### ***1.1.3.2. Solidificación rápida.***

Entre las técnicas utilizadas para obtener aleaciones mediante solidificación rápida está el “melt-spinning” ó “melt-spun”, con la cual se pueden alcanzar velocidades de enfriamiento



cercanas a  $10^7$  °C/s. Los procesos de solidificación rápida (PSR) permiten obtener propiedades extraordinarias en las aleaciones. Se logra reducir los tamaños de grano, extender los rangos de solución sólida y reducir los niveles de segregación, entre otras características [14, 15]. No existe bibliografía acerca de la caracterización de aleaciones Al-Si-Cu utilizando esta técnica antes del trabajo realizado por Lutfi y col [14], quienes reportan solamente la presencia de la fase  $\alpha$ -Al y pequeñas partículas de Si, solo observables mediante microscopía electrónica de transmisión. No existe información acerca de la caracterización de estas aleaciones cuando se agrega el Mg. Las aleaciones obtenidas por esta técnica presentan más del doble de la dureza obtenida para las aleaciones fundidas de manera tradicional y se pueden utilizar en barras de conexión, mangas de cilindros, retenedores de pistones, válvulas y partes del compresor [14].

#### ***1.1.4. Microestructura de las aleaciones de aluminio.***

Los cambios microestructurales ocurren de manera simultánea a los tratamientos térmicos a que se someten las aleaciones de aluminio, como son los tratamientos de solución y de envejecido. La microestructura de las aleaciones de aluminio contiene información importante que puede relacionarse con las propiedades mecánicas. Algunos de los aspectos microestructurales que deben analizarse son [1, 16]:

-Partículas precipitadas: De tamaño nanométrico, obtenidas debido a la precipitación a partir de soluciones sólidas sobresaturadas. Solo pueden observarse mediante microscopía electrónica de alta resolución. La naturaleza y cantidad de estas fases depende de las propiedades y porcentaje de los elementos de aleación, así como de las condiciones de tiempo y temperatura de precipitación. Ejemplos son el  $\text{CuAl}_2$  y el  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

-Zonas libre de precipitados: Se presentan en los límites de grano, ya que durante el tratamiento térmico de envejecido las áreas adyacentes a los límites de grano presentan baja concentración de vacancias y átomos de soluto, por lo que en estas condiciones ocurren en menor grado la nucleación y el crecimiento. Tienen un efecto dañino en las propiedades de las aleaciones, ya que son más blandas que la matriz que las rodea, lo cual puede provocar fallas prematuras bajo cargas de tensión.

-Partículas dispersoides: Son compuestos intermetálicos formados por metales de transición presentes en las aleaciones de aluminio, tales como Mn, Cr y Zr. Controlan la estructura de grano, la recristalización y el crecimiento de grano. Su distribución es no homogénea y no es influenciada por el tratamiento térmico. Tienen dimensiones entre 0.1 y 0.5  $\mu\text{m}$  y contribuyen de manera muy reducida al endurecimiento de la aleación. Ejemplos específicos son  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{FeMn})_3\text{Si}$  y  $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$ .

-Partículas constituyentes: Este tipo de partícula son de mayor tamaño que los precipitados y dispersoides. Se forman por la descomposición eutéctica durante la solidificación. Un ejemplo son las partículas de Si.

Es fundamental el uso del microscopio electrónico de transmisión, fundamentalmente debido a que con esta técnica se pueden observar las partículas precipitadas y las nanoestructuras obtenidas utilizando procesos de solidificación rápida (PSR) [15].

#### 1.1.4.1. Microestructura de la aleación Al-Si-Cu-Mg 319.

Las aleaciones de aluminio cuaternarias presentan una mayor cantidad de segundas fases que las binarias (Al-Cu ó Al-Si) y que las ternarias (Al-Si-Mg ó Al-Cu-Mg). Además el alto contenido de elementos aleantes en estas aleaciones no hace posible una disolución completa de las segundas fases incluso para tiempos de tratamiento térmico de solución de 100 h [17, 18, 19]. Por tal motivo es esencial el estudio de las fases presentes. La estructura fundida incluye  $\alpha$ -Al, Si eutéctico, partículas de Si,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ ,  $\text{Al}_5\text{SiFe}$  y otros intermetálicos complejos [7, 8, 9]. Samuel y col. [13, 17] reportan que la secuencia de aparición de las principales fases durante la solidificación es:

- i) Dendritas de  $\alpha$ -Al (611 °C)
- j) Partículas eutécticas de Si (559-561°C)
- k)  $\text{Mg}_2\text{Si}$ (491-559°C)
- l) Partículas de  $\text{CuAl}_2$ .(510°C)
- m) Fase Q ( $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$ ) (502 °C)

Muchas de estas fases han sido observadas por diferentes investigadores como Cerri y col. [20] y Wang y col. [21]. La fase cuaternaria Q (también designada por fase W, h y  $\lambda$ ) se

encuentra en un gran número de aleaciones Al-Cu-Mg-Si o en Al-Si-Cu conteniendo Mg. Esta fase hexagonal es poco conocida comparándola con las restantes existentes en las aleaciones de aluminio. Se ha reportado que sus composiciones químicas pueden ser:  $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ ,  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  y  $\text{Al}_4\text{Cu}_1\text{Mg}_5\text{Si}_4$  [22, 23, 24]. Las fases antes mencionadas participan de manera activa en la difusión de elementos de aleación presentes en ellas, lo cual ocurre durante los procesos de tratamiento térmico que se emplean para mejorar las propiedades de estas aleaciones. A continuación se analizarán algunos aspectos relacionados con los procesos difusivos.

## I.2. Difusión.

En el tratamiento térmico de metales y aleaciones, los cambios estructurales son controlados por la difusión, o sea, el cambio de posición de los átomos en la red [1, 1, 25, 26]. Los átomos sustitucionales usualmente difunden por un mecanismo de vacancias, mientras que los átomos más pequeños cambian de posición de manera intersticial. Los átomos realizan saltos solo a distancias próximas, o sea, en su esfera de coordinación [2]. En la **Figura 1** se observa de manera esquemática la difusión química de dos átomos diferentes. A medida que transcurre el tiempo ocurre la difusión relativa, hasta llegar a la mezcla completa. Las Leyes de Difusión de Fick [2] relacionan los diferentes factores involucrados en la difusión. La primera Ley de Fick establece el flujo de difusión que existe en una dirección, y está dada por la expresión:

$$J = -D(dC/dx)$$

**Ec. 1.**

Donde  $C$  es la concentración,  $x$  es la distancia y  $D$  es el coeficiente de difusión. Esta ecuación define el número de átomos de las especies involucradas en la difusión que pasan a través de un plano de área unitaria. El valor de  $D$  varía, siendo función de la composición química. A medida que la temperatura aumenta la difusión es mayor, lo cual está expresado por la **Ecuación 2** [2].

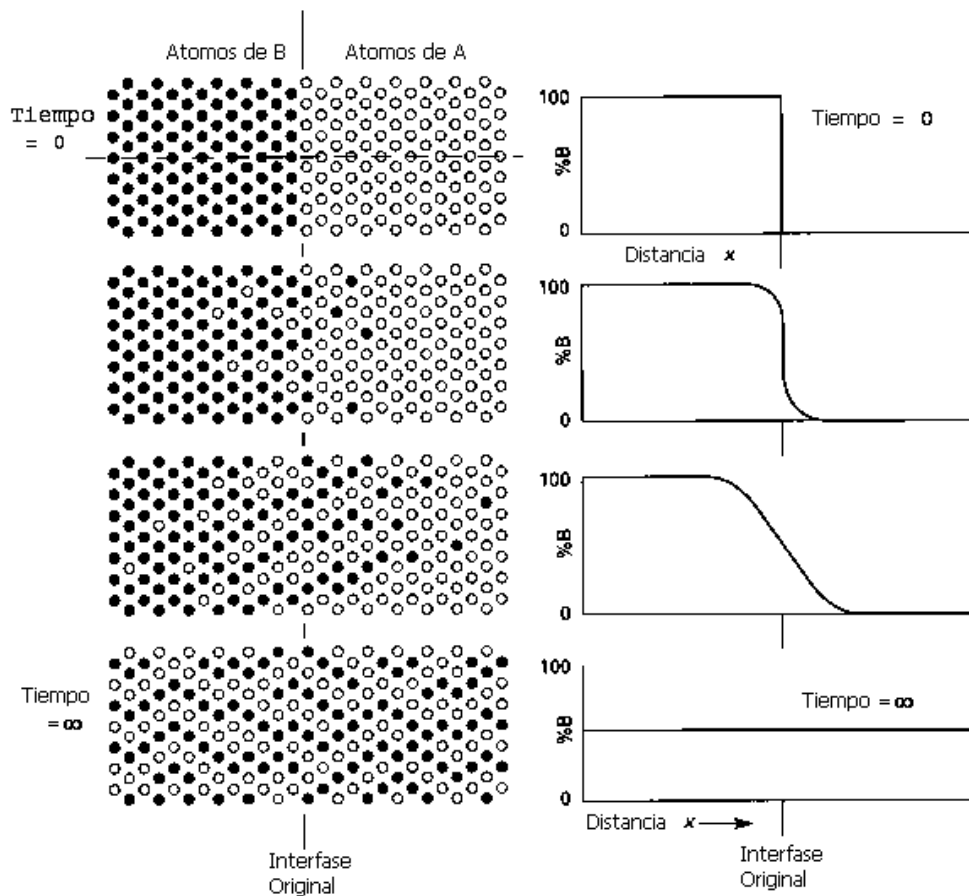
$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

**Ec. 2.**

En esta ecuación  $D_0$  es la constante de difusión,  $R$  la constante del gas ideal,  $T$  la temperatura absoluta y  $Q$  la energía de activación para el proceso de difusión. El efecto del tiempo sobre el flujo es incorporado en la Segunda Ley de Fick, mostrada a continuación:

$$dC/dt = D d^2C/dx^2$$

Ec. 3.



**Figura 1.** Ilustración esquemática de la difusión química que involucra a dos metales diferentes. La difusión ocurre entre los átomos de A y de B. Conforme transcurre el tiempo se produce la mezcla. Para un tiempo infinito ocurre la mezcla total, siendo igual la composición a ambos lados de la interfase original [2].

Como pudo observarse la velocidad de difusión aumenta a medida que las diferencias de concentraciones se hacen mayores y que la temperatura del sistema aumenta, mientras que para tiempos largos los cambios de concentración entre dos fases son mayores debido a la difusión. Tanto el proceso de solubilización como el de precipitación son difusivos, por lo

cual es importante el análisis de los factores de los que depende la difusión. Este es un proceso influenciado por la estructura, lo cual significa que la velocidad de movimiento de los átomos va a depender de manera considerable de la estructura del material. Las vacancias desempeñan un papel principal en los procesos de difusión, acelerando el proceso. Las dislocaciones y las fronteras de grano también causan que aparezcan vías aceleradas de difusión. La concentración de vacancias en equilibrio aumenta con la temperatura. Cuando las condiciones externas cambian con mucha rapidez, como es el caso del temple, surge una concentración de vacancias en desequilibrio, lo cual hace que se requiera menos energía para que un átomo cambie de posición, ya que la energía libre aumenta. Las velocidades relativas a las que ocurren las reacciones de disolución y precipitación con diferentes solutos dependen de las velocidades de difusión, de las solubilidades relativas y los contenidos de aleantes. El Cu, el Mg y el Si tienen velocidades de difusión relativamente altas en el Al [2]. A continuación se analizarán algunos de los tratamientos térmicos en los cuales ocurren los procesos difusivos anteriormente mencionados.

### **I.3. Designación de los tratamientos térmicos para las aleaciones de Al.**

Un tratamiento térmico se define como aquellas operaciones, tanto de calentamiento como de enfriamiento, que se le aplican a un metal o aleación, con el objetivo de alterar su estructura y mejorar sus propiedades [25]. Existe una subdivisión para las aleaciones de aluminio: las aleaciones no tratables térmicamente y las tratables térmicamente. La diferencia fundamental entre ambas es que en las aleaciones endurecibles por tratamiento térmico es posible la precipitación de segundas fases en la estructura. Según la norma **ANSI H35.1** existen dos clasificaciones fundamentales para los tratamientos térmicos destinados a obtener el máximo reforzamiento [26, 27]:

**-T5:** Aleaciones sometidas a tratamiento térmico de envejecido a alta temperatura (*envejecido artificial*) sin tratamiento de solución previo. Con este tratamiento se obtiene el máximo reforzamiento para aleaciones que presenten altos contenidos de elementos de aleación en solución sólida, como es el caso de aleaciones obtenidas mediante PSR.

**-T6:** Aleaciones que son sometidas a un ciclo térmico de solución a alta temperatura seguido de envejecido artificial. Este es el caso de la mayoría de las aleaciones de aluminio tratables térmicamente obtenidas por métodos convencionales de fundición.

#### **I.4. Mecanismos de endurecimiento de las aleaciones de Al.**

Existen diversos mecanismos que hacen posible el endurecimiento de las aleaciones de aluminio, entre los cuales están los mecanismos referentes a tratamientos térmicos y los referentes a tratamientos mecánicos. Estos mecanismos contribuyen en forma aditiva a la resistencia al movimiento de las dislocaciones, como se muestra en la **Ecuación 4** [26, 28].

$$\tau_y = \frac{f_i}{b} + \frac{f_{ss}}{b} + \frac{f_o}{b} + \frac{f_{wh}}{b} \quad \text{Ec. 4.}$$

Donde:  $\tau_y$ , resistencia al corte (N/m)  
 $b$ , vector de Burgers (m)  
 $f_i$ , resistencia intrínseca del material;  
 $f_{ss}$ , reforzamiento por solución sólida;  
 $f_o$ , debido a partículas de segunda fase, y  
 $f_{wh}$ , endurecimiento por trabajado

Las aleaciones para fundición solo pueden ser endurecidas mediante tratamientos térmicos debido a la imposibilidad de aplicarle tratamientos termomecánicos. Por tal motivo es de vital importancia el control de la microestructura en los procesos de fundición y tratamiento térmico. Existen dos mecanismos principales por los cuales ocurre el endurecimiento por tratamiento térmico: solución sólida y precipitación. Las aleaciones de aluminio tratables térmicamente contienen elementos que pueden ser disueltos a altas temperaturas (solución) y precipitar a bajas temperaturas (envejecido), para producir un incremento en la resistencia [1]. Los elementos más importantes para este propósito son el Cu, Li, Mg, Si y Zn, produciendo precipitados como  $MgZn_2$ ,  $CuAl_2$  y  $Mg_2Si$ .

##### ***I.4.1. Solución sólida.***

Los elementos de aleación presentes en las aleaciones de aluminio son en su mayoría de radio atómico similar al Al (no mayor al 15 %), por lo que la solución sólida que forman es

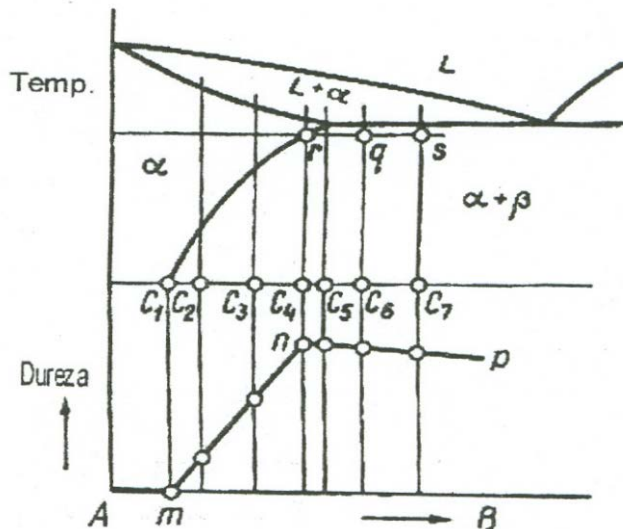
sustitucional [1]. El endurecimiento debido a los átomos de soluto se debe a las diferencias de módulo elástico y de tamaño entre los átomos de soluto y de la matriz. La presencia de un átomo extraño cambia la matriz, distorsionándola, lo cual provoca el incremento en la resistencia a la cedencia de un material [1]. Si los átomos de soluto se reúnen preferentemente alrededor de las dislocaciones, la fuerza necesaria para mover la dislocación aumenta. Los factores más importantes son la diferencia de radio atómico y las solubilidades relativas, además de la electronegatividad. Las diferencias entre los radios atómicos debe ser suficientemente grande como para deformar la red, mientras que la solubilidad sólida debe ser alta para poder incorporar la mayor cantidad de soluto posible. Las solubilidades sólidas y líquidas, los radios atómicos y las temperaturas de las reacciones eutécticas de los principales elementos de aleación en el aluminio son presentadas en la **Tabla II**. Como puede observarse los elementos más solubles en el Al son el Mg y el Cu. De estos solo el Mg provoca reforzamientos importantes por solubilidad sólida, lo cual se debe a que la diferencia de radios atómicos entre el Al y el Mg es cercana al 15%. El Si presenta una diferencia de radios atómicos significativa con el Al, pero su baja solubilidad sólida en la matriz hace que el reforzamiento sea poco.

**Tabla II.** Solubilidades, radios atómicos y temperaturas eutécticas de los principales elementos de aleación en el Al. El radio atómico del Al es 0.142 nm [1].

| Elemento  | Solubilidad Líquida<br>(% en Peso) | Solubilidad Sólida<br>(% en Peso) | Radio atómico<br>(nm) | Temperatura de<br>la Reacción<br>Eutéctica (°C) |
|-----------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|
| <b>Cu</b> | 33.15                              | 5.67                              | 0.128                 | 550   |
| <b>Mg</b> | 35                                 | 14.9                              | 0.160                 | 450   |
| <b>Si</b> | 12.6                               | 1.65                              | 0.118                 | 580   |

En la **Figura 2**, la línea **Amnp** muestra cómo influye el contenido del soluto sobre el endurecimiento [23]. Al incrementar la concentración de soluto se obtiene un aumento en el endurecimiento por precipitación (sección **mn**), hasta un máximo, para después disminuir gradualmente (sección **np**). Teóricamente el máximo endurecimiento por precipitación se alcanza para la composición  $C_5$ , ya que corresponde al punto de máxima solubilidad a la temperatura eutéctica, sin embargo en la práctica esto es imposible ya que para obtener la

solución sólida a esta composición se requiere que la aleación sea templada exactamente desde la temperatura eutéctica. Además puede ocurrir la fusión de eutécticos. Generalmente el máximo endurecimiento se obtiene cuando se tiene la máxima cantidad de elementos en la solución sólida sobresaturada (SSS,  $C_4$ ), a la izquierda del máximo punto de solubilidad.



**Figura 2.** Efecto de la composición sobre el endurecimiento en una aleación binaria [28].

#### 1.4.2. Precipitación.

El endurecimiento por precipitación del aluminio fue descubierto en 1906 por el Dr. Alfred Wilm, del Departamento de Metalurgia del Central Institute for Scientific and Technological Studies, en Neubabelsberg, Alemania [30]. Sus primeros estudios fueron destinados a incrementar la resistencia insuficiente de las entonces nacientes aleaciones de aluminio. Wilm desarrolló un nuevo tipo de aleación con contenido de Cu 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 dio 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 [30].

La resistencia de los metales es inversamente proporcional al movimiento de las dislocaciones en el interior de los cristales. Las dislocaciones se desplazan a lo largo de los planos de deslizamiento del cristal, originando la deformación plástica. El esfuerzo



necesario para mover las dislocaciones se conoce como resistencia a la cedencia ( $\tau_y$ ). Un esfuerzo cortante  $\tau$ , ejerce una fuerza en la dislocación, presionando el cristal. Este esfuerzo debe ser lo suficientemente grande como para superar la resistencia al movimiento de las dislocaciones [28], y su magnitud es:

$$F = \tau b$$

Ec.5.

Donde:  $F$  = fuerza actuante unitaria a lo largo de la línea de dislocación (N)

$b$  = vector de Burgers (m)

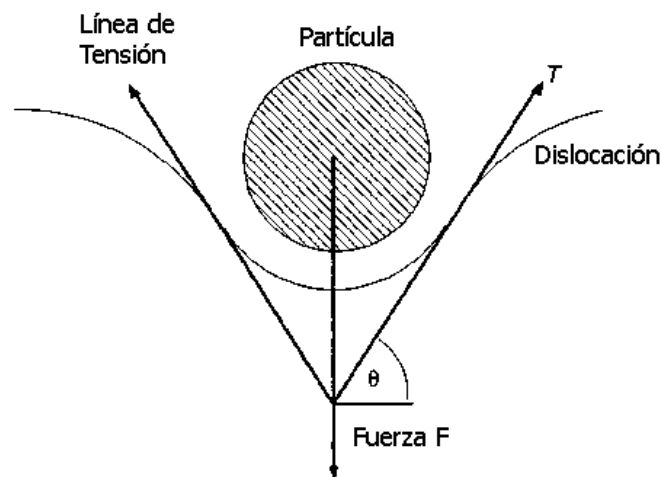
$\tau$  = esfuerzo cortante (N/m)

Un cristal cede cuando la fuerza  $\tau b$  (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, la cual se muestra en la **Ecuación 6**.

$$\tau_y = \frac{F}{b}$$

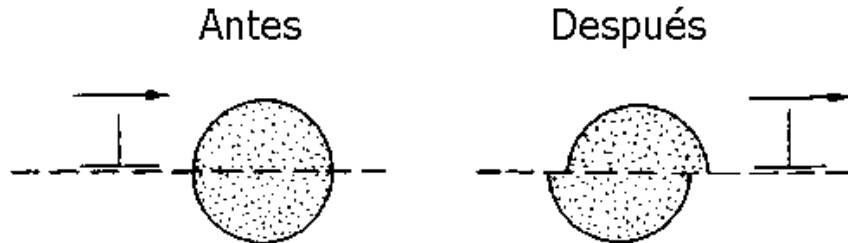
Ec. 6.

Cuando a un metal se le añade un soluto su resistencia aumenta. Cuando la aleación es sometida a ciertas condiciones de temperatura, los solutos se agrupan en racimos [31]. Con el transcurso del tiempo otros átomos se unen al racimo, el cual crece, por lo que se forma una partícula discreta, que es el precipitado. En la **Figura 3** se observa una representación esquemática de la resistencia de una partícula al paso de una dislocación.



**Figura 3.** Balance de fuerzas para el movimiento de una dislocación [32].

Al aumentar  $F$  en la **Figura 3** el arqueado de la dislocación crece, o sea, el ángulo  $\theta$  crece. 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 aprecia en la **Figura 4**.



**Figura 4.** El movimiento de la dislocación puede continuar a través de una partícula, cortándola [32]

Por el contrario la fuerza de tensión de la línea de dislocación es máxima cuando el valor de  $\sin \theta = 1$ , o sea,  $\theta = 90^\circ$  [32]. Si la partícula es dura, de tal manera que  $F$  sea mayor a  $2T$ , la dislocación pasará a través de la partícula sin deformarla mediante mecanismos como el mostrado en la **Figura 5**, conocido por anillado o “looping” de Orowan.

El mecanismo de corte ocurre cuando las partículas pequeñas y coherentes son cortadas por las dislocaciones (**Figura 4**), mientras que en el mecanismo 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 5**). Generalmente el pico de envejecido es obtenido justamente antes de la transición del mecanismo de corte al de Orowan [32]. La diferencia básica entre estos dos mecanismos es la dependencia de la fracción de volumen,  $f$ , y el tamaño de las partículas,  $d$ , como se muestra en las **Ecuaciones 7 y 8**.

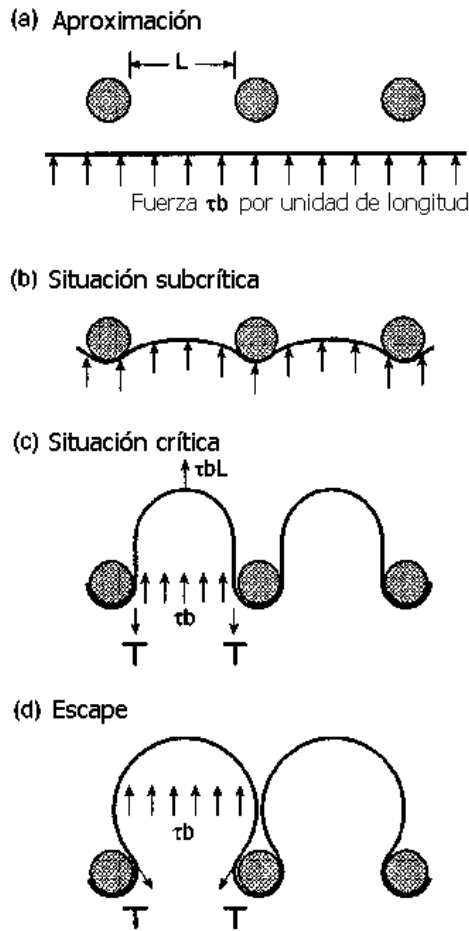
$$\Delta\sigma_{y \text{ Orowan}} \approx G (f/2)^{1/2} b/d$$

**Ec. 7**

$$\Delta\sigma_{y \text{ Corte}} \approx \alpha k^{3/2} f^{1/2} d^{1/2}$$

**Ec.8**

donde  $G$  es el módulo de corte de la matriz y  $b$  es el vector de Burgers de la dislocación. Los valores de  $\alpha$  y  $k$  son constantes.



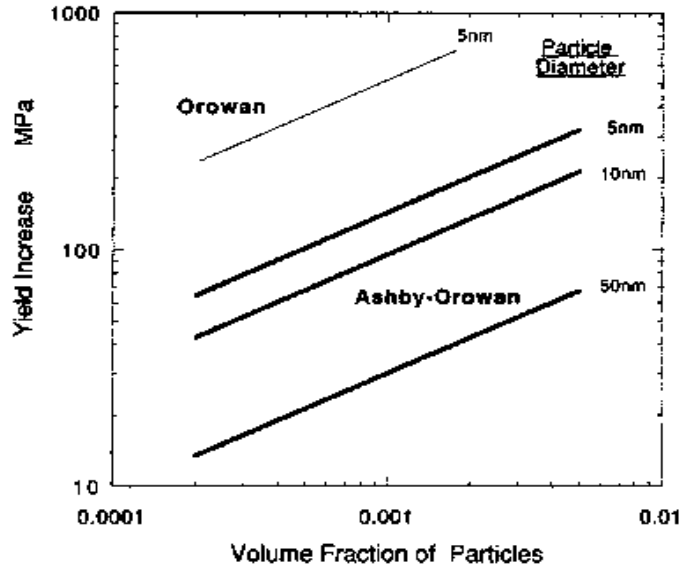
**Figura 5.** Línea de dislocación forzada a través de partículas de una segunda fase situada en su plano de deslizamiento [32].

Los mecanismos anteriormente descritos han tenido 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. El modelo modificado de Ashby toma en cuenta el efecto real del espaciado entre partículas, obteniéndose la relación de Ashby–Orowan para calcular el aumento de la resistencia a la cedencia debido a la presencia de las partículas duras ( $\Delta\sigma_y$ ) [32]:

$$\Delta\sigma_y = \left(0.538Gb f^{1/2} / d\right) \ln(d/2b)$$

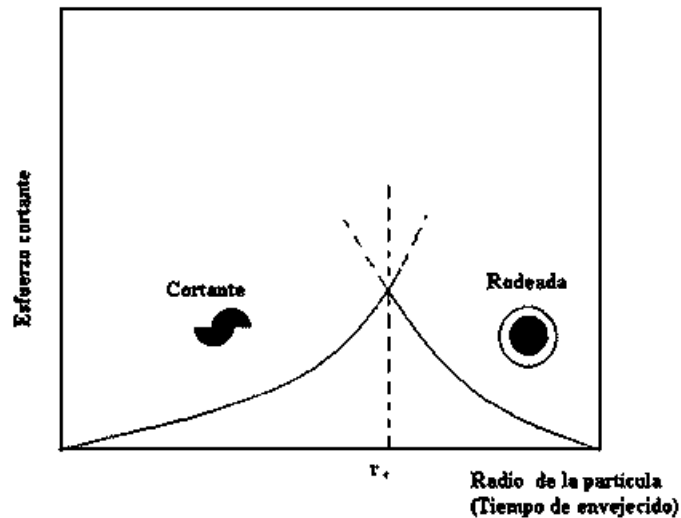
**Ec. 9**

El tamaño de las partículas es muy importante en el análisis de los modelos de reforzamiento, pues para partículas pequeñas y fracciones volumétricas altas el reforzamiento es mayor, como puede observarse en la **Figura 6**.



**Figura 6.** Influencia del tamaño y fracción volumétrica de precipitados sobre el incremento de la resistencia a la cedencia dependiendo del modelo empleado [32].

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 existen menos mecanismos reforzadores en la aleación y disminuye la 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 7**.



**Figura 7.** Representación esquemática de la transición del mecanismo de refuerzo dependiendo del tamaño de la partícula y el tiempo de envejecido [31].

### 1.5. Tratamiento térmico T6 para las aleaciones de aluminio.

El tratamiento térmico T6 utilizado para lograr el máximo reforzamiento de las aleaciones de Al consiste en tres pasos: solución, temple y envejecido. Dependiendo de la composición química de la aleación que se desea tratar térmicamente se van a elegir las temperaturas y los tiempos adecuados para cada etapa del tratamiento térmico.

#### 1.5.1. Tratamiento de solución

Durante la solución se mantiene a la aleación a una temperatura alta durante un tiempo suficiente para lograr la solubilización de la mayor cantidad posible de elementos de aleación endurecedores y alcanzar una solución sólida cercana a la homogeneidad [1]. Los medios de calentamiento usuales son hornos de aire circulante y baños de sales fundidas. En el tratamiento térmico de solución se debe evitar que la temperatura exceda la temperatura inicial de fusión eutéctica porque puede ocurrir fusión apreciable en las fronteras de grano, afectándose propiedades tales como la resistencia a la tensión, ductilidad y tenacidad. Otro problema que se puede presentar es que la temperatura esté apreciablemente por debajo de la línea de solvus (subenfriamiento), por lo que la solución es incompleta y el endurecimiento es menor que el esperado. Otro aspecto que debe cuidarse es la velocidad de calentamiento, pues cuando se usan velocidades altas puede ocurrir la fusión fuera de equilibrio.

### 1.5.1.1. Tratamiento de solución para la aleación Al-Si-Cu-Mg 319.

Para la aleación 319 se recomiendan diferentes ciclos de tratamiento térmico de solución. El más comúnmente usado consiste en someter a la aleación a una temperatura de 505 °C durante 12 h para molde de arena y 4-12 h para molde permanente [1, 25, 26]. No obstante en la bibliografía se han empleado diferentes ciclos de tratamientos térmicos. Shivkumar y col. [33] recomiendan para molde permanente un tratamiento de 8 h a una temperatura de 510 °C. Ouellet y col. [7] utilizan un tratamiento de solubilización de 8 h a 500 °C y hacen notar que al aumentar la temperatura de solubilización por encima de 505 °C aumenta la velocidad de disolución, pero ocurre la fusión incipiente de fases. Lasa y col. [19] utilizan 500°C y reportan que la fase Q no sufre cambio incluso al someter la aleación a 500°C durante 24 h, mientras que Li y col. [17] reportan que solo después de 100 h la fase  $\text{CuAl}_2$  se disuelve por completo. La temperatura debe ser controlada cuidadosamente debido a que ocurre la fusión localizada de fases de bajo punto de fusión [19, 34, 35, 36]. Samuel y col. [34, 35] reportan la fusión localizada de la fase Q a 507 °C. Al fundir esta fase y posteriormente realizar temple se obtienen porosidades debido a contracción. Se muestra que las fases Q y  $\text{CuAl}_2$  son las más críticas en cuanto a la elección de la temperatura de solubilización. Wang y col. [18] también encontraron fusión parcial de Q en las fronteras de grano a temperaturas de aproximadamente 507°C.

### **1.5.2. Temple.**

Después del tratamiento térmico de solución la aleación se somete a temple. El objetivo de este tratamiento es mantener la solución sólida con alta concentración de elementos de aleación. Esto se puede lograr disminuyendo la temperatura de manera rápida para minimizar la precipitación de átomos de soluto y posteriormente lograr una precipitación controlada. Los medios templantes más utilizados son el agua y el aceite, dependiendo del tamaño y forma de las piezas, y las propiedades requeridas. En la mayoría de los casos se usa agua entre 15 y 25 °C, aunque para las aleaciones de aluminio para fundición se usan temperaturas mayores [37]. Durante el temple pueden desarrollarse dislocaciones y precipitados. La densidad de dislocaciones depende de la temperatura a la que se realizó el tratamiento térmico y los niveles de elementos en solución, ya que estos factores afectan la concentración de vacancias [37]. Idealmente para obtener una máxima resistencia por

envejecimiento es necesario que todos los elementos disueltos se retengan en solución sólida durante el temple. Esto se logra con una velocidad de temple rápida. Cuando la velocidad de temple es menor que la necesaria para lograr esta máxima disolución, aparecen partículas de precipitado nucleando de manera heterogénea en fronteras de grano, dislocaciones o dispersoides, lo cual origina que en el envejecimiento subsiguiente estas zonas aparezcan libres de precipitados endurecedores.

#### 1.5.2.1. Temple de las aleaciones de Al.

Para las aleaciones Al-Si-Cu-Mg las piezas son templadas en agua caliente (60-80 °C) [7, 33], pero partes de forma compleja, con espesores diferentes, son templadas en medios que provean una menor velocidad de temple, tal como puede ser el aire forzado [1]. Debe asegurarse que las piezas estén completamente inmersas en el temple antes que la temperatura llegue a aproximadamente 415 °C, a la cual generalmente comienza la precipitación. Estos tiempos van de 5 segundos para piezas delgadas hasta 15 segundos para piezas más gruesas. En las aleaciones de aluminio el rango de temperatura entre 400 y 290 °C es especialmente crítico [25]. La especificación está basada en la aleación 7075, que tiene las curvas temperatura-tiempo más severas. Las investigaciones realizadas utilizando diferentes medios templantes (aire, aire a presión, aceite y agua) han mostrado que la resistencia a la cedencia del material aumenta para velocidades de temple altas, atribuido a que a una velocidad de temple baja puede existir precipitación [38]. No obstante se han encontrado resultados contradictorios para velocidades extremas [39, 40].

#### **1.5.3. Envejecido.**

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]:

SSS → agrupación de átomos → estructura de transición → 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 [31]. Las partículas precipitadas pueden tener diferentes formas, entre las cuales están esféricas, cúbicas, agujas y discos, lo cual depende de la relación de orientación entre las partículas y la matriz y la energía interfacial. La forma que toman está dirigida a minimizar la energía asociada con la formación de la partícula. Generalmente cuando la diferencia entre los átomos es pequeña se forman partículas esféricas, ya que es la forma que tiene la menor relación área volumen, mientras que cuando la diferencia atómica es grande las partículas tienden a tomar una forma de disco o de aguja [31].

Dependiendo del sistema de aleación van a existir diferencias en la secuencia de precipitación, pero generalmente la primera fase en aparecer son las Zonas de Guinier Preston (GPZ por sus siglas en Inglés, Guinier-Preston Zones) [31, 41, 42, 43, 44, 45, 46], que consisten en una redistribución de átomos de soluto dentro de la solución sólida. Ando y col. [41] reportan que las GPZ aparecen en el estadio inicial del crecimiento como líneas negras en la dirección [100], con 10 nm de longitud y una separación de 0.8 nm entre ellas. La estructura de las GPZ cambia de acuerdo a la aleación. Para las aleaciones Al-Cu-Mg la estructura y el nombre cambian, denominándose Zonas de Guinier-Preston Bagayarskii (GPBZ). Se ha reportado que son racimos de átomos de tamaño y forma diferentes que las existentes para las aleaciones de Al-Cu [45].

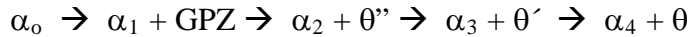
El subsiguiente progreso de la reacción de precipitación origina un crecimiento de las partículas, aumentando la energía elástica almacenada debido a la interface partícula-matriz, pero manteniéndose aún coherentes. En un momento determinado los esfuerzos de la unión interfacial son excedidos y la interfase deja de ser coherente, lo cual frecuentemente coincide con un cambio de la estructura del precipitado, de forma que la fase de transición se transforma en una fase en equilibrio [31]. El envejecimiento artificial es caracterizado por un comportamiento donde la resistencia o dureza aumentan hasta un valor máximo y posteriormente decrecen, donde ya aparece el ablandamiento provocado por los cambios en el tamaño y coherencia de los precipitados con la matriz [31].



### I.5.3.1. Secuencias de precipitación.

#### I.5.3.1.1. Aleaciones Al-Cu.

Para las aleaciones Al-Cu la fase estable es la  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ) [47, 48]. Esta es precedida por  $\theta''$  y  $\theta'$ . La secuencia de precipitación puede resumirse como:



Donde:  $\alpha_0$  = solución sólida sobresaturada original

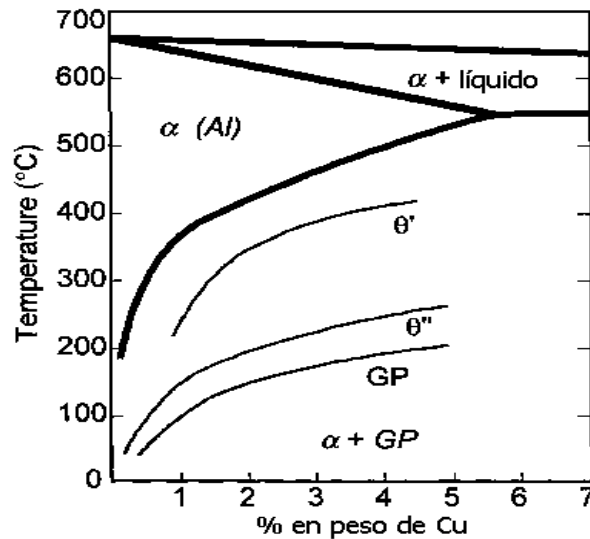
$\alpha_1$  = matriz en equilibrio con GPZ

$\alpha_2$  = matriz en equilibrio con  $\theta''$

$\alpha_3$  = matriz en equilibrio con  $\theta'$

$\alpha_4$  = matriz en equilibrio con  $\theta$

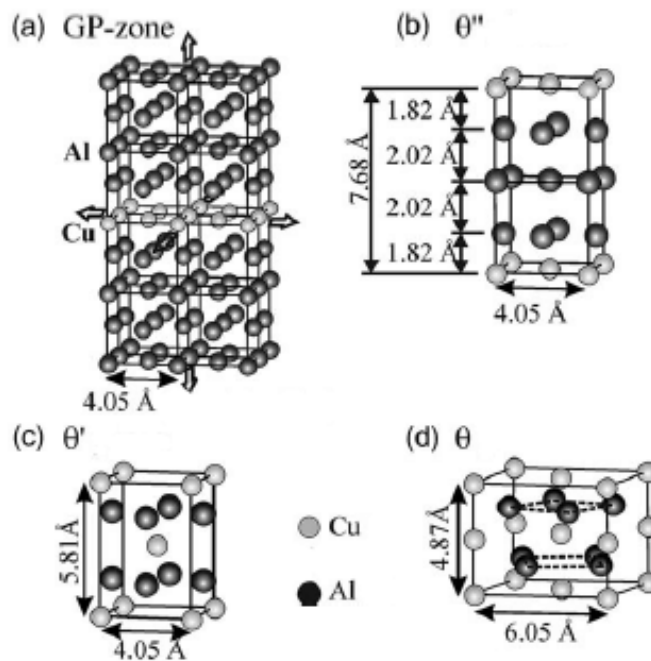
En la **Figura 8** se observa el diagrama de fases Al-Cu donde se aprecian las condiciones de temperatura y composición necesarias para la formación de las fases GPZ,  $\theta''$  y  $\theta'$ . Por tal motivo es de vital importancia la elección de la composición química óptima y el uso de un tratamiento térmico adecuado.



**Figura 8.** Sección del diagrama de fases Al-Cu donde se observan las zonas de temperatura y contenido de Cu para la precipitación de las diferentes fases [47].

La fase  $\theta$  es un cristal tetragonal complejo [31], lo cual hace que la energía interfacial con la matriz cúbica sea alta. Las GPZ minimizan su energía de formación tomando la forma de

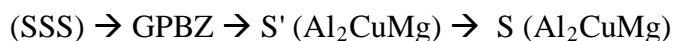
un disco, lo que hace que aunque la fuerza directriz para la precipitación de las GPZ sean menor que para la fase  $\theta$ , la barrera para la nucleación de la GPZ es menor. Con el aumento del número y densidad de estas zonas el grado de disturbio en la regularidad y periodicidad del cristal aumenta. Desde este momento hay endurecimiento provocado por la interferencia al paso de las dislocaciones [31]. Al aumentar la temperatura o el tiempo estas zonas son desplazadas por partículas conocidas como precipitados de transición que tienen estructura cristalina diferente a la solución sólida. La estructura cristalina de las fases formadas en aleaciones Al-Cu se observa en la **Figura 9**.



**Figura 9.** Fases que precipitan en las aleaciones Al-Cu sometidas a envejecido [48].

#### I.5.3.1.2. Aleaciones Al-Cu-Mg.

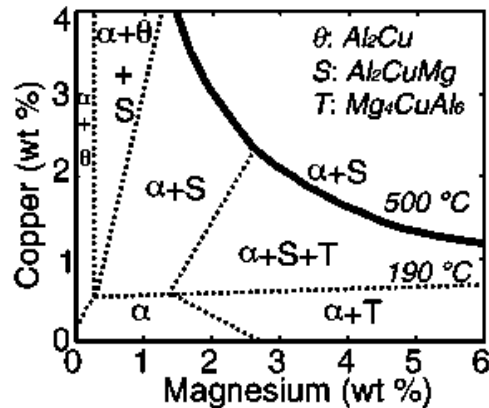
Para estas aleaciones el rango de fases formadas depende de la composición. Para concentraciones de Mg menores al 1.0 % en peso la fase estable es la  $\theta$ , pero al sobrepasar este nivel de Mg la fase estable es la S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) [49]. La secuencia de precipitación es:



GPB = Guinier-Preston Bagaryatskii.

A niveles aún mayores de Mg (más de 3.0 %) en el diagrama de fases (ver **Figura 10**) son estables las fases **S** y **T**, pero no es muy usada comercialmente debido a que su resistencia a

la tensión no es tan alta como las aleaciones con menos Mg. Las características de precipitación son muy similares a las de la zona de la fase S, y aunque parece razonable asumir que operan los mismos mecanismos endurecedores, en realidad se conoce muy poco de esta aleación en este rango de composición [49].

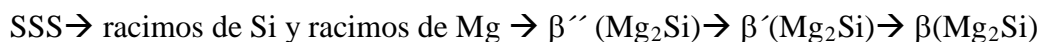


**Figura 10.** Sección del diagrama de fases Al-Cu-Mg donde se observan las zonas de temperatura y composición para la precipitación de las diferentes fases [49]

Ratchev y col. [50, 51, 52] proponen un mecanismo de endurecimiento por precipitación de la fase S'', que opera en paralelo con la precipitación de las GPBZ. Nie y col. [53, 54] reportan además la aparición de la fase  $\theta$  en forma de discos. Para estas aleaciones la relación Cu:Mg es muy importante [57, 58, 59]. Cuando está cerca a 8.0 se favorece la formación de la fase  $\theta$ , coexistiendo con la fase S, mientras que relaciones Cu:Mg bajas (2.0 o menos) se favorece la formación de la fase  $Mg_2Si$ .

#### I.5.3.1.3. Aleaciones Al-Mg-Si.

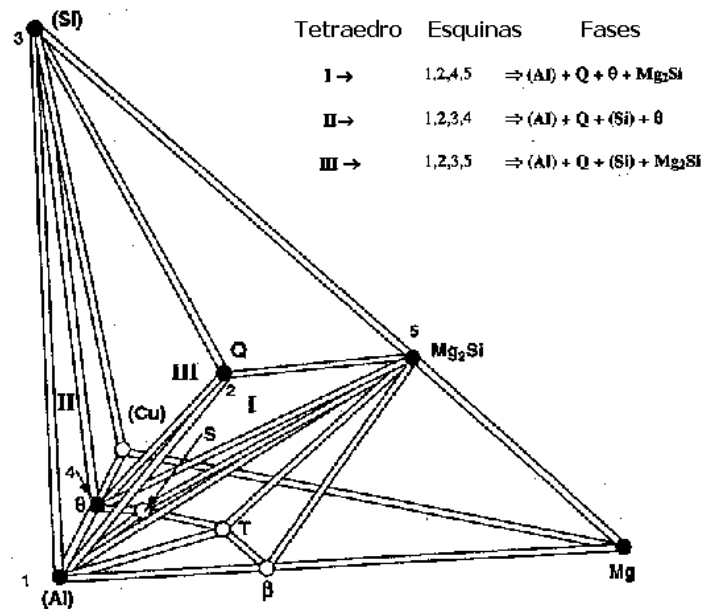
La fase estable para estas aleaciones es la  $\beta$  ( $Mg_2Si$ ) y la secuencia de precipitación es la siguiente [47, 56]:



Las GPZ en este caso son reportadas como esféricas [47], la  $\beta'$  en forma de barra y la  $\beta''$  de aguja. Murayama y col. [60] encontraron que racimos de átomos de Mg están presentes en el estado obtenido después del temple, mostrando la importancia del contenido de este elemento en la cinética de la precipitación.

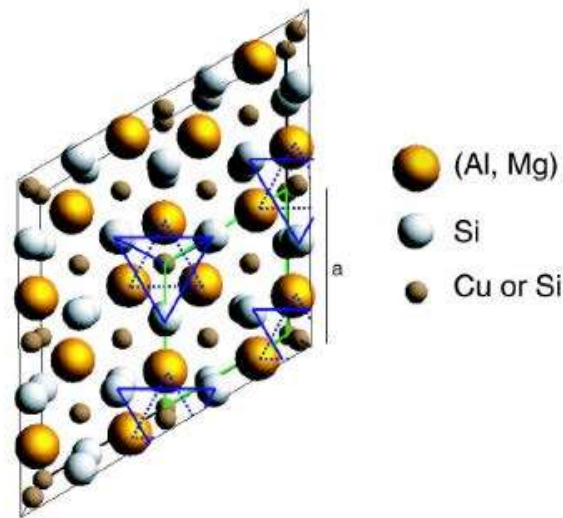
## I.5.3.1.4. Aleaciones Al-Cu-Mg-Si.

Dependiendo de la composición química de una aleación particular va a ser la precipitación que ocurra en ella. Para estas aleaciones cuaternarias está reportada la aparición de la fase cuaternaria Q [23, 24], cuya composición varía de acuerdo a la composición de la aleación. Wolverton [22] reporta  $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ ,  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  y  $\text{Al}_4\text{Cu}_1\text{Mg}_5\text{Si}_4$ . En el diagrama cuaternario mostrado en la **Figura 11** se pueden apreciar las fases favorecidas. Como se deduce del análisis de los tetraedros I-III la fase Q está presente para todas las composiciones químicas analizadas, lo cual muestra su importancia.



**Figura 11.** Diagrama de equilibrio del sistema Al-Mg-Si-Cu para temperaturas de envejecido convencionales [23].

La fase Q cristaliza en el sistema hexagonal, como se puede apreciar en la **Figura 12**. Sus precursores también presentan celdas unitarias hexagonales, cambiando los parámetros de red y son conocidos como QP y QC o como Q' y sus estructuras son similares a la fase β' [23, 24]. La fase Q y sus alternativas tienen alto contenido de Mg, por lo que hacen que la relación Cu:Mg en la solución sólida aumente y se favorezca la formación de la fase θ. Para estas aleaciones está reportado que si la relación Mg:Si es menor que 8.0 precipita la fase θ', mientras que si es mayor que 3.0 precipita la fase S' ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) y si los valores están entre 1.0 y 8.0 precipita β' [61].



**Figura 12.** Modelo estructural de la fase Q [23].

#### I.5.3.1.5. Aleaciones Al-Si-Cu-Mg.

La precipitación de estas aleaciones no ha sido estudiada en las mismas proporciones que para las aleaciones anteriormente mencionadas. Yao y col. [62] reportan la aparición de al menos cuatro precipitados diferentes, enlistados a continuación:

- a)  $\beta'$  en forma de barra, observados en las aleaciones Al-Si-Mg.
- b)  $\theta'$  en forma de disco observados en las aleaciones Al-Cu.
- c) GPZ ( $\text{CuAl}_2$ ) observados en Al-Cu.
- d) Precipitados de Si, ya observados en aleaciones Al-Si.

Para estas aleaciones Gomes y col. [63] reportan que el principal precipitado es el  $\text{CuAl}_2$ , mientras que Ouellet y col. [7] observaron que el endurecimiento ocurre por precipitación cooperativa de  $\text{CuAl}_2$  y  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . En el pico de envejecido estas fases metaestables son coherentes con la matriz, mientras que para el sobre-envejecido se vuelven incoherentes, siendo las responsables del decrecimiento de las propiedades. Barlas y col. [64] reportan precipitados de  $\text{CuAl}_2$  en forma de barra, en forma de disco y esféricos a medida que aumenta el tiempo de envejecido, mientras que Reif y col. [65] encontraron precipitados de  $\text{CuAl}_2$  y  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  en forma de discos. Las características cristalográficas de cada una de las fases precipitadas analizadas con anterioridad son observadas en la **Tabla III**.

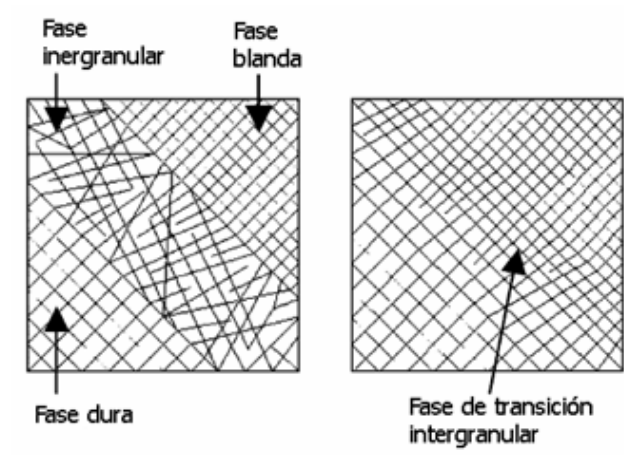
**Tabla III.** Principales características cristalográficas de las fases precipitadas para diferentes sistemas de aleación de Al [24].

| Sistema de Aleación | Tipo de celda unitaria                      | Parámetros de red                         | Orientación. $\alpha$ -Al  |
|---------------------|---|---|--|
| Al-Cu               | $\theta$ (tetragonal centrada en el cuerpo) | a = 6.066 Å<br>c = 4.874 Å                | $[001]_{Al} // [001]_{\theta}$<br>$(100)_{Al} // (100)_{\theta}$       |
| Al-Mg-Si            | $\beta$ (cúbica centrada en las caras)      | a = 6.351 Å                               | $[001]_{Al} // [0001]_{\beta}$<br>$(110)_{Al} // (10\bar{1}0)_{\beta}$ |
| Al-Cu-Mg            | S (ortorómbica centrada en las caras)       | a = 4.003 Å<br>b = 9.230 Å<br>c = 7.140 Å | $[001]_{Al} // [001]_S$<br>$(210)_{Al} // (010)_S$                     |
| Al-Mg-Si-Cu         | Q (hexagonal)                               | a = 10.40 Å<br>c = 4.050 Å                | $[001]_{Al} // [0001]_Q$<br>$(020)_{Al} // (21\bar{3}0)_Q$             |

Como puede observarse cualquiera de estos precipitados pueden formarse en las aleaciones cuaternarias Al-Si-Cu-Mg, por lo que se requiere de un estudio detallado de la microestructura obtenida después de realizar diferentes tratamientos térmicos.

#### 1.5.3.2. Precipitación en aleaciones obtenidas por solidificación rápida.

El proceso de precipitación en las aleaciones obtenidas mediante solidificación rápida es diferente al que ocurre en las aleaciones fundidas convencionalmente. Esto es debido al alto contenido de elementos de aleación en la solución sólida sobresaturada y a la presencia de nanoestructuras. Se ha encontrado que en algunas aleaciones obtenidas por solidificación rápida no ocurre la precipitación de nuevas fases, solo la aglomeración y el ordenamiento de las nanopartículas ya existentes [65], mientras que en otros casos a partir de matrices amorfas recrystalizan y precipitan nuevas fases [66]. La recrystalización durante el proceso de envejecido hace posible el reacomodo de las fases adyacentes, lo cual pudiera ser debido a la relajación de esfuerzos al aumentar la temperatura y la difusión de corto alcance [67], provocando incluso el aumento de la coherencia, como se muestra en la **Figura 13**. La cristalización o recrystalización para aleaciones de Al pueden ocurrir de manera extensiva a temperaturas tan bajas como 100 °C [68, 69]. No obstante la microdureza presenta un comportamiento similar al encontrado para las aleaciones convencionales, presentando un pico de reforzamiento para posteriormente disminuir [69, 70].



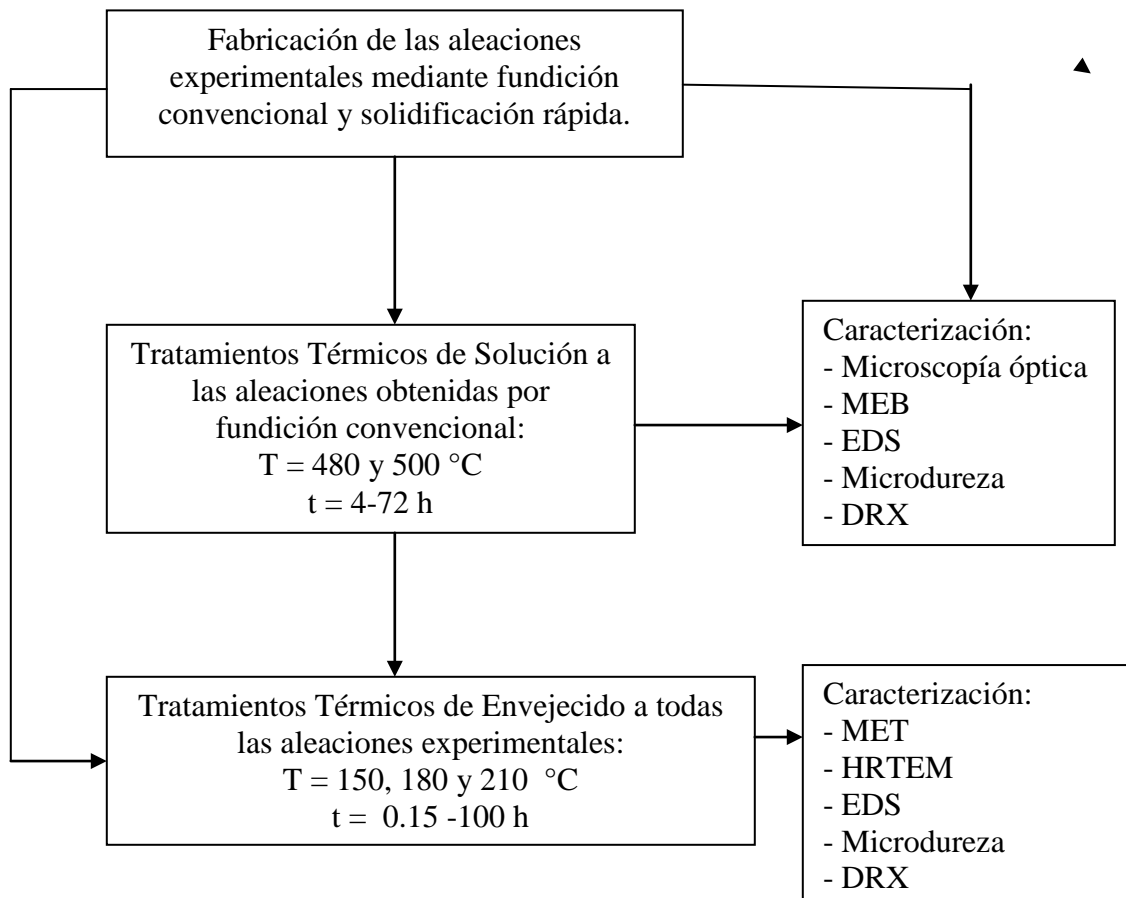
**Figura 13.** Diagrama que ilustra la transición de la estructura cristalina intergranular del estado de colada (a) al estado envejecido (b) [67].

La precipitación a partir de una solución sólida sobresaturada usualmente es acompañada por recristalización, afectando la microestructura obtenida por envejecido y por consiguiente afectando las propiedades del material [71]. Las acciones mutuas entre precipitación y recristalización han sido estudiadas ampliamente para aceros y aleaciones de Ni, Cu y Al [72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79]. El número de vacancias en equilibrio disminuye después del tratamiento térmico, por lo que es menor la supersaturación de vacancias y el proceso de precipitación es más lento [71]. Existen diferentes versiones sobre el mecanismo de reforzamiento. Singh y col. [80] plantean que las fases que precipitan antes de la recristalización impiden el movimiento de las dislocaciones, impidiendo la recristalización. Por su parte Fan y col. [81] plantean que la recristalización tiene un efecto favorable debido a que este fenómeno cambia el tamaño de los granos y dispersa los precipitados, lo cual provoca una mayor microdureza. Los precipitados grandes crecen mientras que los pequeños se disuelven en la matriz, a semejanza de lo que ocurre en la precipitación de las aleaciones convencionales debido al proceso conocido como crecimiento de Ostwald. Por tal motivo la estructura de la recristalización es obtenida por el reacomodo de las dislocaciones y su movimiento. La recristalización puede ocurrir simultáneamente a la redisolución de los precipitados, causada por la migración de las fronteras de grano, por lo que puede guiar a una nueva supersaturación de los átomos de soluto [71].

## II- DESARROLLO EXPERIMENTAL

### II.1. Secuencia experimental.

Existe una relación muy estrecha entre tratamientos térmicos, microestructura y propiedades mecánicas, por lo que cuando un material es estudiado desde el punto de vista de su respuesta a tratamientos térmicos es necesario caracterizarlo desde su estado de colada hasta el producto final obtenido. La selección de las variables para el ciclo de tratamiento térmico es esencial si se desean obtener las propiedades mecánicas finales óptimas. La caracterización de los materiales también juega un papel muy importante, pues es necesaria para llegar a conclusiones acerca de la eficacia de los materiales y los tratamientos térmicos a los que son sometidos. Con el objetivo de analizar la respuesta de las aleaciones experimentales al ciclo de tratamiento térmico T6 se realizaron las siguientes actividades experimentales:





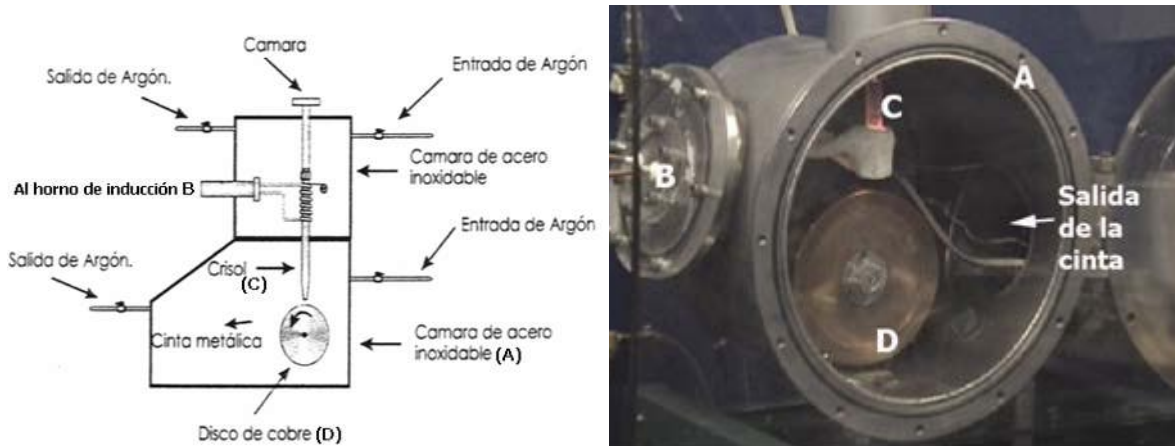
## II. 2. Fabricación de las aleaciones experimentales.

Para la fundición de las aleaciones se utilizó un lingote de aluminio A356 (Al-8.5Si-0.3Mg) como aleación base. Una vez fundida a la aleación base se le añadió Cu (polvo, 99.9 % de pureza) y Mg (lingote, 99.9%) para obtener tres aleaciones con diferentes contenidos de Mg. La fundición se hizo en un horno de inducción Leybold-Heraeus con atmósfera controlada de Ar utilizando un crisol de grafito. La temperatura de fundición se mantuvo a  $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se vació en moldes convencionales sin precalentamiento, dentro del horno para evitar la oxidación y la formación de poros. Las composiciones químicas de las aleaciones experimentales se muestran en la **Tabla IV**. Los contenidos de Mg añadidos fueron seleccionados tomando como base la necesidad de obtener relaciones Cu:Mg y Mg:Si representativas.

**Tabla IV.** Composiciones químicas en % en peso de las aleaciones obtenidas.

| Código de la aleación | Si   | Cu   | Mg   | Fe   | Mn   | Zn   | Ti   | Al      |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| AM01                  | 6.40 | 3.02 | 0.59 | 0.34 | 0.09 | 0.04 | 0.14 | Balance |
| AM03                  | 6.31 | 3.03 | 3.80 | 0.32 | 0.08 | 0.03 | 0.13 | Balance |
| AM06                  | 5.84 | 2.95 | 6.78 | 0.31 | 0.07 | 0.03 | 0.12 | Balance |

Una parte de los lingotes obtenidos por solidificación convencional fue refundida en un crisol de cuarzo usando un horno de inducción de alta frecuencia Linn Elektronik, acoplado a un mecanismo con el cual se pueden obtener cintas por solidificación rápida mediante “melt-spinning” y que consiste en una cámara de atmósfera controlada dentro de la cual se encuentra una rueda pulida de cobre de 200 mm de diámetro. Se produjeron cintas solidificadas a altas velocidades aplicando un chorro de gas (He) sobre el metal fundido, el cual sale a presión por un orificio de 0.5 mm de diámetro en el fondo del crisol y se solidifica al contactar la superficie de la rueda que gira a 3000 rpm. La distancia entre el crisol y la rueda fue de 7 mm y la velocidad tangencial 30 m/s. Las dimensiones de las cintas producidas fueron de 1–3 mm de ancho, 3-5 m de longitud y 20–60  $\mu\text{m}$  de espesor. En la **Figura 14** se puede observar el mecanismo utilizado para la fabricación de las cintas.



**Figura 14.** Esquema y fotografía del mecanismo utilizado para la obtención de cintas por solidificación rápida.

### II. 3. Caracterización de las aleaciones experimentales.

Tanto los lingotes como las cintas obtenidas fueron caracterizados usando técnicas de microscopía óptica (MO), microdureza, microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET) y difracción de rayos-X (DRX). La caracterización es parte fundamental de la experimentación debido a que va a permitir relacionar los tratamientos térmicos con la microestructura de los materiales y con las propiedades mecánicas.

#### II.3.1. Difracción de Rayos-X (DRX).

Para identificar las fases presentes en los materiales experimentales se utilizó difracción de rayos-X mediante un difractómetro Siemens 400 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  a 30 kV y 25-mA operado en el rango de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$ .

#### II.3.2. Microscopía óptica (MO).

Las aleaciones experimentales fueron observadas por microscopía óptica. En el caso de las cintas se analizó la superficie en contacto con la rueda y la sección transversal, mientras que para el análisis de los lingotes se analizaron muestras alejadas al menos 1 cm de la superficie. Las observaciones de microscopía óptica se realizaron en un Microscopio Óptico Nikon EPIHOT 300. Las diferencias de contraste entre las fases presentes en los materiales experimentales hizo posible la utilización de esta técnica como complemento de la microscopía electrónica de barrido. Las muestras fueron encapsuladas en resina epóxica

para su mejor manipulación. Para lograr la observación óptima de las probetas primeramente se procedió a pulirlos siguiendo técnicas metalográficas convencionales seguido de un ataque con una solución de 10 mL de  $H_3PO_4$  y 90 mL de  $H_2O$  a 40 °C durante 1 minuto [16]. Para el análisis de la estructura de los granos las muestras se atacaron con una solución de HF al 0.5 % durante 15 segundos [16].

### ***II.3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).***

Para su observación mediante MEB las muestras fueron pulidas y atacadas siguiendo los mismos procedimientos descritos para las muestras de MO. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 operado a 20 kV acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS), disminuyendo la energía a 10 kV para minimizar el error en el análisis de composición de las fases. Con el uso del MEB se logra una mayor resolución, además de mejor diferenciación de algunas fases que en MO son casi indistinguibles. El análisis mediante espectrometría de energía dispersada (EDS) permite el análisis elemental de las fases.

### ***II.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (MET).***

La microscopía electrónica de transmisión permite observar fases de orden nanométrico, imposibles de analizar mediante OM ó MEB. El análisis de los materiales se efectuó utilizando MET convencional y de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en Inglés, High Resolution Transmission Electron Microscopy). Se prepararon muestras de 3 mm previamente devastadas en un Gatan Dimple Grinder, modelo 656. El objetivo de este proceso es obtener zonas delgadas para posteriormente someter a la muestra a un ataque de iones de Ar mediante PICS (Precision Ion Polishing System), utilizando un PICS Gatan modelo 691. El microscopio utilizado fue un FEG-Philips Tecnai F20, con filamento de emisión de campo, operado a 200 kV.

#### ***II.3.4.1. Procesamiento y digitalización de las imágenes obtenidas mediante HRTEM.***

Las imágenes obtenidas por HRTEM fueron digitalizadas usando una cámara de barrido lento Gatan CCD (Charge Coupled Device), la cual está acoplada al MET. Al digitalizarse las imágenes quedan codificadas. En forma digital se obtuvo la transformada rápida de

Fourier (Fast Fourier Transform, FFT), de las imágenes digitalizadas. Posteriormente se utilizó filtrado de imagen de la FFT aplicando diferentes “máscaras” para filtrar las frecuencias espaciales y el ruido. Finalmente se adquirió la Transformada Rápida de Fourier Inversa (Inverse Fast Fourier Transform, IFFT) para obtener la imagen procesada final. Para esto se utilizó el software Digital Micrograph de Gatan.

### ***II.3.5. Microdureza.***

La determinación de la microdureza es empleada para obtener la respuesta a los tratamientos térmicos de diferentes materiales, ya que esta técnica es sensible a los cambios que ocurren en la matriz de las aleaciones de aluminio tratables térmicamente. Las mediciones de microdureza se realizaron utilizando un microdurómetro Vickers Leitz Wetzlar 7556 empleando una carga de 25 g. Esta prueba está estandarizada en la norma **ASTM E384-84**. Se realizaron 10 mediciones por muestra para así obtener la microdureza promedio en cada condición experimental

## **II. 4. Tratamiento térmico de solución.**

El tratamiento térmico de solución es necesario para obtener la mayor cantidad posible de elementos de aleación en solución sólida. Solo se aplicó a las aleaciones obtenidas mediante fundición convencional, pues las cintas obtenidas por solidificación rápida presentan una solución sólida más sobresaturada debido a su modo de solidificación. Para cada aleación se cortaron setenta y cinco muestras cúbicas de 1.0 cm de lado. Cinco de ellas fueron montadas en resina epóxica y pulidas, mientras que las restantes fueron sometidas a solubilización a 480 y 500 ± 3 °C en un horno Nabetherm de aire forzado con control automático de la temperatura durante tiempos de 4, 8, 12, 20, 30, 48 y 72 horas (cinco muestras por tiempo para cada aleación). Para todos los tratamientos térmicos realizados se llevó a cabo un calentamiento lento a razón de 5°C por minuto, esto para que la transformación de fases, y por consiguiente la formación de la solución sólida, fuese lo más cercana al equilibrio posible [1]. La temperatura de las probetas fue monitoreada usando termopares Cromel-Alumel. El temple fue realizado en agua a 60 °C, temperatura recomendable debido a que disminuye la deformación del material por su menor velocidad de transferencia de calor. Se siguieron las indicaciones de la Norma **B597 M1ASTM**, que

indica que el tiempo transcurrido desde que se sacan las probetas del horno hasta comenzar el temple debe ser mínimo.

#### ***II.4.1. Caracterización de las aleaciones solubilizadas.***

Las aleaciones sometidas a tratamientos térmicos de solución fueron caracterizadas con el objetivo de encontrar las condiciones de tiempo y temperatura necesarias para lograr la solubilización óptima de las fases, así como para analizar el comportamiento de las diferentes fases después de estos tratamientos. Con el fin de alcanzar estos objetivos las aleaciones fueron caracterizadas siguiendo las técnicas descritas con anterioridad para las aleaciones coladas.

##### *II.4.1.1. Disolución de fases.*

El comportamiento de una aleación después de un tratamiento térmico de solución se puede describir mediante la cantidad de una fase que se disuelve para las condiciones experimentales usadas, por lo cual se determinó el por ciento de estas fases sin disolver para las diferentes condiciones experimentales. Se realizó análisis de imagen mediante el software SigmaScanPro 5.0. Para esto se utilizaron 10 micrografías representativas de la microestructura para cada condición experimental.

##### *II.4.1.2. Tamaño, forma y distribución de las partículas.*

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio solubilizadas dependen de la morfología, el tamaño y la distribución de las segundas fases presentes después del tratamiento térmico. Por tal motivo es conveniente tener algunos parámetros para describir los cambios ocurridos. Los parámetros seleccionados fueron diámetro equivalente, espaciado entre partículas y factor de forma. El diámetro equivalente ( $D_e$ ) es un parámetro relacionado con el tamaño de las partículas y es definido como el diámetro de un círculo con área equivalente a la partícula medida [82] y se calcula utilizando la **Ecuación 9**, donde  $A_p$  es el área de la partícula y  $n$  el número de partículas medidas.

$$D_e = \frac{1}{n} \sum \left( \frac{4A_p}{\pi} \right)^{1/2}$$

**Ec. 9**

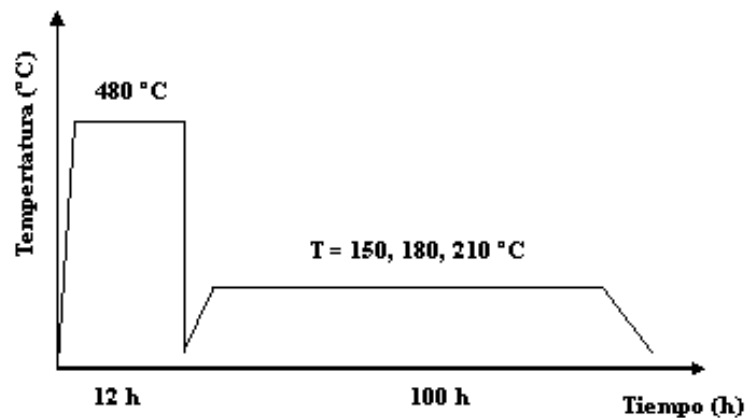
Para la determinación de la forma de las partículas se utilizó el factor de forma ( $F$ ) [82]. Este parámetro adimensional es definido según la **Ecuación 10**, donde  $A_p$  es el área,  $P_p$  es el perímetro y  $n$  el número de partículas medidas. Un círculo perfecto tendrá un factor de forma igual a 1, mientras que el factor de forma de una línea será cercano a cero. También se calcularon las distancias entre las partículas y las composiciones de las soluciones sólidas sobresaturadas.

$$F = \frac{1}{n} \sum \left( \frac{4\pi A_p}{P_p^2} \right)$$

**Ec. 10**

### II.5. Tratamiento térmico de envejecido.

Al tratamiento térmico de solución le siguió el de envejecido. Este tratamiento provoca la precipitación controlada de partículas, con lo cual se logra el reforzamiento de las aleaciones. Se eligieron las probetas solubilizadas a 480 °C durante 12 horas, pues se observó que la disolución de las fases para estas condiciones fue suficiente, además de que no ocurrió fusión de fases. De acuerdo a las tendencias observadas en la bibliografía se seleccionaron 3 temperaturas diferentes, que fueron 150, 180 y 210 °C, mientras que los tiempos se variaron entre 10 minutos y 100 horas para analizar la secuencia de precipitación y obtener el gráfico de microdureza contra tiempo. En la **Figura 15** se puede observar el ciclo térmico utilizado. Para el caso de las cintas el ciclo térmico solo incluye la parte del envejecido.



**Figura 15.** Esquema del tratamiento térmico T6 donde se observan las temperaturas y tiempos utilizados.

### ***II.5.1. Caracterización de las aleaciones sometidas a tratamiento térmico de envejecido.***

Debido a que el tamaño de los precipitados obtenidos después del tratamiento térmico de envejecido es del orden nanométrico es necesario el uso de microscopía electrónica de transmisión. Por tal motivo para el análisis de las muestras envejecidas se utilizó MET, tanto en campo claro (bright field, BF) como campo oscuro (dark field, DF) y alta resolución (HRTEM), así como difracción de electrones. Además se midió la microdureza, pues los cambios que se originan durante el proceso de precipitación se traducen en cambios significativos en la microdureza.

#### ***II.5.1.1. Tamaño, forma y distribución de los precipitados.***

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de aluminio envejecidas dependen de la morfología y distribución de los precipitados formados durante el proceso de precipitación. Por tal motivo para las muestras envejecidas también es importante el cálculo de parámetros que describan los cambios producidos después del tratamiento térmico. Es importante el cálculo del tamaño de los precipitados y de la fracción volumétrica de éstos. Para tal fin se realizó el análisis de imagen mediante el software SigmaScanPro 5.0.

### **II.6. Procesamiento estadístico.**

Los datos experimentales obtenidos en el presente trabajo son reportados junto a sus respectivas desviaciones estándares ( $\sigma$ ), para lo cual se empleó la **Ecuación 11** [83].

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

**Ec. 11**

donde  $\sigma$  es la desviación estándar de las muestras,  $x_i$  es el valor para cada medición,  $\bar{x}$  es la

media aritmética para un conjunto de mediciones y  $n$  es el número de mediciones. Los datos fuera del intervalo de confianza calculado utilizando la distribución de t-student no fueron tomados en cuenta para la determinación del valor real de la media. Los resultados de las determinaciones de microdureza, tamaño de partícula, porcentaje de fases, etc., mostrados en el presente trabajo, se presentan utilizando los valores así obtenidos.

### II.6.1. Prueba de hipótesis.

Para determinar si las diferencias fueron significativas entre los resultados de microdureza, tamaño y distribución de partículas obtenidos utilizando diferentes tiempos, temperaturas y contenidos de Mg, se utilizó la hipótesis nula ( $H_0: \bar{x}_i = \bar{x}_j$ ), donde  $\bar{x}_i$  y  $\bar{x}_j$  son las medias de dos muestras. Se utilizó un nivel de significancia  $\alpha = 0.05$ . Si  $t$  calculado  $\leq -t$  tabulado, o si  $t$  calculado  $\geq t$  tabulado, entonces se rechaza la prueba de hipótesis, por lo que existirán diferencias significativas entre los resultados. Si no se cumplen estas desigualdades, entonces se acepta la prueba de hipótesis y los resultados no presentan diferencias significativas. Para realizar esta prueba de hipótesis se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Determinación de las medias.
- 2) Determinación de las varianzas (desviación estándar al cuadrado)
- 3) Determinación de la varianza para el conjunto total de datos (de las dos poblaciones muestrales) mediante la **Ecuación 12**.

$$s^2 = \left[ \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)} \right] \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son los números de réplicas para cada experimento, mientras que  $s_1^2$  y  $s_2^2$  son las varianzas obtenidas para cada ensayo. Para calcular la varianza de cada ensayo se empleó la **Ecuación 13**.

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad \text{Ec. 13}$$

- 4) Determinación de las varianzas de las muestras:

$$s^2_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = \frac{s^2}{n_1} + \frac{s^2}{n_2} \quad \text{Ec. 14}$$

- 5) Cálculo de  $t$  para compararlo con  $t$ -tabulado.

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s^2_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}} \quad \text{Ec. 15}$$

Donde  $\bar{x}_1$  y  $\bar{x}_2$  son las medias obtenidas para cada grupo de datos experimentales.  $t$  tabulada se busca utilizando el subíndice  $(1-\alpha/2)(n_1+n_2-2)$



## II.7. Diseño de experimentos.

La utilización de diseño experimental es necesaria para obtener la influencia de variables experimentales sobre las propiedades o características de un material, además de que se reduce el número de experimentos necesarios. Los diseños factoriales son muy utilizados para estudiar los efectos de dos o más variables de entrada sobre las variables de salida [83]. Un diseño factorial es aquel en el que se investigan todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores de cada ensayo. Estos diseños son más eficientes que aquellos que utilizan solo un factor y su uso es necesario cuando puede existir alguna interacción entre las variables de entrada. Utilizando los diseños factoriales se pueden estimar los efectos de un factor (variable de entrada) sobre diferentes niveles de los otros factores, produciendo resultados válidos para toda la extensión de las condiciones experimentales. Los diseños factoriales  $n^k$  son empleados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de éstos sobre una respuesta no lineal. Para la determinación de la relación entre las variables experimentales en el presente trabajo se utilizaron diseños multifactoriales, resumidos en las siguientes dependencias:

1.  $VHN = f(t, T, \%Mg)$ , donde **VHN** es la microdureza Vickers, **t** es el tiempo y **T** la temperatura de envejecido. El total de experimentos es  $N = n^k = 3^3 = 27$ , donde **n** indica el número de variaciones de las condiciones de entrada ( $n = 3$ ) y **k**, es el número de variables de entrada al sistema ( $k = 3$ : t, T, %Mg).
2.  $d_p = f(t, \%Mg)$ , donde **d<sub>p</sub>** es el tamaño de los precipitados. El total de experimentos es  $N = n^k = 3^2 = 9$ . En este caso  $k = 2$  (t, %Mg).
3.  $f_p = f(t, \%Mg)$ , donde **f<sub>p</sub>** es la fracción volumétrica de precipitados, mientras que el total de experimentos es  $N = n^k = 3^2 = 9$ .  $k = 2$  (t, %Mg)

Para que la experimentación tenga validez estadística se realizó una réplica de cada una de las combinaciones seleccionadas. Como apoyo para el diseño experimental se utilizó el software Statgraphics Plus 4.1.

## III-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

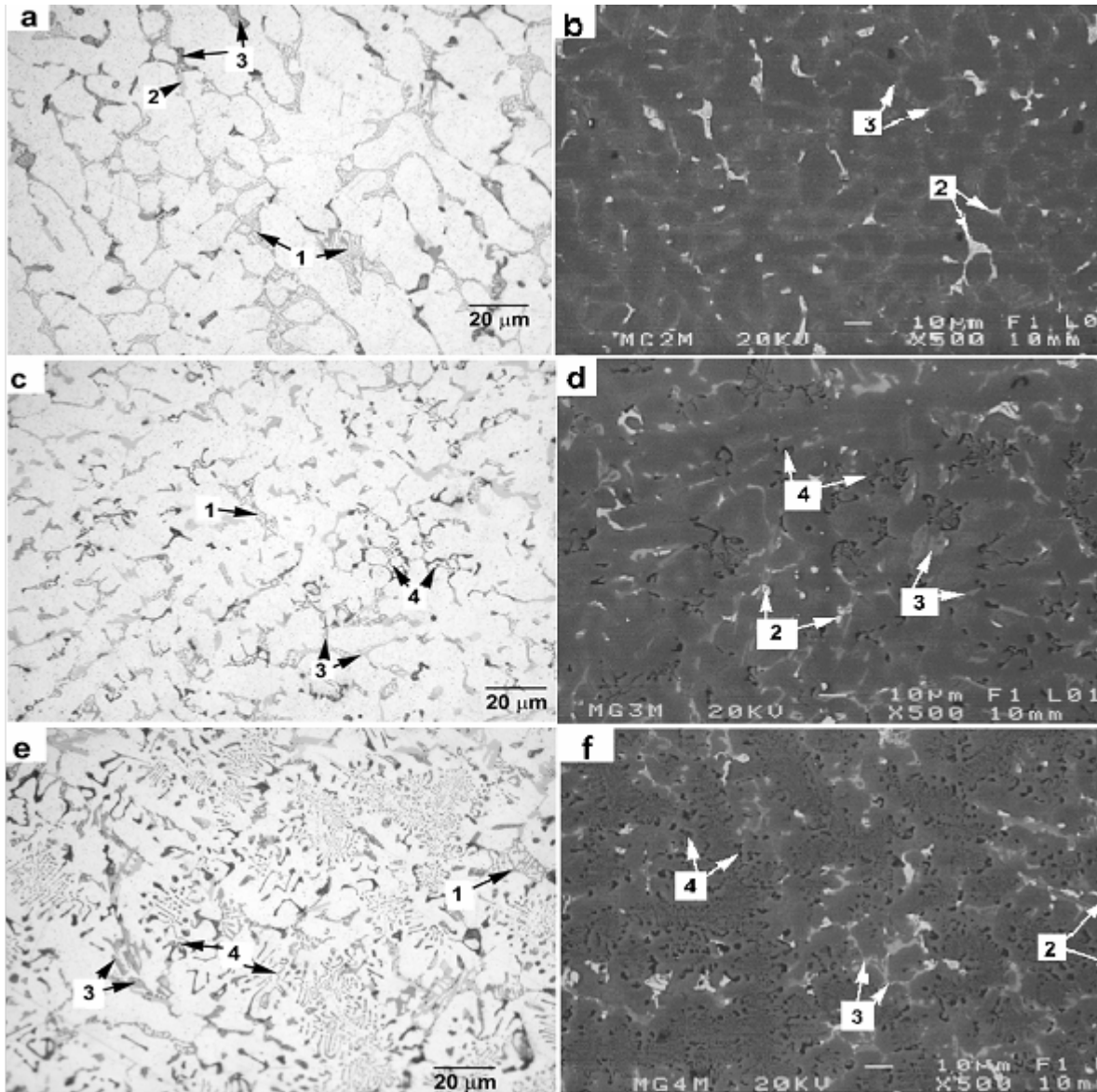
### III.1. Caracterización de los materiales en su estado de colada.

#### III.1.1. Aleaciones obtenidas por solidificación convencional de lingotes.

La adición de Mg a la aleación 319 no causó ningún tipo de defectos de fundición, como puede observarse en la **Figura 16a-f**, la cual consiste en micrografías ópticas y electrónicas de barrido (utilizando electrones retrodispersados) de las aleaciones obtenidas por solidificación convencional, observándose que la microestructura varía de manera notable al aumentar el contenido de Mg de 0.59 a 6.78 % de Mg. La aleación AM01 (bajo por ciento de Mg) revela una microestructura formada por la fase eutéctica Al-Si de forma fibrosa, además de las fases intermetálicas Cu-Al que precipitan durante la solidificación en forma de bloque ( $\text{CuAl}_2$ ) ó eutéctica.(Al +  $\text{CuAl}_2$ ). Además se observan pequeñas cantidades de la fase Q alrededor del  $\text{CuAl}_2$ . El por ciento volumétrico de fases ricas en Cu es de 11.45 %. La composición química del  $\text{CuAl}_2$  se mantiene estable independientemente de su forma. Usando microscopía óptica la fase Q y la Al-Si se observan de un color gris oscuro, a diferencia de la fase  $\text{CuAl}_2$ , que no puede diferenciarse notablemente de la matriz debido a que su color solo es ligeramente más oscuro (ver **Figura 16a**). Es por esto que se emplea microscopía electrónica de barrido, pues las fases ricas en Cu se observan de color claro, fácil de diferenciar de la matriz o de las otras segundas fases (ver **Figura 16b**). La microestructura corresponde con la observada por otros autores para aleaciones 319 con contenidos de Mg cercanos a 0.5 % en peso [5, 7, 8, 9, 10, 17, 18, 19, 34].

Para las aleaciones AM03 y AM06 (medio y alto contenido de Mg respectivamente) las micrografías muestran un cambio importante en cuanto a las fases existentes (**Figuras 16c-f**), pues se observa predominantemente la fase Q en lugar del  $\text{CuAl}_2$ , además de que el Si se localiza predominantemente en forma de Si irregular de color negro en lugar del eutéctico Al-Si. El por ciento de fase Si para la aleación AM03 es 4.08, mientras las fases ricas en Cu presentan un 16 %, superior al 11.45 % presente en la AM01. Para la aleación AM06 el por ciento de la fase Si aumenta hasta 9.05 y las fases ricas en Cu llegan a 22.5 %. Para las aleaciones AM03 y AM06 el  $\text{CuAl}_2$  aparece bordeando la fase Q. Las fases ricas en Cu son segregadas en áreas fuera del Si. El  $\text{CuAl}_2$  está predominantemente en forma de bloques, lo

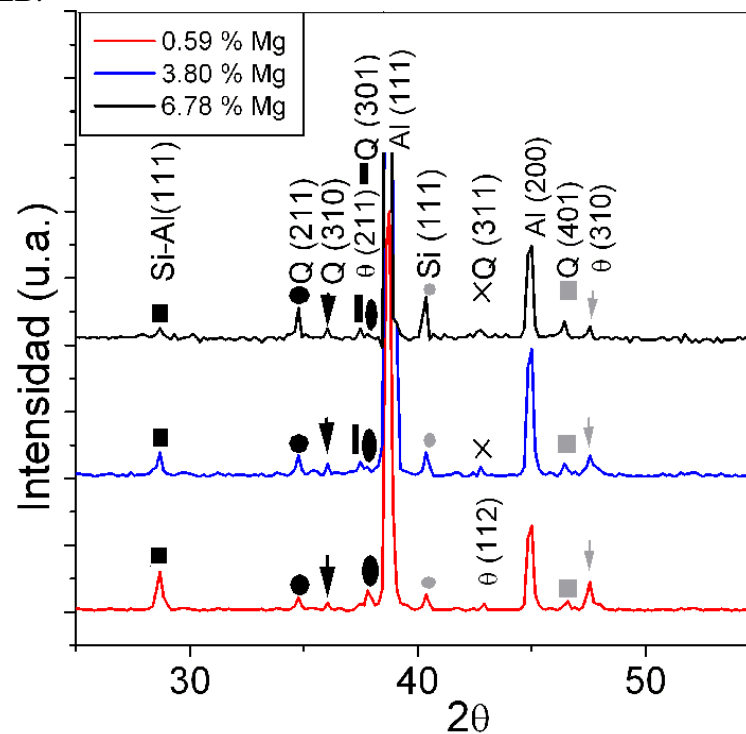
cual puede provocar que su disolución sea muy lenta debido a su mayor cantidad de Cu comparada con el eutéctico [7, 8].



**Figura 16.** Imágenes obtenidas por microscopía óptica (izquierda) y microscopía electrónica de barrido usando electrones retrodispersados (derecha) de las aleaciones fundidas de manera convencional en el estado de colada, ilustrando las fases más representativas para las aleaciones con (a,b) 0.59 % Mg, (c,d) 3.80 % Mg y (e,f) 6.78 % Mg. [Señaladas con flechas las fases: 1)  $\text{CuAl}_2$ , 2) Al-Si eutéctico, 3)  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  y 4) Si.]

Los microanálisis mediante EDS de las fases presentes muestran que la composición química de las fases ricas en Cu se mantiene sin cambios significativos para las tres

aleaciones. En todas las aleaciones el contenido de elementos en la fase  $\text{CuAl}_2$  es 31 % de Cu y 69 % de Al, mientras que para la fase cuaternaria es 10.35 % de Cu, 20.7 % de Al, 33.5 % de Si y 37.6 % de Mg. Para esta fase se han reportado diferentes composiciones químicas, entre las cuales están:  $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ ,  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  y  $\text{Al}_4\text{Cu}_1\text{Mg}_5\text{Si}_4$  [23, 24], lo cual depende de la composición de la aleación. El análisis mediante EDS mostró que corresponde la composición química más cercana corresponde a  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ . También se pudo observar que la mayoría del Mg no está en la matriz, correspondiendo con lo reportado por Samuel y col. [8], sino en la fase cuaternaria, mientras que el Cu se encuentra en las fases  $\text{CuAl}_2$  y Q. El contenido de Si es muy diferente entre las fases Al-Si, presente en la aleación con 0.59 % de Mg, y el Si irregular presente en las aleaciones con mediodo alto contenidos de Mg, pues mientras el eutéctico solo contiene 30 % atómico de Si la fase irregular presenta más de 90 %. En la **Figura 17** se observan los patrones de difracción de rayos-X para estas aleaciones. Los picos encontrados corresponden a las fases observadas mediante OM y MEB.

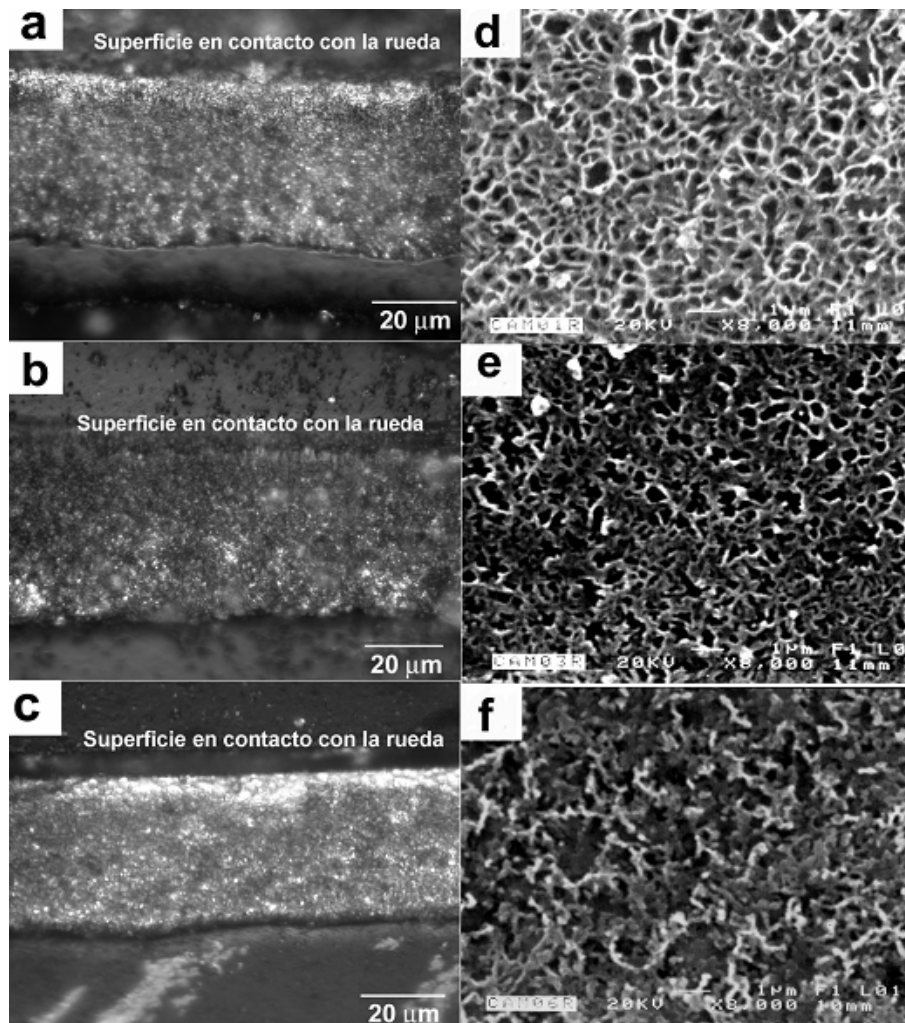


**Figura 17.** Patrones de difracción de rayos-X para las aleaciones fundidas de forma convencional donde se pueden observar los picos correspondientes a las fases principales. [Se señalan los picos para  $\alpha$ -Al,  $\theta$ , Q, Si-Al y Si].

### III.1.2. Cintas obtenidas mediante solidificación rápida.

#### III.1.2.1. Morfología y DRX.

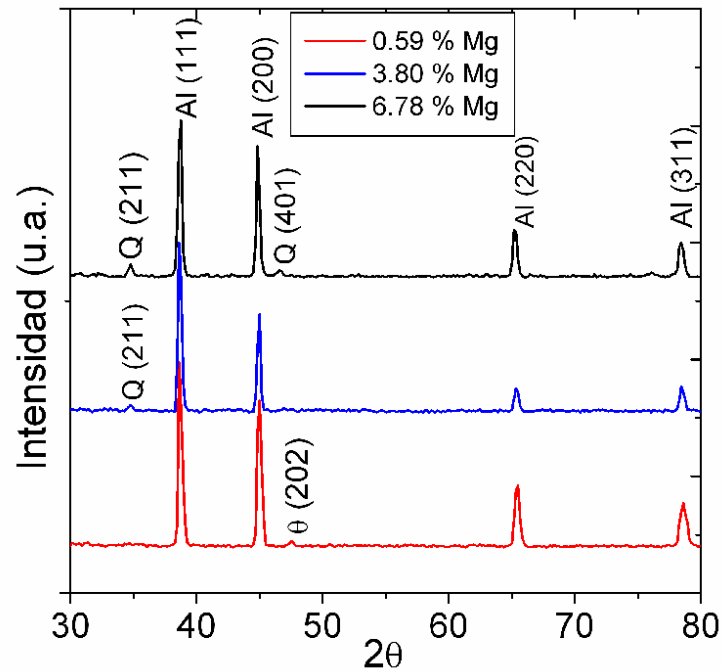
En la **Figura 18a-f** se pueden observar las morfologías de las secciones transversales y de las caras en contacto con la rueda de Cu para las cintas obtenidas por “melt-spinning”. Las morfologías son similares para las tres aleaciones, con la presencia de una zona sin estructura de grano definida adyacente a la cara en contacto con la rueda. La región donde se observan granos muestra un refinamiento a medida que se acerca a la zona sin estructura.



**Figura 18.** Micrografías obtenidas mediante MO (izquierda) y MEB (derecha) de las cintas obtenidas mediante solidificación rápida, mostrando las morfologías de la sección transversal (izquierda) y de la superficie en contacto con la rueda (derecha) para las aleaciones con: (a,d) 0.59 % de Mg, (b, e) 3.80 % de Mg y (c,f) 6.78 % de Mg.

Las zonas sin estructura granular son características de aleaciones obtenidas por enfriamiento rápido e indican que hubo buen contacto con la rueda [14]. En ambas superficies se puede observar una estructura dendrítica ramificada. La estructura de refinamiento de grano típica que se origina por las altas velocidades de enfriamiento ha sido reportada para aleaciones de Al, Ni y Fe [14, 77, 80, 84]. Utilizando MO y MEB no fue posible observar ninguna de las segundas fases reportadas para las aleaciones Al-Si-Cu-Mg, como son partículas de Si,  $\text{CuAl}_2$ , fase Q, etc. [7, 8, 10, 85, 86, 87, 88], lo cual se podría explicar por la solubilización total, ampliamente reportado para aleaciones obtenidas por solidificación rápida [14, 15], o debido a que el tamaño de las fases es menor que la resolución del MEB. Sin embargo para estas aleaciones no fue posible obtener una solución sólida completa, como se puede apreciar en la **Figura 19**, la cual muestra los patrones de difracción de rayos-X para las cintas obtenidas por solidificación rápida. Además de los picos correspondientes al  $\alpha$ -Al se pueden observar pequeños picos en las tres aleaciones. Este resultado está en desacuerdo con lo obtenido por Lutfi y col [14] para una aleación Al-Si-Cu, quienes reportan que solo aparecen picos de  $\alpha$ -Al. Para la aleación con 0.59 % de Mg se observa un pico muy pequeño que corresponde a  $\theta$ , mientras que para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg se observan picos correspondientes a la fase Q. La intensidad de los picos correspondientes a Q aumenta de manera considerable para la aleación con mayor contenido de Mg (6.78 %), lo cual significa que la cantidad de esta fase aumenta. El parámetro de red (a) calculado utilizando el software DICVOL91-Versión 1.0, para el  $\alpha$ -Al aumenta de 0.403263 nm para la aleación con 0.59 % Mg hasta 0.404464 nm para la aleación con 6.78 % Mg (a=0.403967 nm para la aleación con 3.80 % Mg). Comparado con las aleaciones convencionales (a=0.40494 nm) el valor de **a** disminuye, aunque de manera muy poco significativa. Este comportamiento es esperado tomando en cuenta que los radios atómicos del Mg y el Al son 0.160 nm y 0.142 nm respectivamente [1], aumentando el parámetro de red debido al aumento de la cantidad de Mg en solución sólida. También se observa que los picos correspondientes a la fase  $\alpha$ -Al se recorren hacia valores mayores de  $2\theta$  (comparados con los valores para los lingotes), lo cual sugiere que hay mayor cantidad de elementos disueltos en la matriz de Al, mostrando que aunque no fue posible la solubilidad total sí aumenta considerablemente la solubilidad de los elementos de aleación

en la matriz. Para aleaciones Al-Si-Mg también se ha reportado que los picos se recorren cuando la aleación se somete a solidificación rápida [77].

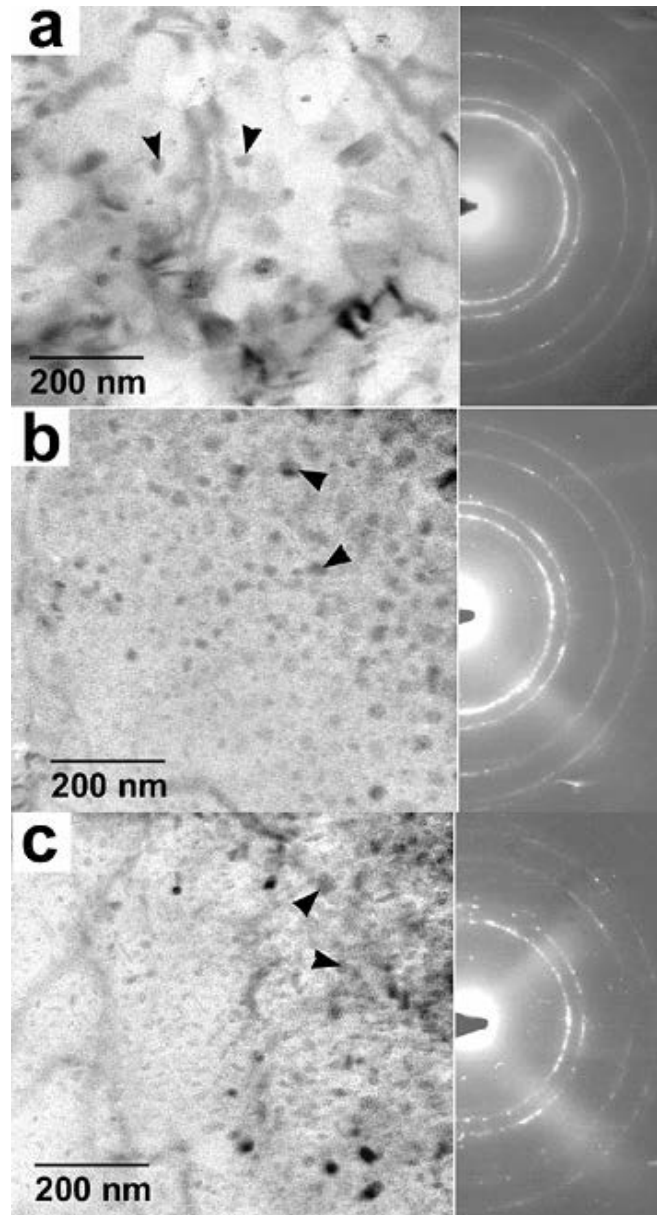


**Figura 19.** Patrones de difracción para las cintas obtenidas por solidificación rápida, donde se puede observar la presencia de pequeños picos de  $\theta$  para la aleación con 0.59 % de Mg y de Q para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg.

### III.1.2.2. Estudio de las nanoestructuras existentes.

No obstante es necesario tomar en cuenta que debe existir aproximadamente 5 % o más de una fase para que sea posible su determinación mediante DRX. Para corroborar los resultados obtenidos por DRX se usaron técnicas de MET, pues debido a su alta resolución es posible encontrar fases nanométricas. En la **Figura 20a-c** se pueden observar imágenes obtenidas mediante MET convencional utilizando campo claro, de las cintas obtenidas por solidificación rápida, además de sus respectivos patrones de difracción. En todos los casos los patrones de difracción muestran anillos correspondientes a la fase  $\alpha$ -Al, denotando la existencia de cristales muy pequeños, con orientaciones diferentes, lo cual se debe al método de solidificación empleado. En la **Figura 20a** se puede observar que para la aleación con 0.59 % Mg existen partículas de 20-50 nm de tamaño (señaladas con flechas). Los EDS correspondientes al análisis de estas partículas mostraron que corresponden a la

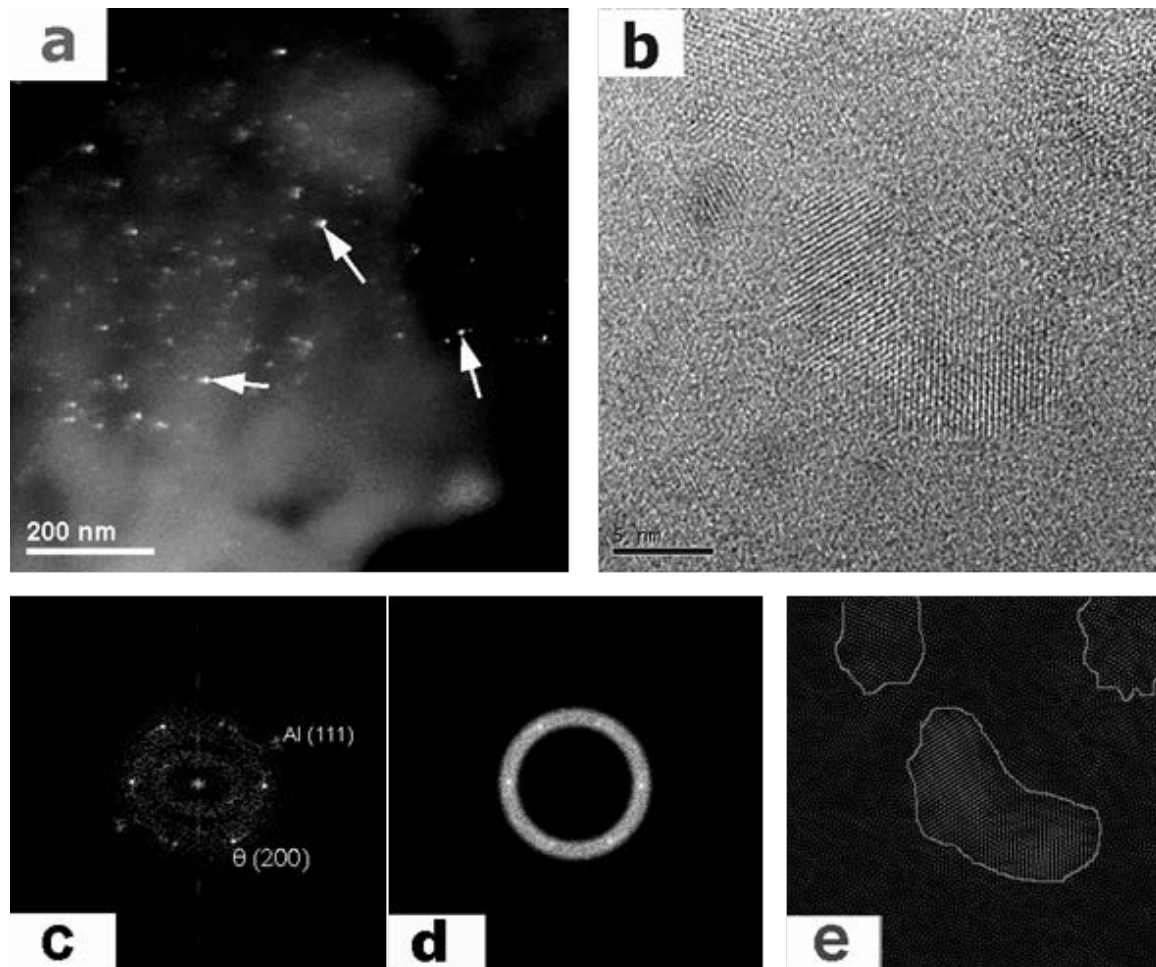
fase  $\text{CuAl}_2$ , lo cual concuerda con lo observado usando DRX. Para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg se observan partículas de 10-30 nm (**Figura 20b,c**). El análisis químico de estas partículas mostró que corresponden a la fase  $\alpha\text{-Al}$ . El aumento del contenido de Mg origina que el tamaño de las partículas disminuye, mientras su número aumenta.



**Figura 20.** Micrografías tomadas mediante MET-campo claro y sus respectivos patrones de difracción, tomadas de la cara de las cintas en contacto con la rueda para las aleaciones: (a) CAM01 (0.59 % Mg), (b) CAM03 (3.80 % Mg) y (c) CAM06 (6.78 % Mg). Los anillos de los patrones de difracción corresponden a las reflexiones (111), (200), (220) y (311) respectivamente, de la fase  $\alpha\text{-Al}$ .



La utilización de MET convencional en su modalidad de campo oscuro permitió analizar partículas de menor tamaño a las observadas utilizando campo claro, lo cual se puede observar en la **Figura 21a**. La técnica de campo oscuro es muy utilizada para el análisis de nanoestructuras o de partículas para las cuales no existe un contraste marcado respecto a la matriz [62]. Utilizando HRTEM se pudieron analizar de manera detallada las partículas observadas en la **Figura 21a**, lo cual se observa en la **Figura 21b-e**.



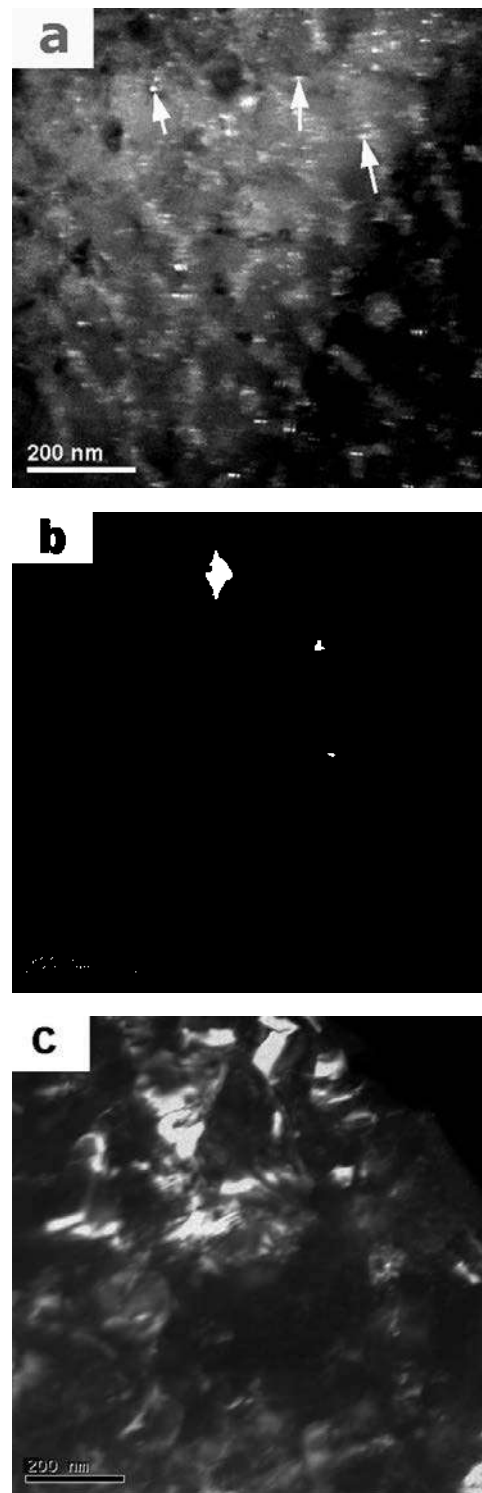
**Figura 21.** (a) Micrografía obtenida mediante MET-campo oscuro de la aleación con 0.59 % Mg solidificada de manera rápida donde se observan partículas de tamaño cercano a los 10 nm (señaladas con flechas). (b) Imagen de HRTEM donde se observan cristalitas correspondientes al  $\text{CuAl}_2$ . (c) FFT de la imagen mostrada en el inciso b. (d) Frecuencias correspondientes al  $\text{CuAl}_2$  utilizadas para el filtrado de imagen. (e) Imagen filtrada donde se resaltan las partículas de  $\text{CuAl}_2$ .

El filtrado de imágenes obtenidas digitalmente mediante HRTEM utilizando sus FFT e IFFT apoyó en la determinación más precisa del tamaño y distribución de las partículas, como puede observarse en las **Figuras 21c-e**. El uso de imágenes IFFT puede utilizarse de manera efectiva para analizar nanopartículas. Utilizando análisis cuantitativo de imagen fue posible determinar la fracción volumétrica, tamaño y espaciado entre partículas, lo que se muestra en la **Tabla V** y se compararán con los obtenidos para las aleaciones con medio y alto contenido de Mg. La técnica utilizada para determinar cantidades de partículas nanométricas obtenidas por solidificación rápida ha sido reportada por muy pocos autores debido a que el estudio extensivo de aleaciones obtenidas por el método de “melt-spinning” comenzó hace aproximadamente 10-15 años, además de que para su estudio se necesita contar con microscopios que cuenten con alta resolución [14, 15].

**Tabla V.** *Distribución y tamaño promedios de las nanopartículas de  $CuAl_2$  para la aleación CAM01 y de  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  para las aleaciones CAM03 y CAM06.*

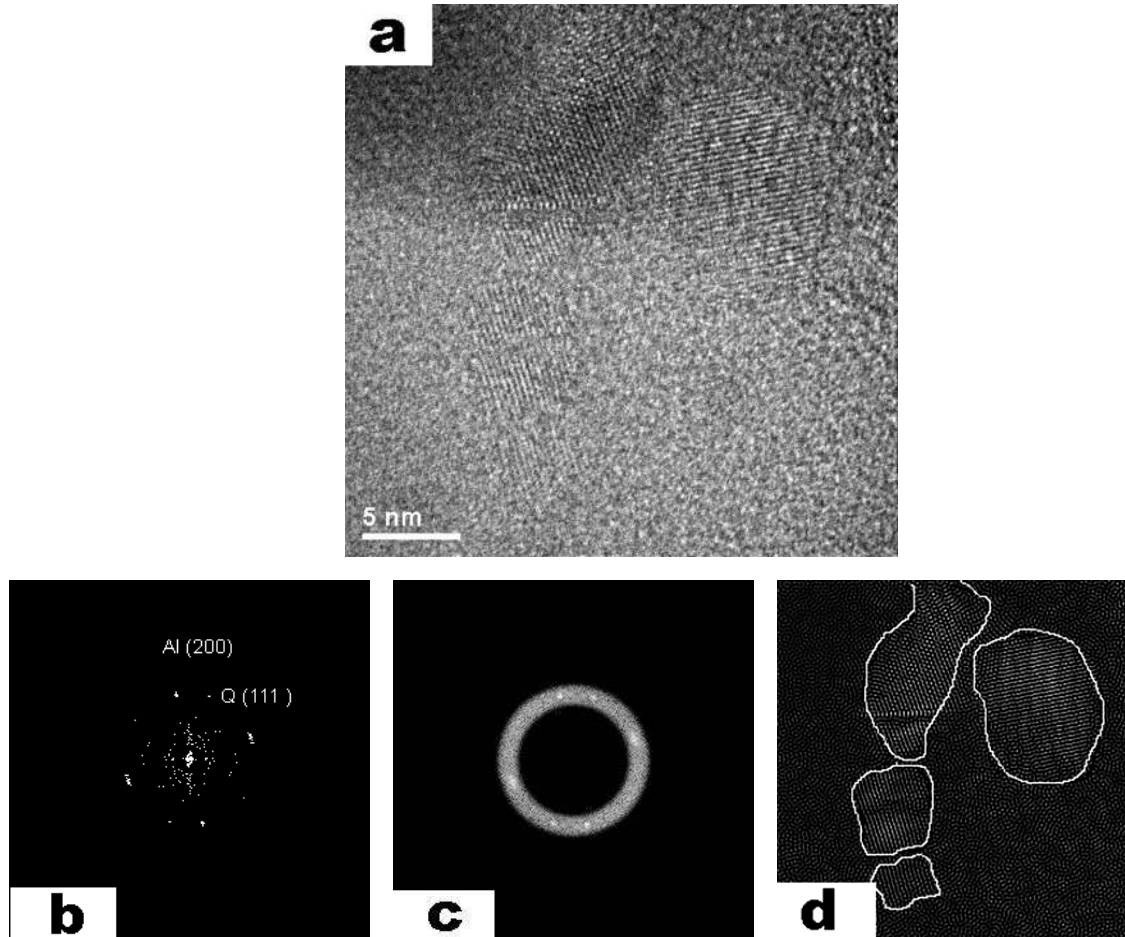
| <b>Aleación</b> | <b>Fracción volumétrica</b> | <b>Tamaño (nm)</b> | <b>Espaciado (nm)</b> |
|-----------------|-----------------------------|--------------------|-----------------------|
| CAM01           | $0.048 \pm 0.002$           | 2-5                | 20-25                 |
| CAM03           | $0.023 \pm 0.001$           | 5-7                | 25-32                 |
| CAM06           | $0.015 \pm 0.008$           | 5-7                | 30-38                 |

La técnica de campo oscuro también fue utilizada para observar algunas estructuras presentes en las aleaciones con 3.80 y 6.78 % en peso de Mg. Para ambos casos se observaron difracciones de segundas fases diferentes a las observadas para la aleación CAM01. Algunas de estas fases fueron nanopartículas, como las observadas en la **Figura 22a**, mientras que otras fases fueron de mayor tamaño, como las observadas en las **Figuras 22b,c**. El análisis mediante EDS de todas estas fases comprobó que corresponden al  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ . El análisis mediante MEB cuantitativa mostró que la fracción volumétrica de esta fase solo alcanzó 0.033 para la aleación CAM03, mientras subió hasta alcanzar 0.064 para la aleación CAM06. Comparando con las cantidades de esta fase para las aleaciones obtenidas mediante solidificación convencional se observó una disminución de entre 4 y 5 veces (0.16 para la aleación CAM03 y 0.22 para la aleación CAM06).



**Figura 22.** Imágenes tomadas mediante MET-campo oscuro donde se observa la presencia de: (a) nanopartículas de *Q* difractando en la matriz para la aleación con 3.80 % Mg; y fase *Q* de mayor tamaño para las aleaciones con 3.80 % de Mg (b) y 6.78 % Mg (c).

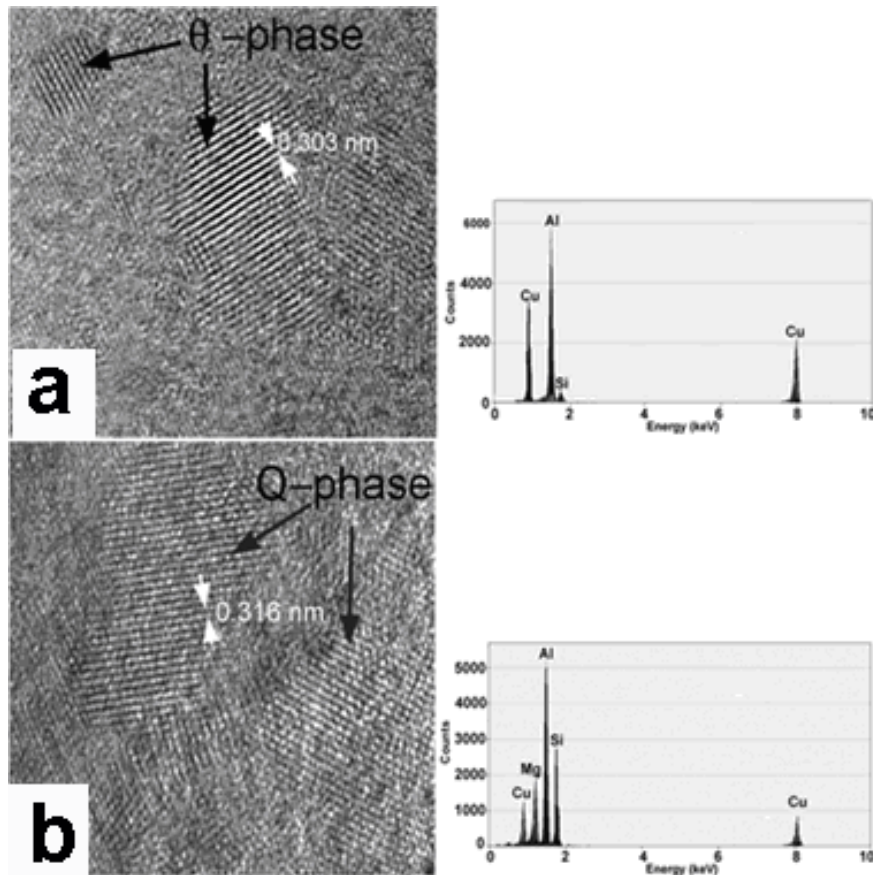
El análisis de la cantidad de nanopartículas mediante HRTEM también se realizó para la fase Q en las aleaciones con 3.80 y 6.78 % en peso de Mg. En la **Figura 23 a-d** se observa la imagen de HRTEM y el uso de FFT e IFFT, para la aleación con 6.78 % Mg. Se puede observar que para esta aleación también fue posible delimitar los contornos de las partículas.



**Figura 23.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM de partículas nanométricas observadas en la aleación con 6.78 % Mg (b) FFT correspondiente a la imagen mostrada en el inciso a donde se resaltan las frecuencias de la matriz y la fase Q, (c) Frecuencias correspondientes a la fase Q utilizadas para el filtrado de imagen y (e) Imagen filtrada donde se resaltan las partículas de Q.

Para comprobar que las partículas corresponden a las fases  $\text{CuAl}_2$  y Q se utilizó nanoanálisis, lo cual se logró utilizando el haz de menor tamaño con que cuenta el MET

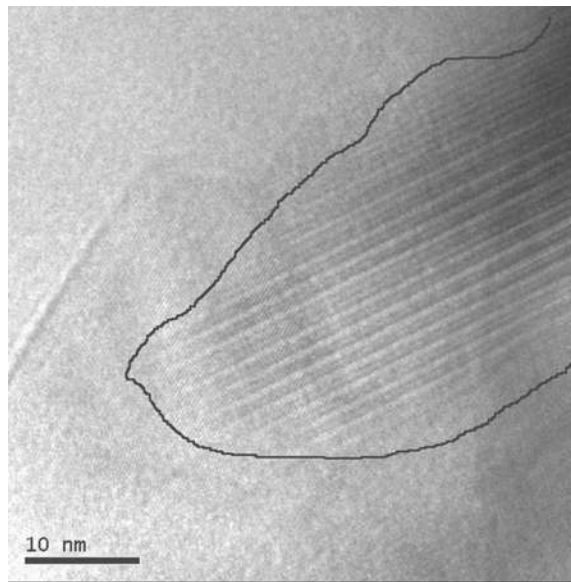
empleado en el presente trabajo (3 nm). Los EDS así obtenidos se muestran en las **Figuras 24a,b** acompañando imágenes tomadas mediante HRTEM de las partículas correspondientes. Para la aleación con 0.59 % de Mg se pueden observar pequeños nanocristales en la matriz de  $\alpha$ -Al (ver **Figura 24a**). El análisis de estas zonas usando EDS muestra que corresponden a la fase  $\text{CuAl}_2$ . En la **Figura 24b** se puede observar una micrografía de HRTEM para la aleación con 3.80 % de Mg con diferentes dominios cristalinos, cuyo EDS mostró que corresponden a la fase Q. Estas partículas también se observaron para la aleación con 6.78 % de Mg. La orientación de las partículas parece ser aleatoria y la interfase tiene una morfología compleja, con muchos de los planos de las partículas coincidiendo con planos de la matriz, similar a lo observado por Inoue [15].



**Figura 24.** Imágenes de HRTEM de las partículas presentes y sus respectivos EDS que muestran la presencia de: (a)  $\text{CuAl}_2$  para la aleación con 0.59 % Mg y (b) Q para la aleación con 3.80 % Mg. El haz electrónico es paralelo a  $\langle 001 \rangle_{\theta}$  y  $\langle 011 \rangle_Q$  respectivamente.

### III.1.2.3. Estudio de la superred formada por la fase Q.

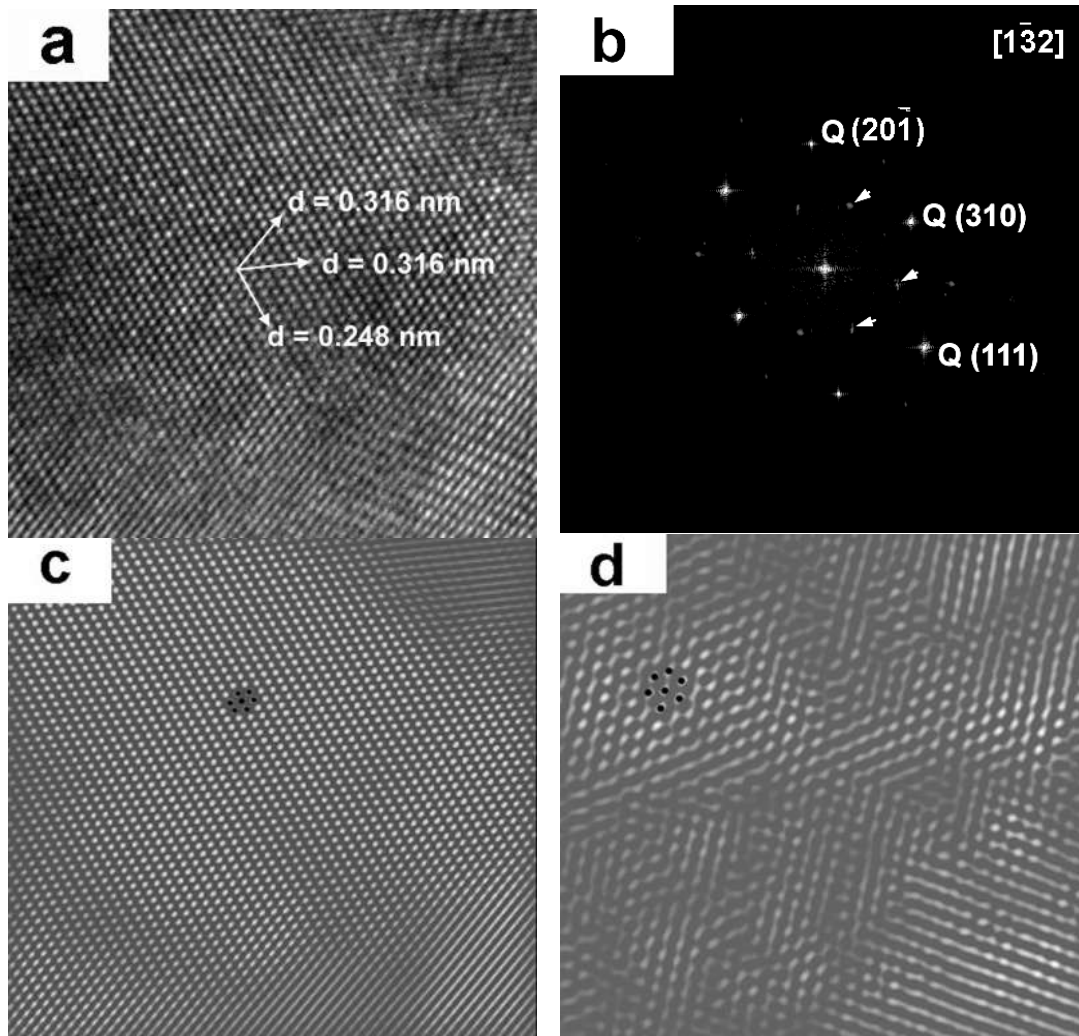
En la **Figura 25** se observa a la fase Q formando lo que parece ser una superred, lo cual se encontró después de realizar el análisis exhaustivo de las aleaciones con medio y alto contenidos de Mg obtenidas por solidificación rápida. Se ha reportado que la fase Q, así como sus antecesores (QP y QC), tienen composiciones químicas muy cercanas [22, 23, 24], además de que presentan ordenamientos de corto alcance. Las diferentes regiones claras u oscuras observadas en la superred de la **Figura 25** se deben a las composiciones químicas diferentes de la fase Q, lo cual corresponde con lo observado para otras superredes [89, 90]. Las superredes son estructuras en las cuales existe un alto grado de ordenamiento, pero solo de corto alcance [91, 92] y su estudio se ha extendido de manera muy importante a partir de su descubrimiento en nanopartículas [93] debido a las propiedades que presentan como son alta dureza y superconductividad.



**Figura 25.** Imagen obtenida mediante MET donde se puede apreciar la superred formada por la fase Q para la aleación con 3.80 % de Mg.

La formación de superredes por parte de la fase Q y sus diferentes composiciones químicas ha sido reportada por Cayron y Buffat [94, 95] en aleaciones Al-Cu-Mg-Si sometidas a envejecido. Estas otras fases se han reportado como precursoras para la precipitación de la fase Q después de un tratamiento térmico T6. Sin embargo las imágenes mostradas en la **Figura 26a-d** parecen indicar que el método de fabricación originó la formación de la

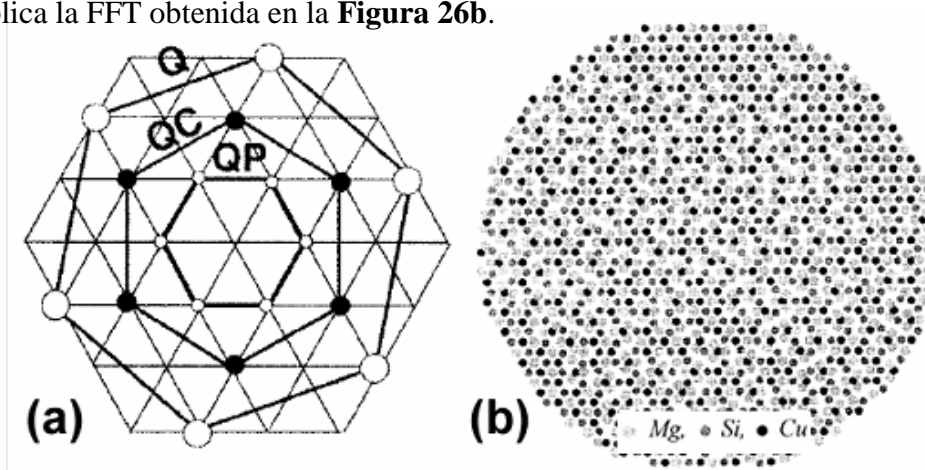
superred tridimensional en el estado de colada para las cintas con medio y alto contenido de Mg. Las reflexiones de la superred son provocadas porque el material está ordenado de tal manera que la celda unitaria espacial real es mayor, por lo que la celda del espacio recíproco es menor [91]. Se ha reportado que las vacancias también pueden formar superestructuras [96].



**Figura 26.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM donde se observa una superred, encontrada para la aleación con 3.80 % Mg, formada por la fase Q y posiblemente QC y QP, (b) FFT donde se observan las frecuencias correspondientes a los planos observados en el inciso a e imágenes filtradas de la fase Q (c) y de la superestructura (d).

Las reflexiones señaladas en la FFT de la **Figura 26b** no corresponden a ninguno de los planos reportados de la fase Q. La superred reportada por Cayron y Buffat [94] está

formada por tres fases hexagonales de composiciones muy cercanas, con parámetros de red:  $a = 0.393$  nm para QP,  $a = 0.670$  nm para QC y  $a = 1.035$  nm para Q. Estas tres fases pueden coexistir en un precipitado y están basadas en el cristal de la fase QP. No se encontró ningún trabajo que reporte esta superred para aleaciones Al-Si-Cu-Mg, ya sea obtenidas por solidificación convencional o rápida, ni incluso después de tratamientos térmicos. Las estructuras de las fases Q, QP y QC se han reportado como racimos de Al, Mg y Si en los cuales los átomos de Cu están en una posición cercana a la intersticial, como se muestra en la **Figura 27a,b**. Las fases Q, QC y QP se presentan en el sistema hexagonal, lo cual explica la FFT obtenida en la **Figura 26b**.



**Figura 27.** (a) Proyección sobre el eje  $c$  de las redes formadas para las fases QP, QC y Q. (b) Simulación de la superred formada por las fases Q, QP y QC [94].

Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas muestran que la solución sólida fue ampliamente extendida para todas las cintas, pues aunque no se logró una solubilidad sólida completa sí se evitó la formación de gran cantidad de segundas fases, presentes para las aleaciones obtenidas por solidificación convencional. Estos resultados están en concordancia con los encontrados por otros autores [14, 84].

### III.1.3. Microdurezas.

En la **Tabla VI** se muestran las durezas de las aleaciones experimentales obtenidas por fundición convencional y las microdurezas de las fases  $\alpha$ -Al para todas las aleaciones experimentales. El pequeño espesor de las cintas (máximo 60  $\mu\text{m}$ ) no permite la medición de la dureza, por lo que solo se reportan microdurezas, lo cual es aceptado en la bibliografía [14, 15]. La dureza de la aleación convencional con 0.59 % en peso de Mg es similar a los



valores reportados para aleaciones con esta composición obtenidas utilizando molde permanente (85 BHN) [1]. Al aumentar el contenido de Mg la dureza de los lingotes aumenta significativamente, alcanzando valores de 94.85 BHN para la aleación con 3.80 % Mg y 98.68 BHN para la aleación con 6.78 % Mg. La mayor cantidad de segundas fases para las aleaciones con medio y alto contenidos de Mg parecen ser la causa del importante aumento de la dureza, lo cual se observó en la **Tabla VI**. El comportamiento de la microdureza es diferente al observado para la dureza, pues el aumento en el contenido de Mg origina cambios no significativos, lo cual podría estar originado a que la matriz es la primera fase en solidificar y sus composiciones químicas varían muy poco, por lo cual se necesita realizar el tratamiento térmico de solución [13, 17]. El análisis de las microdurezas de las matrices de  $\alpha$ -Al para las cintas muestra que los valores son más de 2 veces superiores al de los lingotes, lo cual se explica por el método de fabricación, obteniéndose estructuras más finas y nanopartículas de  $\alpha$ -Al,  $\theta$  y Q. El incremento en el contenido de Mg de 0.59 a 3.80 % también provoca un aumento significativo de la microdureza para las cintas. No obstante al aumentar el contenido de Mg de 3.80 a 6.78 % no se observaron diferencias significativas. La similitud de tamaños y distribución entre las fases presentes en las aleaciones CAM03 y CAM06 puede explicar los valores de microdureza tan cercanos entre ellos. La presencia de superredes provocó que la microdureza sea mayor para estas aleaciones, donde se forma la fase Q.

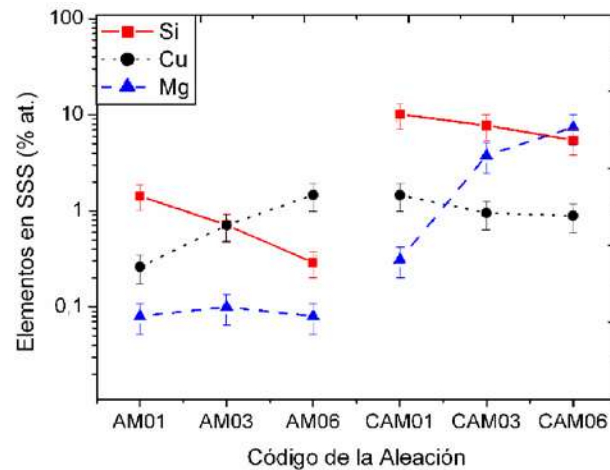
**Tabla VI.** Durezas y microdurezas (fase  $\alpha$ -Al) de las aleaciones obtenidas por fundición convencional y microdurezas para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida.

| Contenido de Mg<br>en la aleación<br>(% en peso) | Cintas                      | Lingotes               |                             |
|--|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
|  | Microdureza<br>Vickers, VHN | Dureza<br>Brinell, BHN | Microdureza<br>Vickers, VHN |
| 0.59   | 164.33± 4.25                | 88.45 ± 3.89           | 86.44 ± 3.42                |
| 3.80   | 183.40± 4.07                | 94.85 ± 5.02           | 88.18 ± 2.59                |
| 6.78   | 181.65± 5.20                | 98.68 ± 4.98           | 87.67 ± 2.09                |

#### III.1.4. Composiciones de las soluciones sólidas sobresaturadas.

En la **Figura 28** se presentan las composiciones obtenidas mediante EDS de las soluciones sólidas sobresaturadas (SSS) para las aleaciones obtenidas por fundición convencional y

por solidificación rápida. Como puede observarse el por ciento atómico de elementos de aleación es mucho mayor para las cintas, lo cual está en correspondencia con los resultados obtenidos mediante DRX ya observados en las **Figuras 17 y 19**, donde se mostró que existe menor cantidad de fases para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida. Se logró extender la solubilidad sólida del Si hasta 10 % at. Tomando en cuenta los resultados anteriores el incremento de la microdureza para las cintas se puede explicar por dos factores: primero la nanoestructura existente para las cintas, y segundo la mayor cantidad de elementos en solución sólida. Analizando las cintas se observa que el contenido de Mg en solución sólida aumenta a medida que es mayor la cantidad de este elemento en la aleación, lo cual hace que disminuyan los contenidos relativos de Si (de 10% al 5%) y de Cu (de 1.5% a 0.8 %). Por su parte para los lingotes los cambios más pronunciados son para el Si, que disminuye desde 1.5 hasta 0.25 y para el Cu, que aumenta desde 0.15 hasta 1.6. El contenido de Mg en la solución sólida se mantiene constante. Lo anterior explica por qué la microdureza de los lingotes presenta poca variación.



**Figura 28.** Contenido de elementos de aleación (en % atómico) en la solución sólida sobresaturada (SSS) para lingotes y cintas.

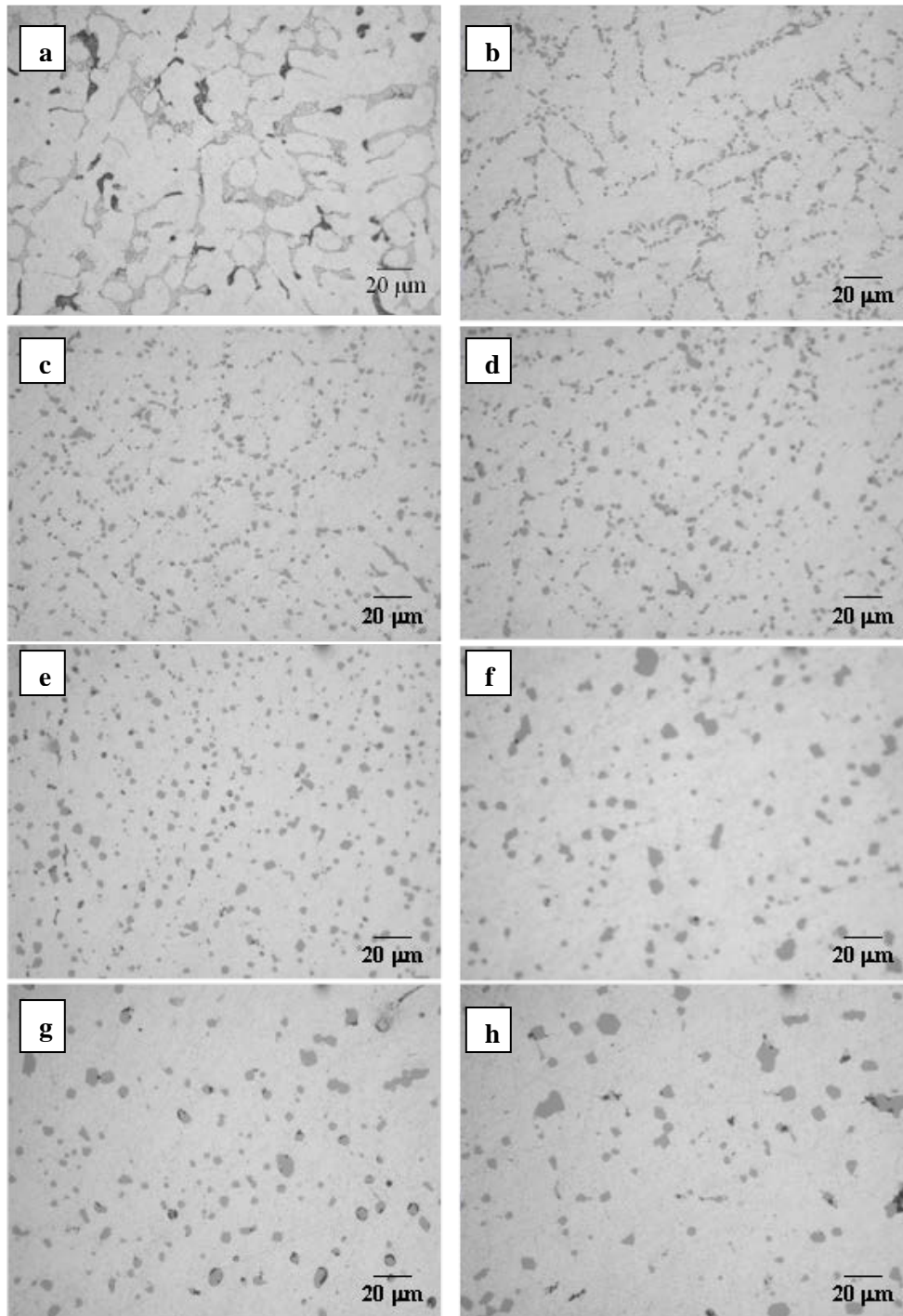
### III.2. Tratamiento térmico de solución.

Con el objetivo de obtener la máxima concentración de Si, Cu y Mg en solución sólida en la matriz de  $\alpha$ -Al, se llevó a cabo el tratamiento térmico de solución. Este tratamiento térmico consiste en elevar la temperatura por encima de la temperatura de solvus de la aleación para solubilizar las segundas fases y lograr que la mayor cantidad de elementos aleantes pasen a formar parte de la solución sólida sobresaturada. A medida que haya

mayor solubilización va a existir una menor cantidad de fases diferentes a la matriz, razón por la cual se puede cuantificar la cantidad de fases que han solubilizado utilizando análisis cuantitativo de imagen [19].

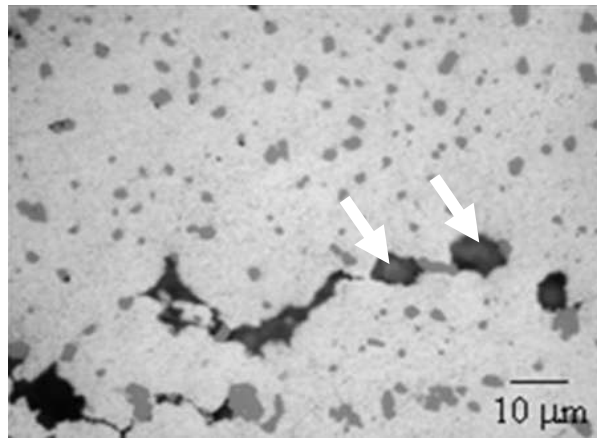
### **III.2.1. Aleación con 0.59 % de Mg.**

En la **Figura 29a-h** se puede observar la evolución de la microestructura para la aleación AM01 sometida a solubilización a una temperatura de 500 °C y tiempos entre 4 y 72 h. Para un tiempo de 4 h la estructura fibrilar del eutéctico Al-Si presente en el estado de colada se desintegra en partículas de forma cercana a la esférica. Este comportamiento es reportado para tiempos tan cortos como 1 minuto para aleaciones Al-Si-Mg [82, 97]. Shivkumar y col. [33] encontraron que las partículas de Si esferoidizan gradualmente. Un tiempo de solubilización prolongado hace que las partículas de Si esferoidicen de manera extensiva. Para las probetas solubilizadas por 4 h la estructura dendrítica persiste, con tendencia a fragmentarse. A partir de las 30 h esta estructura se pierde completamente pues las segundas fases existen como partículas aisladas. Esta tendencia continúa para tiempos mayores, a la vez que existe aglomeración. Los procesos que ocurren pueden dividirse en desintegración o fragmentación, esferoidización y aglomeración y ocurren debido a la inestabilidad de la interfase, por lo que están dirigidos a reducir la energía interfacial total [98]. El crecimiento de las partículas de Si se explica mediante el proceso de maduración o crecimiento de los precipitados de Ostwald, el cual establece que el crecimiento de partículas grandes ocurre a expensas de partículas pequeñas [82]. El proceso de crecimiento del Si eutéctico fue estudiado mediante el diámetro equivalente de las partículas formadas.



**Figura 29.** Micrografías ópticas de la evolución de la microestructura a medida que aumenta el tiempo de solubilización para la aleación AM01 a una temperatura de 500 °C para los estados: a-Colada, b- 4h, c-8h, d-12h, e-20 h, f-30h, g-48h y h-72h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas de Si.

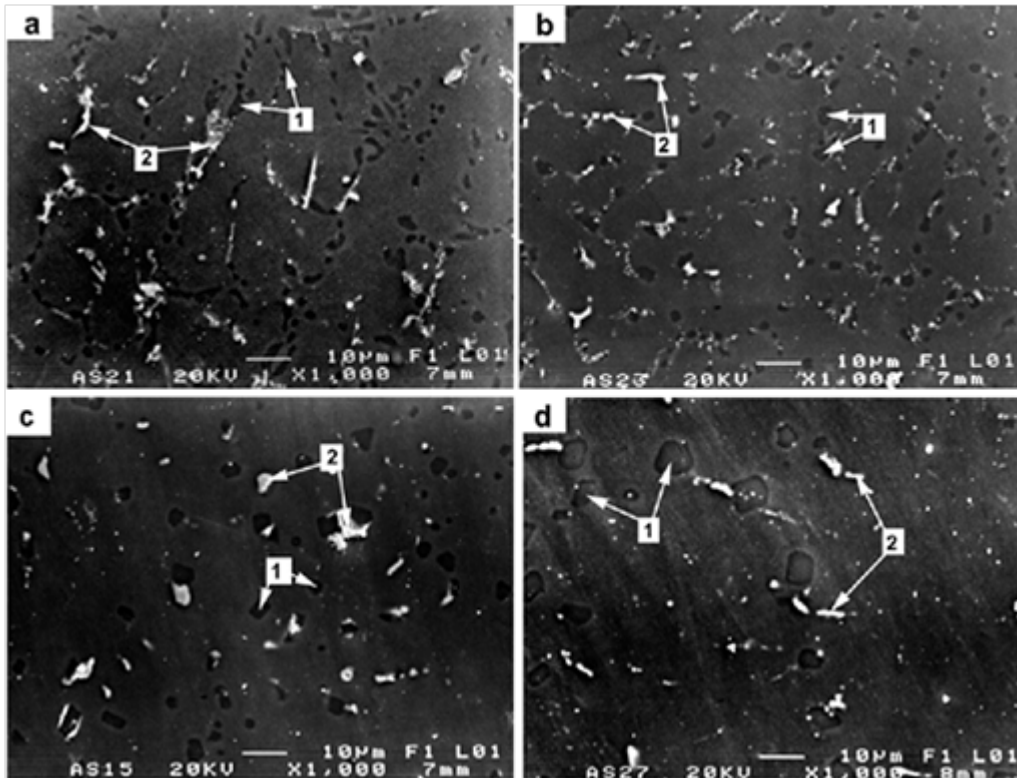
La evolución de la microestructura cuando se emplea una temperatura de solución de 480 °C es similar a la observada para 500 °C, aunque para una temperatura mayor la velocidad de difusión aumenta, por lo que los cambios microestructurales ocurren para tiempos más cortos. No obstante para los tratamientos térmicos a 500 °C aparece la fusión localizada de fases, observable por la gran cantidad de huecos por contracción que dejan estas zonas fundidas después del temple (ver **Figura 30**). La fusión se origina aunque la temperatura sea menor que la temperatura crítica reportada por Samuel [17, 34, 35], que es de 507 °C, lo cual se explica porque la composición de una misma fase puede cambiar de una aleación a otra, cambiando también la temperatura de fusión [17], o quizá pudiera deberse a errores experimentales en la medición de la temperatura.



**Figura 30.** Micrografía óptica de la aleación AM01 solubilizada a 500 °C durante 72 h. Se señalan con flechas los huecos por contracción producidos después de realizar el temple de zonas fundidas.

Como se ha mencionado con anterioridad, para 480 °C no aparece la fusión localizada de fases. Este resultado muestra que el uso de esta temperatura es preferible a la de 500 °C, aunque la cantidad de fases disueltas es menor, tanto de segundas fases como de fases ricas en Cu, ya que el proceso de solución depende de la temperatura. Esto se debe a que a mayores temperaturas los átomos tienen el tiempo suficiente para difundir desde las fases constituyentes hasta la matriz, pasando a formar parte de la solución sólida sobresaturada. Como se había mencionado con anterioridad el uso del MEB es preferible para observar más nítidamente las fases ricas en Cu. En la **Figura 31a-d** se observan micrografías obtenidas mediante MEB de la evolución de las fases ricas en Cu para la aleación AM01,

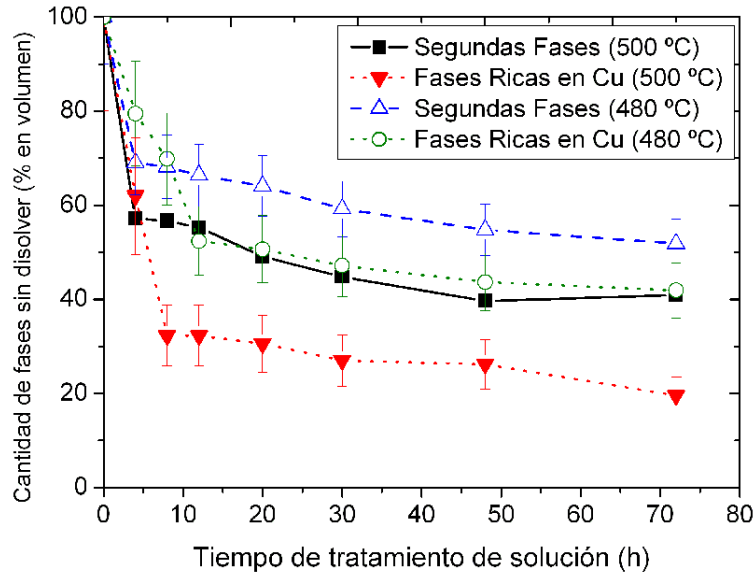
sometida a un tratamiento de solución a 480 °C. Se puede apreciar que la disolución del  $\text{CuAl}_2$  ocurre de manera extensiva, quedando solo pequeñas partículas. No obstante esta fase no se disuelve completamente incluso para tiempos de 72 h. Samuel y col. [34, 35] reportan que la solubilización completa del  $\text{CuAl}_2$  ocurre después de las 100 horas.



**Figura 31.** *Imágenes obtenidas mediante MEB-electrones retrodispersados de la evolución de la microestructura a medida que aumenta el tiempo de solubilización para la aleación AM01, para una temperatura de 480 °C y estados: a-Colada, b-12h, c-30h y d-72h. [Señalados con flechas: 1-Eutéctico Al-Si; 2- $\text{CuAl}_2$ ].*

En la **Figura 32** se observa el comportamiento de la cantidad de fases sin disolver para la aleación AM01. Como referencia se tomó la cantidad presente en el estado de colada como el 100 %. Para el caso del tratamiento de disolución a 480 °C la cantidad de fases sin disolver siempre es mayor a la obtenida para 500 °C, lo cual es debido a la influencia de la temperatura sobre la velocidad de difusión. No obstante el equilibrio de disolución para las segundas fases para ambas temperaturas se alcanza para un tiempo de 4 horas, quedando sin disolver cerca del 70 % para 480 °C y 60 % para 500 °C. Para tiempos mayores la

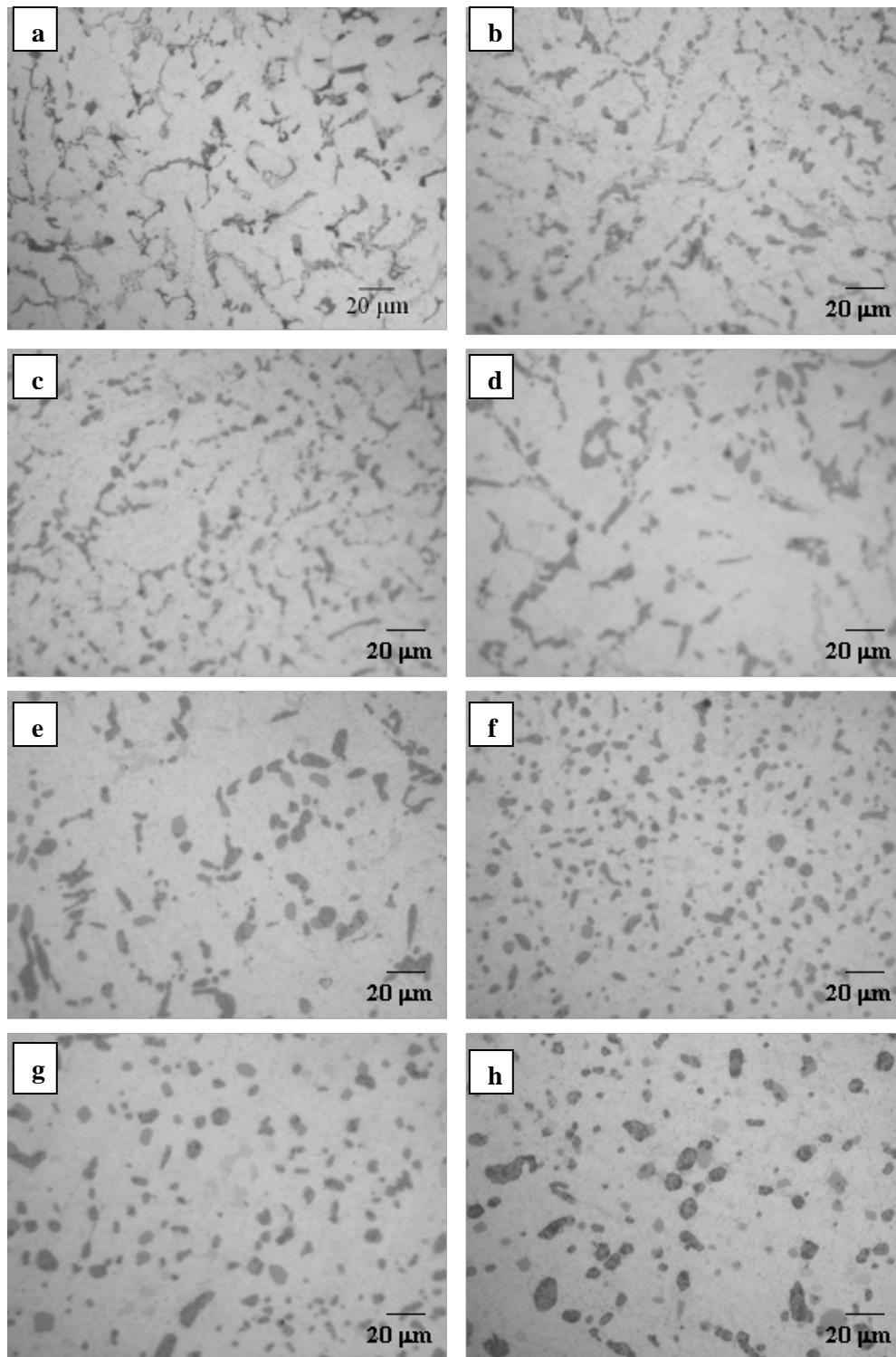
cantidad de segundas fases sin disolver continúa disminuyendo de manera poco significativa. Para el caso de las fases ricas en Cu ( $\text{CuAl}_2$  para la aleación AM01) el equilibrio se alcanza para 8 y 12 h para temperaturas de solución de 500 y 480 °C respectivamente. Estos tiempos son suficientes para disolver cantidades significativas de  $\text{CuAl}_2$ , pues las cantidades sin disolver son aproximadamente 30 y 50 % respectivamente.



**Figura 32.** Variación en el porcentaje en volumen de la cantidad de fases no disueltas como función del tiempo de solución a 480 y 500 °C para la aleación AM01 (0.59 % Mg).

### III.2.2. Aleación con 3.80 % de Mg.

La evolución de la microestructura para la aleación AM03 (3.80 %Mg) sometida a tratamiento térmico de solución a 500 °C es mostrada en la **Figura 33a-h**. Como puede observarse la fase Si presente en el estado de colada se disuelve casi completamente después de un tiempo de 4 h. Las pocas partículas de fase eutéctica Al-Si existentes mantienen el mismo comportamiento que para la aleación AM01 (0.59 %Mg), fragmentándose y aglomerándose para tiempos de solución de 4 h. La fase cuaternaria presenta un comportamiento similar al observado para el eutéctico Al-Si pues ocurre su fragmentación, esferoidización y aglomeración, pero a una menor velocidad que para el Al-Si. Es necesario recordar que para el eutéctico Al-Si los tres procesos ocurren simultáneamente.



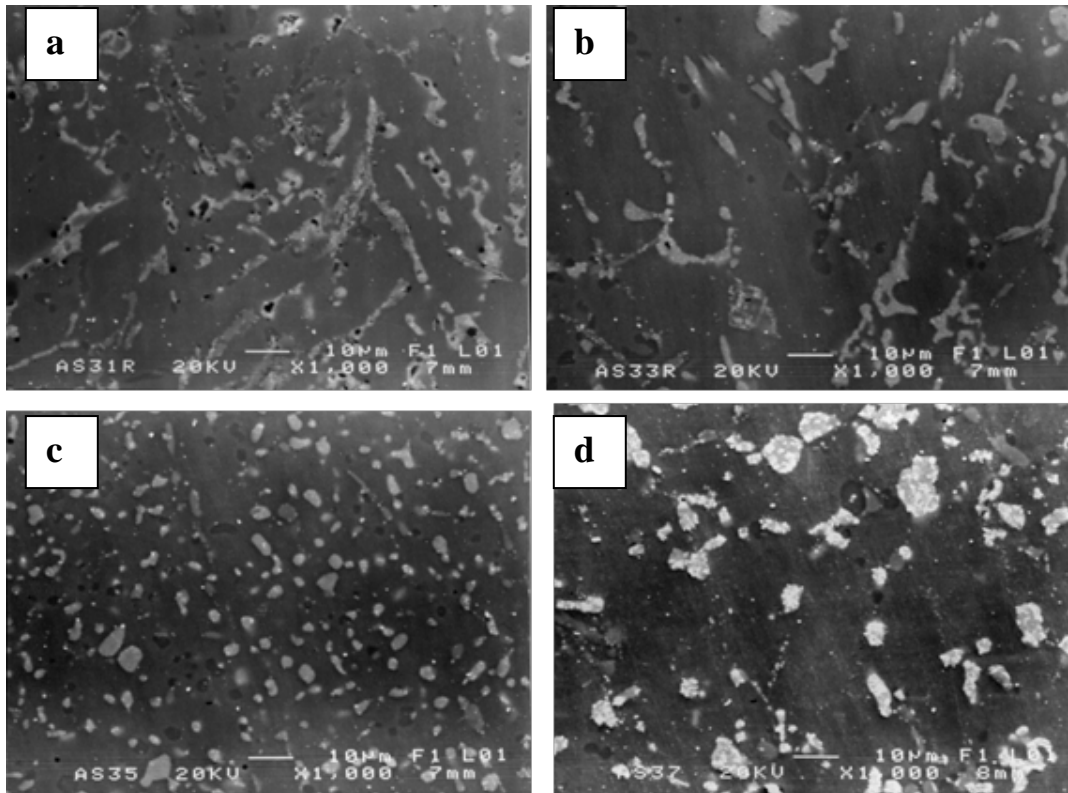
**Figura 33.** Evolución de la microestructura para la aleación AM03 (3.80 %Mg) solubilizada a 500 °C en los estados: a-Colada, b-4h, c-8h, d-12h, e-20h, f-30h, g-48h y h-72h. Se observa la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas de Q.



Para el caso de la fase cuaternaria para tiempos de solución de 4, 8 y 12 horas no se ve esferoidización ni aglomeración, solo fragmentación, como se aprecia en la **Figura 33b-d**. Es importante tener en cuenta que el tratamiento de solución persigue dos objetivos fundamentales: 1) maximizar el contenido y distribución de los elementos de aleación en solución sólida, y 2) obtener partículas grandes, lo más separadas posible y de forma esférica. El primer objetivo es importante porque es la condición óptima para lograr un buen proceso de envejecido y obtener una alta resistencia a la cedencia, mientras que el segundo objetivo es importante para aumentar la ductilidad [18]. Por estas razones se puede concluir que el comportamiento de la fase Q no es el óptimo, pues es poco soluble y su esferoidización es menor que para el eutéctico Al-Si. Para un tiempo de solución de 20 h también se observa fragmentación y esferoidización de la fase Q, lo cual se acentúa para un tiempo de solución de 30 h. A partir de este tiempo empiezan a aglomerarse las partículas hasta alcanzar su máximo tamaño para 72 h, como se mostrará mas adelante en el análisis de tamaño de partícula. Estos resultados pueden ser explicados tomando en cuenta consideraciones teóricas que indican que la inestabilidad interfacial es menor para estructuras en forma de bloque, resistiéndose al cambio de forma, lo cual fue estudiado por Martin y Doherty [97] para eutécticos de forma diferente a la fibrilar. Los eutécticos fibrilares son más susceptibles a los cambios de forma, por lo que las partículas fácilmente esferoidizan.

El uso de MEB-electrones retrodispersados fue muy útil para el análisis de las fases ricas en Cu. En la **Figura 34a-d** se observa la disolución de las fases para una temperatura de 480 °C. Puede apreciarse que la fase predominante antes y después del tratamiento térmico ya no es la Al-Si, como lo era para la aleación AM01, sino la Q. Para esta aleación no ocurre fusión localizada de fases para ninguna de las temperaturas utilizadas. Puede observarse que después de 72 h la cantidad de la fase Q sin disolver es elevada comparada con la fase  $\text{CuAl}_2$  para la aleación AM01 (ver **Figura 31d**). Como se ha mencionado anteriormente la fase Q es poco soluble. Los procesos de fragmentación, aglomeración y esferoidización son más tardados que para la solubilización a una temperatura de 500 °C, lo cual se debe a la menor velocidad de difusión. El proceso de fragmentación no se completa, pues incluso

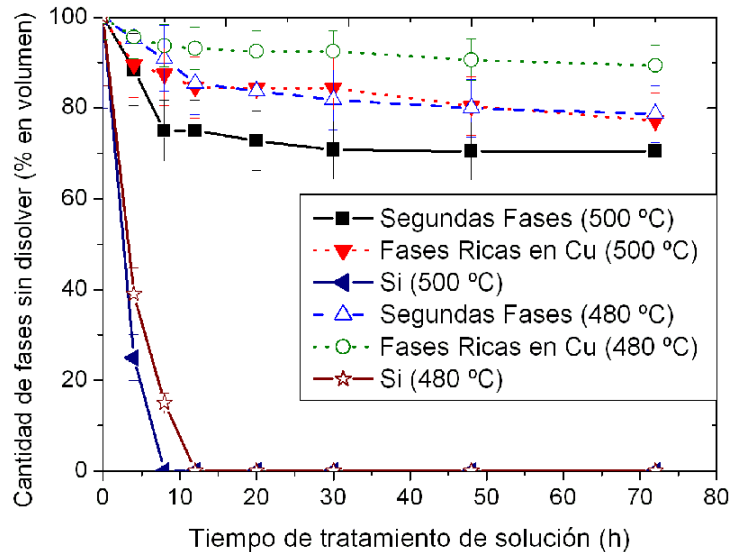
para 72 horas existen fragmentos alargados. Este resultado no es deseable debido a que para la obtención de una alta ductilidad es necesario obtener la esferoidización de las fases.



**Figura 34.** Evolución de la fase cuaternaria al aumentar el tiempo de solución para una temperatura de 480 °C y tiempos de a-4 h, b-12 h, c-30 h y d-72 h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas.

En la **Figura 35** se muestra el comportamiento de la cantidad de fases no disueltas para la aleación AM03 a 480 y 500 °C. Los cambios más importantes en la cantidad de segundas fases para 500 °C se presentan para tiempos de solución de 4 y 8 h, disminuyendo hasta 75 %. Para tiempos mayores no ocurren cambios significativos en la cantidad de segundas fases. El comportamiento para 480 °C es similar, pero la cantidad de fases sin disolver es mayor (cerca del 85 %). Para el caso de las fases ricas en Cu (fase Q) los cambios más significativos ocurren para 4 y 8 horas. Con tiempos de tratamiento térmico mayores esta fase se disuelve muy lentamente. Cuando se alcanzó el equilibrio para la disolución de la fase cuaternaria (8 h) a 500 °C el 87 % se mantenía sin disolver, mucho mayor al 32 % no disuelto para la aleación AM01. Este resultado es atribuido a que para el caso de la aleación AM01 la fase rica en Cu mayoritaria es la  $\text{CuAl}_2$ , mientras que para la aleación AM03 es la

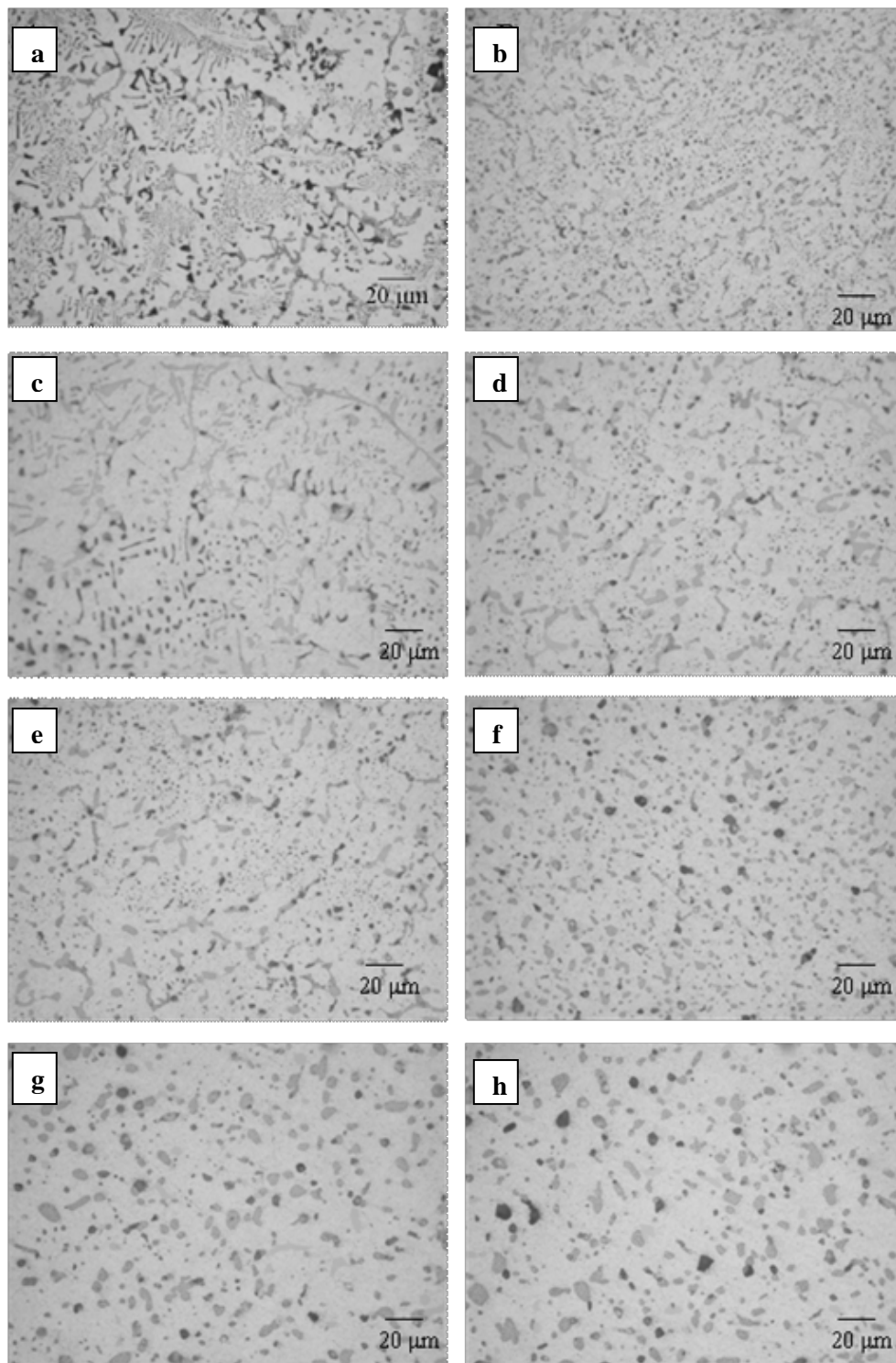
fase cuaternaria, menos soluble que el  $\text{CuAl}_2$ . Está reportado que Q tiene baja solubilidad [7], siendo insoluble incluso a temperaturas cercanas a  $530\text{ }^\circ\text{C}$  [98, 99, 100], mientras que la disolución del eutéctico  $\text{Al} + \text{CuAl}_2$  ocurre a temperaturas cercanas al final del rango de la temperatura de solidificación (aproximadamente  $480\text{ }^\circ\text{C}$ ). Para ambas temperaturas el Si se disuelve completamente para tiempos entre 8 y 12 h.



**Figura 35.** Variación en el porcentaje en volumen de la cantidad de fases no disueltas como función del tiempo de solución a  $480$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación AM03.

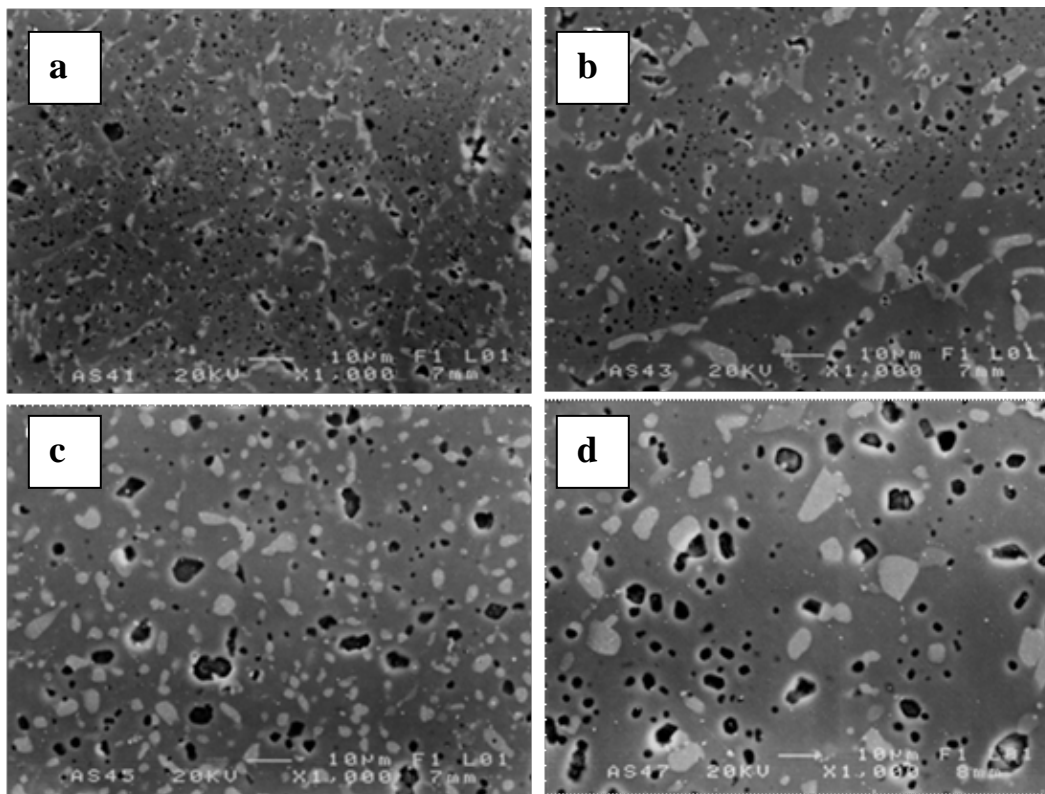
### II.2.3. Aleación con 6.78 % de Mg.

En la **Figura 36a-h** se muestra la evolución de la microestructura para la aleación AM06 sometida a solución a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y tiempos entre 4 y 72 h. La fase cuaternaria sigue el mismo comportamiento que en la aleación AM03, fragmentándose para tiempos de solubilización de 4 hasta 20 h, no existiendo esferoidización ni aglomeración. Para 30 h continúa la fragmentación, pero ya se puede observar esferoidización (**Figura 36 f**). A partir de este tiempo empiezan a aglomerarse las partículas hasta alcanzar su máximo tamaño para 72 h, como se mostrará mas adelante en el análisis de tamaño de partícula. El tiempo requerido para la esferoidización de esta fase es mayor que para el caso del eutéctico  $\text{Al-Si}$  y que para el Si. La fase Si sigue el mismo comportamiento que el eutéctico  $\text{Al-Si}$ , pues desde las 4 h se observa la fragmentación y esferoidización, comenzando a aglomerarse en partículas mayores a partir de 8 h, creciendo de manera constante hasta 72 h, como se podrá observar más adelante al realizar el análisis cuantitativo de las partículas.



**Figura 36.** Evolución de la microestructura para la aleación AM06 al aumentar el tiempo de solubilización para una temperatura de 500 °C en los estados: a-Colada, b-4h, c-8h, d-12h, e-20 h, f-30h, g-48h y h-72h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas de Q (claras) y Si (negras).

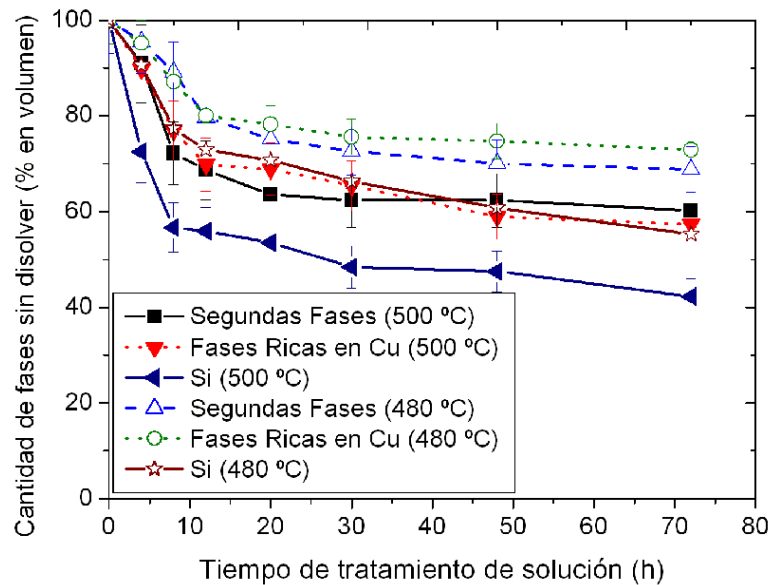
El análisis de la microestructura mediante MEB-electrones retrodispersados facilita diferenciar la fase cuaternaria y el Si, lo cual fue analizado para la aleación sometida a solución a 480 °C, **Figura 37a-d**. La fase cuaternaria presenta fragmentos alargados incluso para un tiempo de 72 h, mientras que la fase Si permanece sin disolver. El Si también se esferoidiza desde las 4 h, como ocurrió para una temperatura de 500 °C. Tiempos más largos originan la aglomeración de estas partículas. Como pudo observarse no ocurrió fusión de fases para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg, hecho que demuestra que la fase Q no presenta fusión a las temperaturas de trabajo.



**Figura 37.** Evolución de la fase cuaternaria (color claro) y el Si (negra) para la aleación AM06 sometida a solución a 480 °C y tiempos de a-4 h, b-12 h, c-30 h y d-72 h. Se puede observar la fragmentación y el aumento de tamaño de las partículas

El comportamiento de la disolución de las fases en la aleación AM06 es similar al observado para la aleación con contenido intermedio de Mg, como puede observarse en la **Figura 38**. Las segundas fases presentan un comportamiento similar a 480 y a 500 °C, pues el equilibrio de disolución ocurre hasta un tiempo de 12 h, quedando sin disolver 70 y 80 % para 500 y 480 °C respectivamente. Para tiempos de tratamiento térmico mayores la

cantidad de fases sin disolver solo baja cerca del 5 %. El cambio más importante en cuanto a la disolución de las fases ricas en Cu (fase Q) es entre 4 y 12 h, para después estabilizarse. En este caso el Si no se disuelve completamente incluso para 72 h y no se observa que se alcance un equilibrio. Los cambios más importantes se observan para tiempos de entre 8 y 12 h, cuando se alcanza cerca del 50 % del Si sin disolver para 500 °C y 70 % para 480 °C. Estos resultados muestran la importancia de la temperatura en la solución de todas las fases.

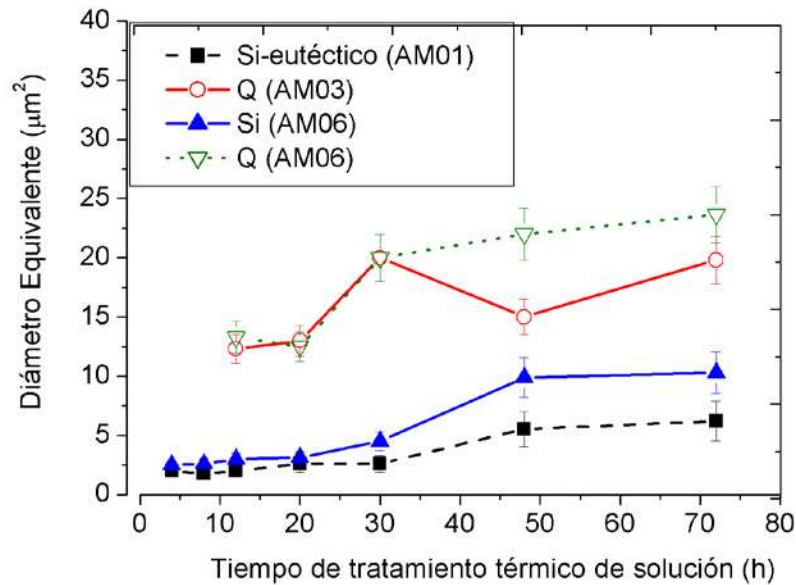


**Figura 38.** Variación en el porcentaje en volumen de la cantidad de fases no disueltas como función del tiempo a 480 y 500 °C para la aleación AM06 (6.78 %Mg).

#### III.2.4. Caracterización de las segundas fases.

Las mediciones de tamaño, factor de forma y espaciado entre partículas, así como cantidad de elementos de aleación en la solución sólida, se realizaron solo para las aleaciones solubilizadas a 480 °C, debido a que para 500 °C ocurrió la fusión localizada de fases en la aleación AM01. Para la aleación AM01 se midieron las partículas del eutéctico Al-Si debido a que para la fase  $\text{CuAl}_2$  no ocurren cambios de forma, solo la disolución extensiva. Para la aleación AM03 solo se miden las características de la fase cuaternaria debido a que el Si se disuelve completamente para tiempos muy cortos, mientras que para la aleación AM06 se miden las características de las fases Q y el Si. El cambio en el diámetro equivalente promedio ( $D_e$ ) para las tres aleaciones experimentales sometidas a tratamiento de solución es mostrado en la **Figura 39**. Para la aleación AM01 el tamaño de partícula

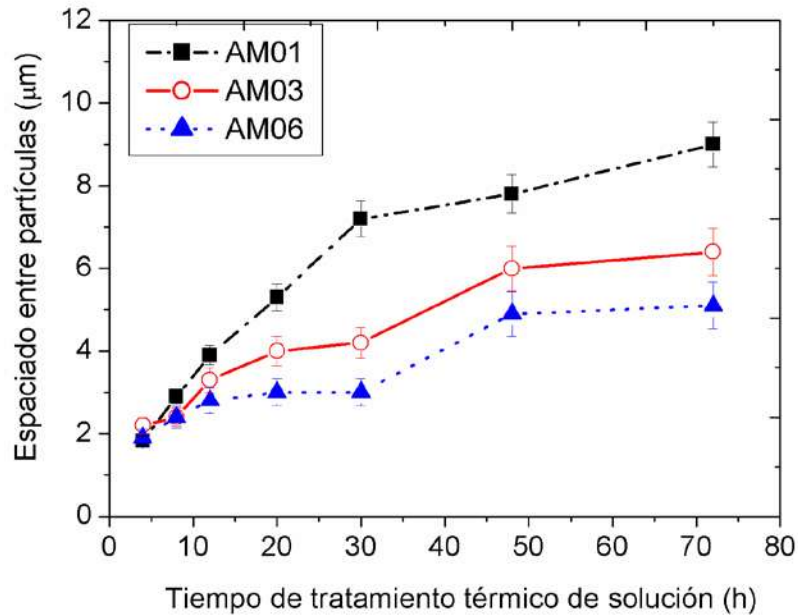
aumenta de  $2.0 \mu\text{m}^2$  para 4 h hasta  $6.2 \mu\text{m}^2$  para 72 h debido al proceso de aglomeración de Ostwald, pero el aumento más importante para  $D_e$  ocurre hasta las 48 h, pues de 48 a las 72 h permanece sin cambios notables, lo cual podría deberse que ya todas las partículas pequeñas se aglomeraron en partículas mayores. La evolución de  $D_e$  para las partículas de la fase Q presentes en la aleación AM03 es bastante diferente, pues no se observa un aumento de tamaño estable como el observado para las fases ricas en Si, sino que se observan procesos alternados de fragmentación y aglomeración, aumentando desde  $12 \mu\text{m}^2$  para 12 h hasta  $20 \mu\text{m}^2$  para las 30 h y después disminuyendo hasta  $15 \mu\text{m}^2$  para 48 h. Estos procesos alternos se deben a que la estructura de la fase Q no permite un proceso de fragmentación continuo debido a que su forma no es fibrilar, sino en forma de bloques, por lo que es más difícil lograr cambios de forma. El comportamiento del diámetro equivalente para las partículas de Si en la aleación AM06 es similar al observado para el Si eutéctico en la aleación AM01, aumentando de  $3 \mu\text{m}^2$  para 4 h hasta  $8 \mu\text{m}^2$  para las 48 h, sin cambios notables para tiempos más largos. Para las partículas de Q no existe un aumento continuo del tamaño de partícula, debido a que la aglomeración y la fragmentación ocurren simultáneamente para tiempos de menores a 30 h, por lo que  $D_e$  aumenta para tiempos mayores a 30 h. Para las tres aleaciones experimentales el parámetro  $D_e$  para las partículas de las fases ricas en Si es mucho menor que para las partículas de la fase Q, lo cual se debe a las diferencias en la secuencia de fragmentación, aglomeración y esferoidización, además de que la estructura en forma de bloques de la fase Q no favorece la ocurrencia de cambios de forma, por lo que no se fragmenta en segmentos pequeños. El mayor tamaño de las partículas de Q después de realizado el tratamiento de solución también se debe a que la fase Q presente en el estado de colada tiene un tamaño mayor que las fases ricas en Si.



**Figura 39.** Comportamiento del tamaño promedio de partículas ( $D_e$ ) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C y tiempos entre 4 y 72 h.

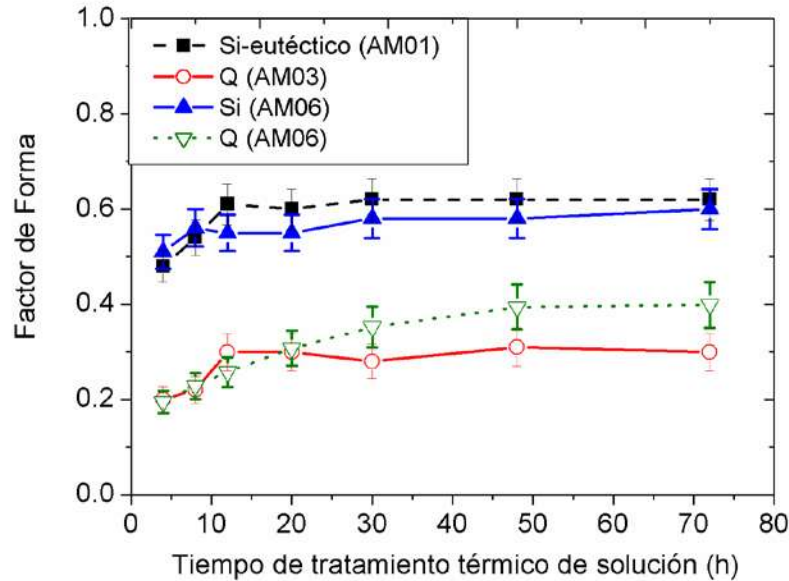
En la **Figura 40** se puede observar el cambio en el espaciado interparticular para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C. Este parámetro fue calculado tomando en cuenta todas las partículas presentes en cada aleación. Se puede observar que la separación entre las partículas aumenta con el tiempo para todas las condiciones experimentales, lo cual está de acuerdo con las observaciones hechas durante el análisis de la disolución de fases, correspondiendo al aumento del tamaño de partículas y la disminución de su cantidad. Para tiempos de solución largos el aumento del espaciado entre las partículas es más lento debido a que las partículas crecen a menor velocidad. El valor del espaciado máximo entre partículas es de 9.0 µm para la aleación AM01, alcanzando 6.0 µm para la aleación AM03 y 5.0 µm para la aleación AM06. Esta disminución se debe a la mayor cantidad de segundas fases para las aleaciones con mayor contenido de Mg.





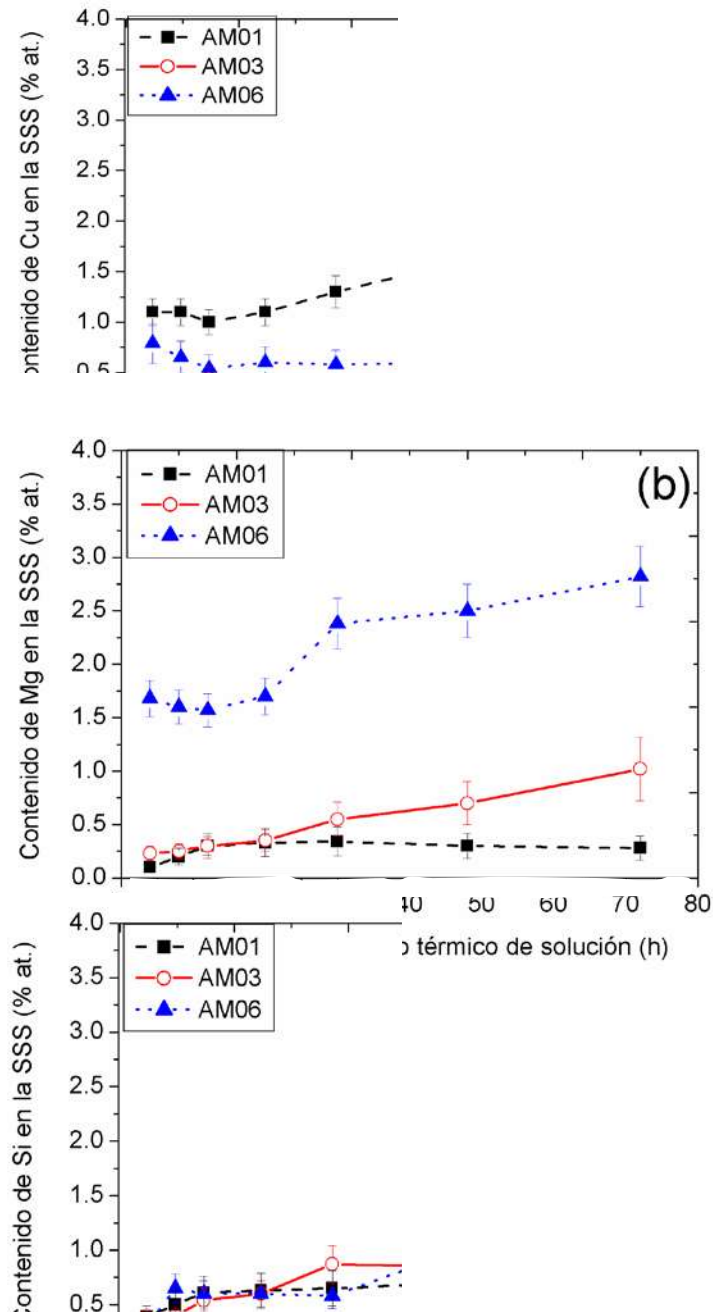
**Figura 40.** Comportamiento del espaciado promedio entre partículas para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C y tiempos entre 4 y 72 h.

En la **Figura 41** se observan los cambios producidos en el factor de forma (**F**) para los diferentes tiempos de solución y una temperatura de 480 °C. Como se había mencionado anteriormente este parámetro se obtiene midiendo los tamaños máximos y mínimos de cada partícula. Un círculo tiene un factor de forma igual a uno. Se puede apreciar que ocurre la esferoidización de todas las partículas a medida que aumenta el tiempo de solución. Las fases ricas en Si presentan valores de **F** cercanos a 0.5 para tiempos de solución tan cortos como 4 h, mientras que para la fase Q el factor de forma no llega a 0.4 incluso para tiempos de 72 h. Este resultado indica que mientras que la esferoidización de las fases ricas en Si ocurre casi instantáneamente, en el caso de la fase Q la esferoidización necesita mucho más tiempo, lo cual se explica debido a consideraciones de energía interfacial, ya antes mencionados [98].



**Figura 41.** Comportamiento del factor de forma promedio ( $F$ ) para las aleaciones experimentales solubilizadas a  $480\text{ }^{\circ}\text{C}$  y tiempos entre 4 y 72 h.

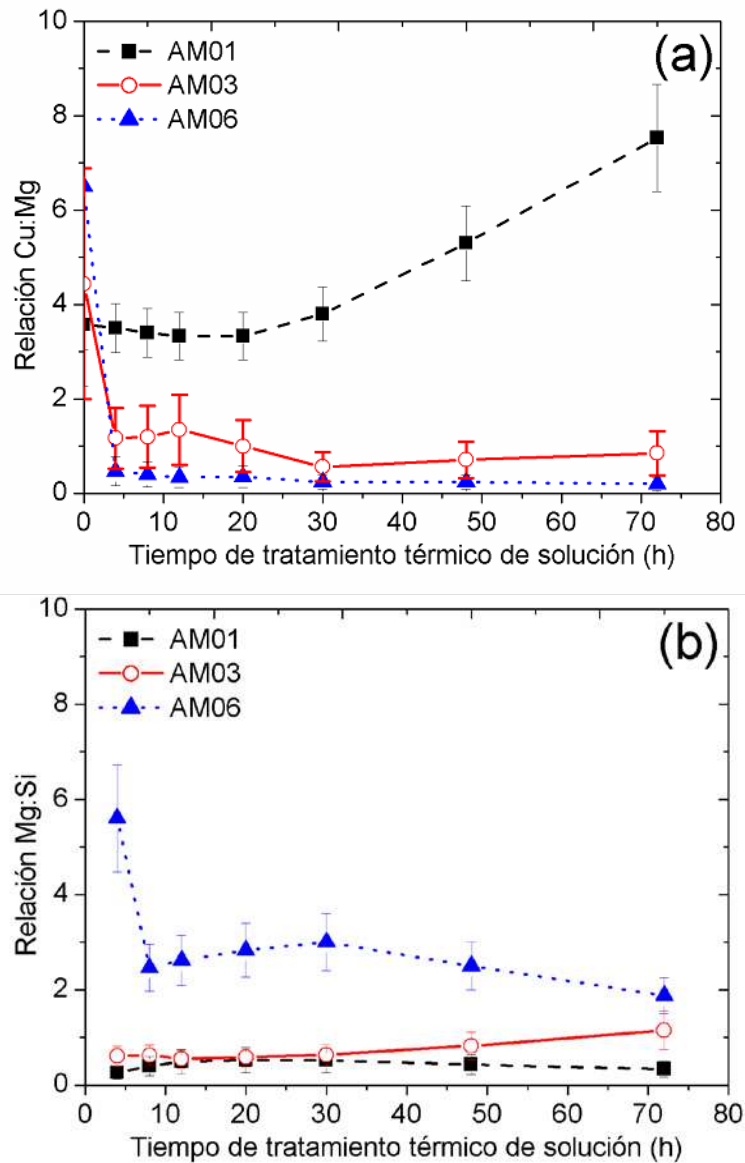
Los cambios producidos en los porcentajes atómicos promedios para el Cu, el Mg y el Si en las soluciones sólidas sobresaturadas se pueden observar en la **Figura 42a-c**. Para el caso del Cu el cambio más importante es para la aleación AM01 debido a la disolución del  $\text{CuAl}_2$ . Para esta aleación el contenido de Mg es casi constante (0.1 % atómico), lo cual concuerda con lo observado por Li y col. [17]. Para el caso del Mg se produjeron cambios significativos después del tratamiento térmico para las aleaciones AM03 y AM06, alcanzando valores máximos de 1.0 y 2.7 % atómico respectivamente, lo cual se debe a la disolución de la fase Q, cuyo contenido de Mg determinado mediante EDS es de 38 % atómico. En cuanto al contenido de Si no se observan incrementos significativos para las aleaciones experimentales, aunque para la aleación AM06 se aprecia un leve aumento para tiempos largos debido a la disolución de la fase Si.



**Figura 42.** Contenido de Cu (a), Mg (b) y Si (c) en las soluciones sólidas sobresaturadas (SSS) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C.

Las relaciones Cu:Mg y Mg:Si se pueden observar en la **Figura 43a,b**. Los contenidos de elementos de aleación en la SSS hacen posible obtener diferentes relaciones Cu:Mg y

Mg:Si en la solución sólida, para así estudiar su influencia sobre el proceso de precipitación. Es necesario recordar que estas relaciones originan que el proceso de precipitación cambie, lo cual será analizado más adelante.



**Figura 43.** Relaciones Cu:Mg (a) y Mg:Si (b) en las soluciones sólidas sobresaturadas (SSS) para las aleaciones experimentales solubilizadas a 480 °C.

Como puede observarse para la aleación AM01 los valores de Cu:Mg (**Figura 43a**) siempre son mayores a 3.5, alcanzando 8.0 a las 72 h por la disolución del  $\text{CuAl}_2$ , mientras que para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg se alcanzan valores menores a 1.0. Esta disminución en las relaciones Cu:Mg muestra que seleccionando las composiciones

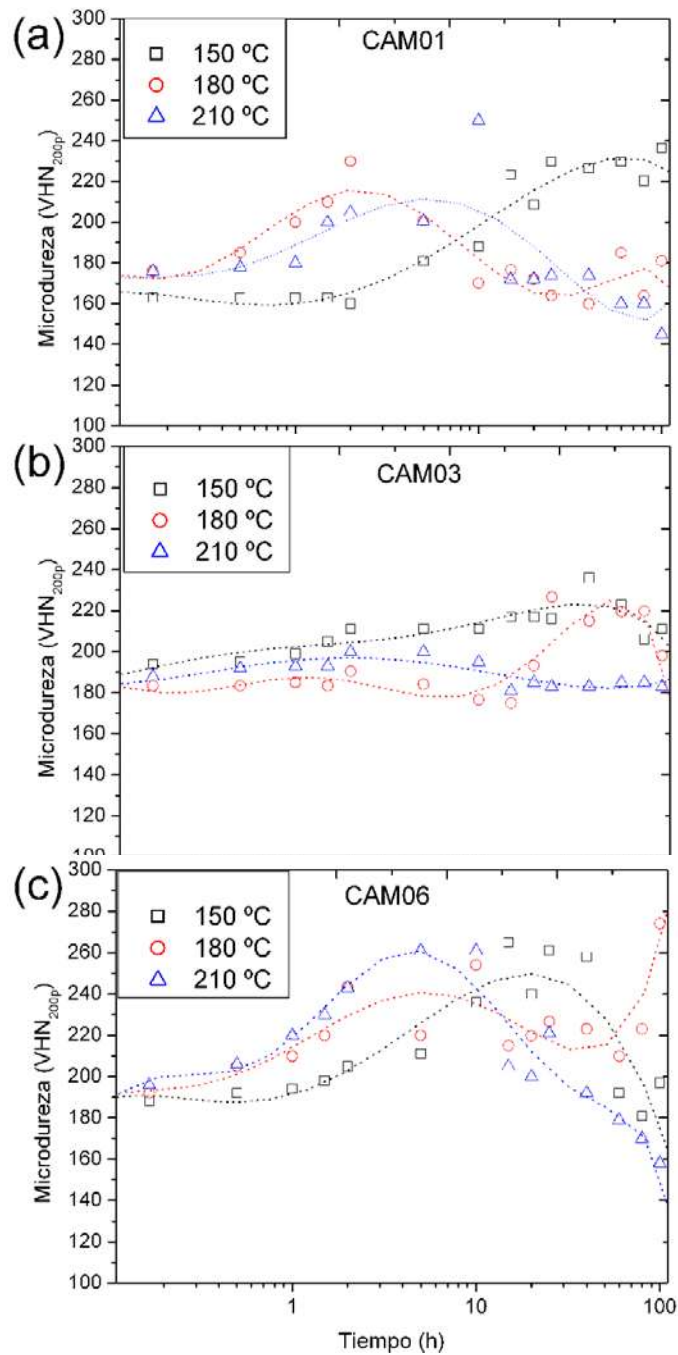
químicas y los tratamientos de solución adecuados se pueden obtener niveles de Mg altos en la SSS. Para las relaciones Mg:Si (**Figura 43b**) en la mayoría de los casos es menor que 1.0, excepto para la aleación con 6.78 % Mg, para la cual alcanza un valor de 5.8 para 4 h, mientras que para tiempos más largos disminuye a 3.0.

### **III.3- Tratamiento térmico de envejecido.**

#### ***III.3.1-Aleaciones producidas por solidificación rápida.***

##### ***III.3.1.1. Efecto de la temperatura.***

En la **Figura 44a-c** se observa el comportamiento de la microdureza en función del tiempo de envejecido para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida envejecidas a 150, 180 y 210 °C. Utilizando el software Statgraphics Plus 4.1 para cada aleación se trazó la curva que más se ajusta al comportamiento de los puntos de microdureza obtenidos para los diferentes tiempos. El contenido de elementos de aleación en solución sólida para estas aleaciones es muy alto, por lo que los cambios de temperatura provocan cambios importantes en el proceso de precipitación. Para las cintas con 0.59 % de Mg (ver **Figura 44a**) se observa que a medida que aumenta la temperatura, la intensidad del pico de microdureza disminuye y se desplaza hacia tiempos de envejecido menores. Para 150 °C la máxima microdureza es de 230 VHN y se obtiene para un tiempo de 25 h, mientras que para 180 °C y 210 °C los picos de microdureza aparecen para tiempos aproximados de 1.5-2 h, y sus intensidades son de 210 y 205 VHN respectivamente. El aumento de la temperatura origina la aceleración de la precipitación, por lo que la microdureza aumenta en menor tiempo, pero el consiguiente aumento de tamaño de los precipitados provoca sobre-envejecido [101, 102, 103, 104]. Para esta aleación la temperatura de envejecido óptima para alcanzar valores de microdureza altos en tiempos cortos es 180 °C.



**Figura 44.** Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida como función de la temperatura y el tiempo de envejecido, para contenidos de Mg de: 0.59 (CAM01), 3.80 (CAM03) y 6.78 (CAM06).

En el caso de las cintas con 3.80 % de Mg (ver **Figura 44b**) envejecidas a diferentes temperaturas se puede observar que para 150 y 180 °C las microdurezas alcanzan valores de

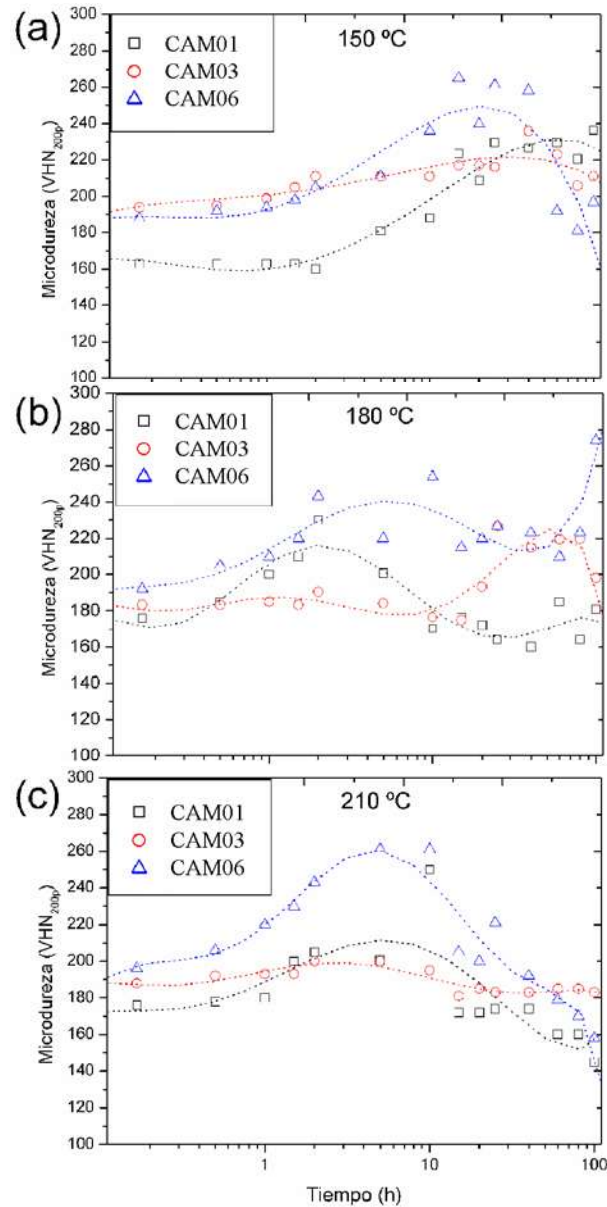
220 VHN y se obtienen para tiempos mayores a 40 h. Para 180 °C además se observa un pequeño pico de microdureza de 190 VHN para un tiempo de 1 h. Cuando la temperatura se incrementa hasta 210 °C solo aparece un pequeño pico de cerca de 200 VHN para 2 h, posteriormente disminuyendo de manera notable, lo que sugiere que la aleación está sobre-envejecida. La disminución de la microdureza se puede explicar debido a que el proceso de precipitación se acelera con el aumento de la temperatura y provoca que la resistencia del material disminuya debido al crecimiento acelerado de los precipitados [105, 106, 107, 108]. Como pudo observarse solo para temperaturas de 150 y 180 °C se alcanzan microdurezas significativamente superiores a los estados de colada. El incremento observado para 100 h en la **Figura 44c** para 180 °C no puede tomarse como una muestra inequívoca del aumento de la microdureza, pues se trata de un solo punto, lo cual pudiera deberse a errores experimentales.

Cuando se analiza el comportamiento de la microdureza para las cintas con 6.78 % de Mg (**Figura 44c**) se puede observar que el pico de microdureza para 150 °C se obtiene para un tiempo aproximado de 15 h, alcanzando un valor de 250 VHN. Para 180 y 210 °C los picos se desplazaron hasta 2 h debido a que para temperaturas mayores se acelera el proceso de precipitación. El pico para 180 °C alcanza solo 240 VHN, mientras que el de 210 °C llega hasta 265 VHN. Para 180 °C se observa un aumento en la microdureza para tiempos de 80 y 100 h. Los fenómenos que explican este aumento de microdureza para tiempos largos serán analizados más adelante al estudiar las microestructuras. Las temperaturas de 180 y 210 °C provocan valores de microdureza altos en tiempos cortos

#### III.3.1.2. Efecto del contenido de Mg.

Las microdurezas medidas para las cintas envejecidas a diferentes temperaturas se pueden observar en la **Figura 45a-c**. Para una temperatura de envejecido de 150 °C la microdureza se comporta de manera similar para las aleaciones CAM01 (0.59 %Mg) y CAM06 (6.78 %Mg), pues comienza a aumentar desde tiempos aproximados de 2 h, alcanzando un máximo para posteriormente disminuir. Los picos se obtienen para tiempos de cerca de 40 h para la aleación con 0.59 % Mg y 15 h para la aleación con 6.78 % Mg. Para la aleación con 6.78 % de Mg el pico supera en cerca de 30 VHN los máximos valores de microdureza

obtenidos para las aleaciones CAM01 y CAM03. La microdureza para la aleación CAM03 aumenta para un tiempo de 20 h hasta valores muy cercanos a los valores de la aleación CAM01 (220 VHN), pero este aumento va ocurriendo muy lentamente, sin presentar un pico pronunciado.



**Figura 45.** Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida dependiendo del contenido de Mg para temperaturas de envejecido de 150, 180 y 210 °C. Los contenidos de Mg de las aleaciones son: CAM01 (0.59%), CAM03 (3.80 %) y CAM06 (6.78 %).



Cuando las temperaturas de envejecido fueron de 180 y de 210 °C (**Figura 45b-c**) las microdurezas máximas también fueron para la aleación con 6.78 % de Mg, mientras que para las aleaciones con 0.59 y 3.80 % de Mg los picos tuvieron intensidades similares entre ellos, pero fueron mucho más pequeños que el obtenido para la aleación CAM06. Para 180 °C el pico de microdureza para la aleación CAM01 se obtiene para tiempos menores (2 h) que para la aleación CAM03 (40 h). Estos resultados muestran que el aumento del contenido de Mg para las cintas provoca que la respuesta al envejecido sea mayor, lo cual podría explicarse por la mayor cantidad de elementos de aleación en solución sólida, lo cual pudiera provocar que el tipo de precipitado cambie.

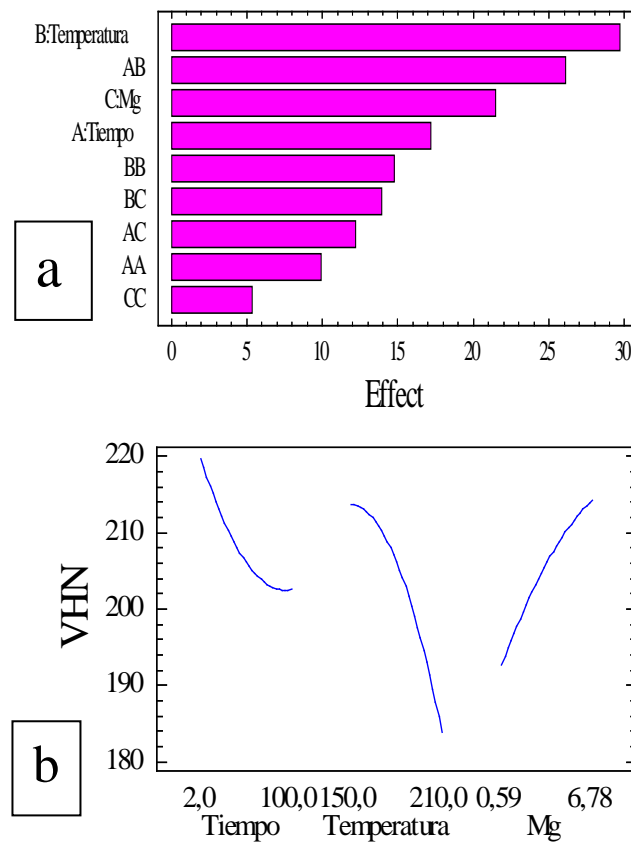
### III.3.1.3. Análisis estadístico de la precipitación.

A continuación se presentan los resultados obtenidos después de realizar análisis estadísticos para obtener la influencia de los factores experimentales sobre la microdureza de las aleaciones envejecidas. La ecuación de regresión que relaciona la microdureza con las variables experimentales (tiempo, temperatura y contenido de Mg), que se ajustó al modelo con un error del 5%, es la siguiente:

$$\begin{aligned}
 VHN = & -11.6005 + 1.35869 * t + 2.62857 * T - 5.90231 * Mg + 0.00206263 * t^2 \\
 & - 0.00886621 * t * T - 0.0402229 * t * Mg - 0.00818519 * T^2 \\
 & + 0.0748519 * T * Mg - 0.278386 * Mg^2
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 16}$$

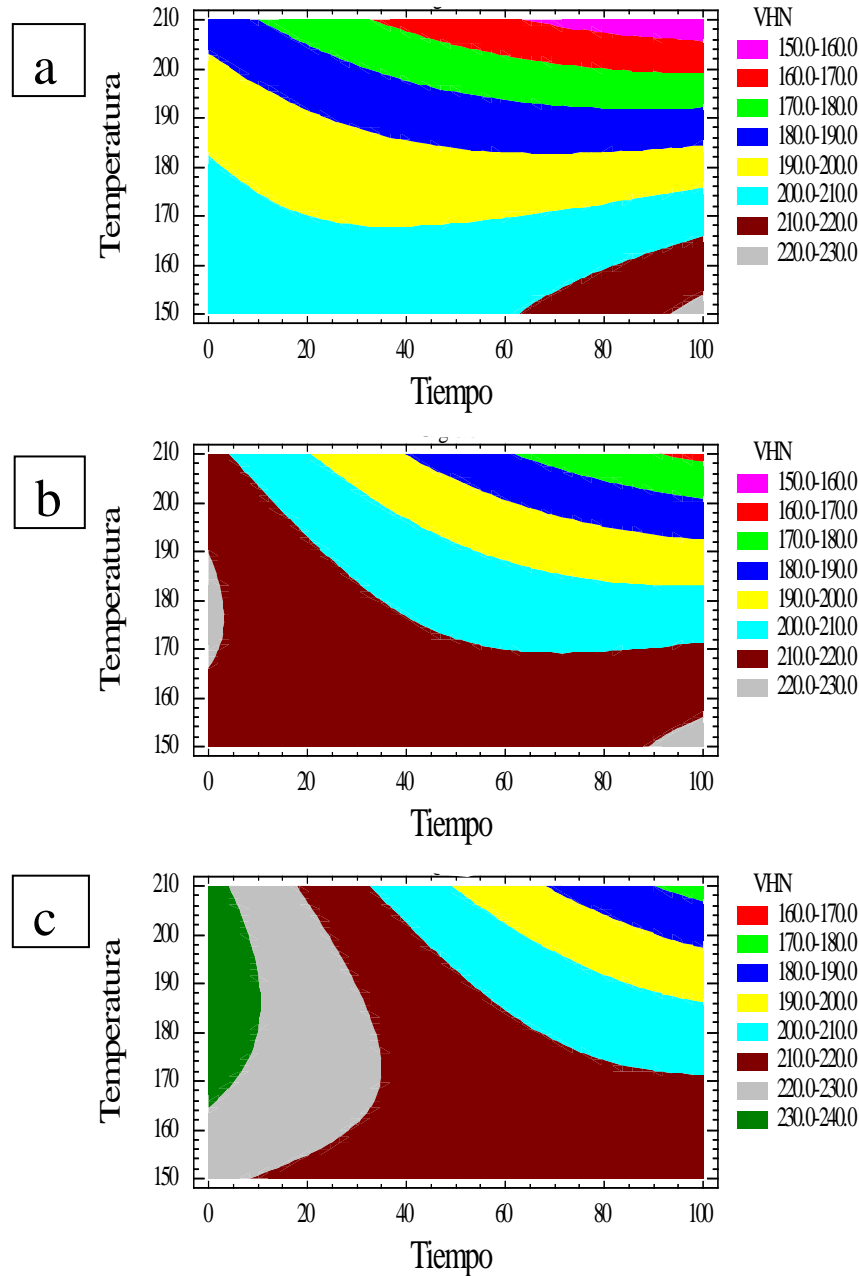
Tomando en cuenta los resultados obtenidos mediante el diseño experimental utilizado y con el apoyo del software Statgraphics Plus 4.1 se pudo encontrar la importancia de cada uno de los coeficientes de correlación empleados en la **Ecuación 16**, lo cual se muestra en la **Figura 46a**, observándose que el factor más importante para obtener altas microdurezas es la temperatura, seguido de la combinación temperatura-tiempo y del contenido de Mg. Al analizar la **Figura 46b** se observa que los cambios más bruscos sobre la microdureza son producidos por la temperatura, corroborando lo observado en la **Figura 46a**. No obstante los tres factores experimentales utilizados influyen significativamente sobre la microdureza, lo cual se podría explicar debido al hecho de que para estas aleaciones el

contenido de elementos en solución sólida es elevado, por lo que pequeñas variaciones en las condiciones experimentales pueden provocar cambios significativos en la precipitación.



**Figura 46.** Efecto de los coeficientes de correlación (a) y de las variables experimentales (b) sobre la microdureza.

Se obtuvieron gráficos de superficie para las variables experimentales en los cuales se analizan las zonas favorables para el incremento de la microdureza. En la **Figura 47a-c** se puede observar cómo es el comportamiento de la microdureza de acuerdo a las combinaciones de tiempo y temperatura para cada una de los contenidos de Mg empleados. En la **Figura 47a** puede observarse que para la aleación con 0.59 % Mg las máximas microdurezas (entre 210 y 230 VHN, señaladas de color gris y café) se obtienen para temperaturas bajas (entre 150 y 170 °C) y tiempos largos (mayores de 60 h), mientras que los valores mínimos de microdureza (señalados en rosa y rojo) se obtuvieron para tiempos largos y temperaturas altas, mostrando que para esta aleación la temperatura es el factor más influyente.

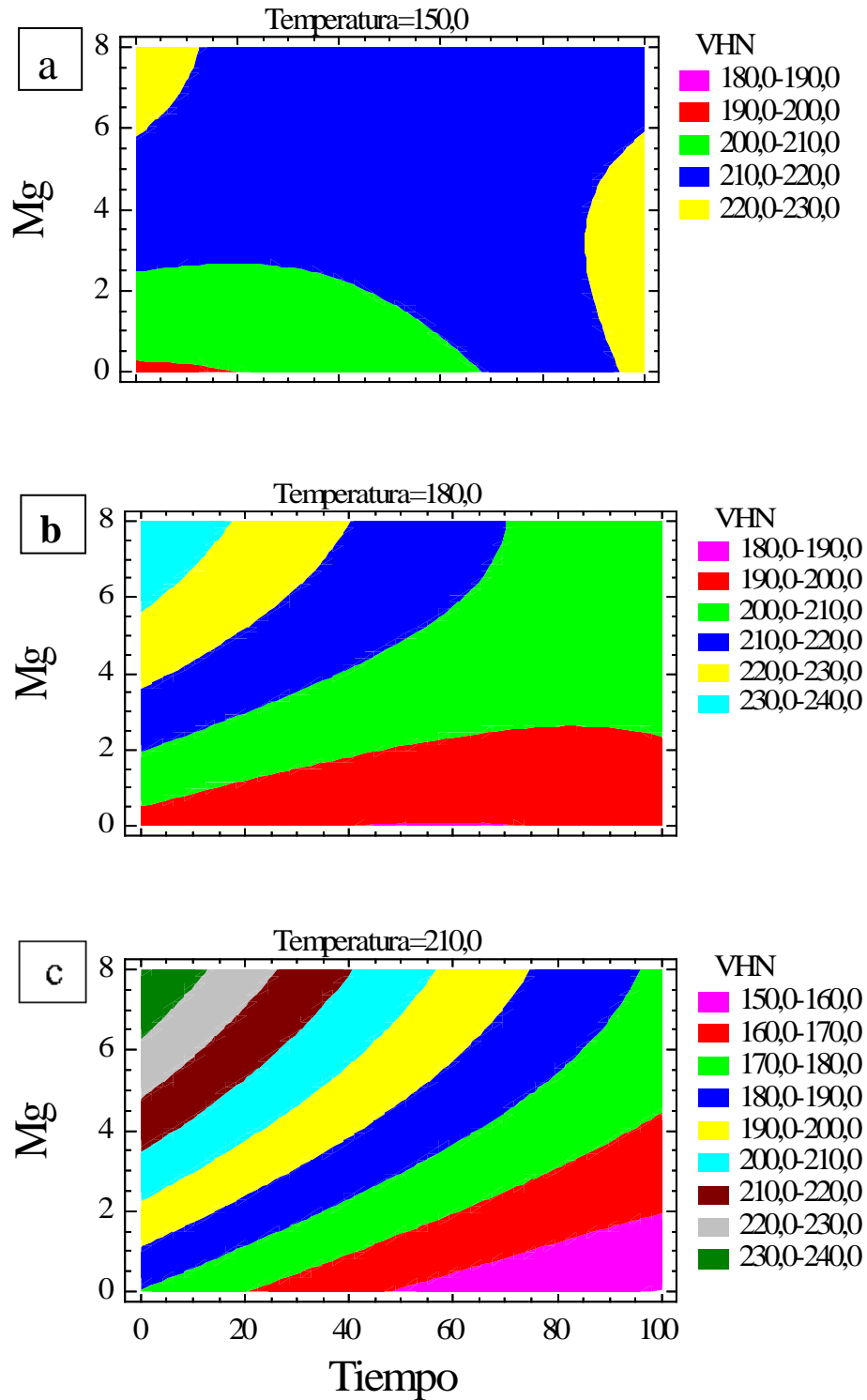


**Figura 47.** Influencia del tiempo y la temperatura de envejecido sobre la microdureza para las cintas obtenidas por solidificación rápida y contenidos de Mg de: a) 0.59 %, b) 3.80 % y c) 6.78 %.

Para la aleación con 3.80 % Mg (**Figura 47b**) los valores mínimos de microdureza coinciden con los obtenidos para la aleación con 0.59 %Mg, mientras que los máximos se

presentan para todos los tiempos menores a 20 h sin importar la temperatura, o también para temperaturas menores a 170 °C y cualquier rango de tiempo. Para la aleación con 6.78 % de Mg (ver **Figura 47c**) los mínimos de microdureza se obtienen igualmente para tiempos largos y temperaturas bajas, mientras que los máximos (de color gris y verde oscuro, entre 220 y 240 VHN) se vieron influenciados por tiempos cortos, sin importar significativamente la temperatura. Estos resultados muestran que para contenidos de Mg bajos la temperatura es el factor más influyente, pero a medida que aumenta el contenido de Mg el factor más influyente es el tiempo, lo cual se explica debido a que al existir mayor cantidad de elementos en solución sólida la precipitación alcanza niveles significativos en tiempos menores, mientras que para aleaciones con bajo contenido de Mg el tiempo necesario para que la precipitación provoque cambios sustanciales en la microdureza es mayor, y se necesitan altas temperaturas.

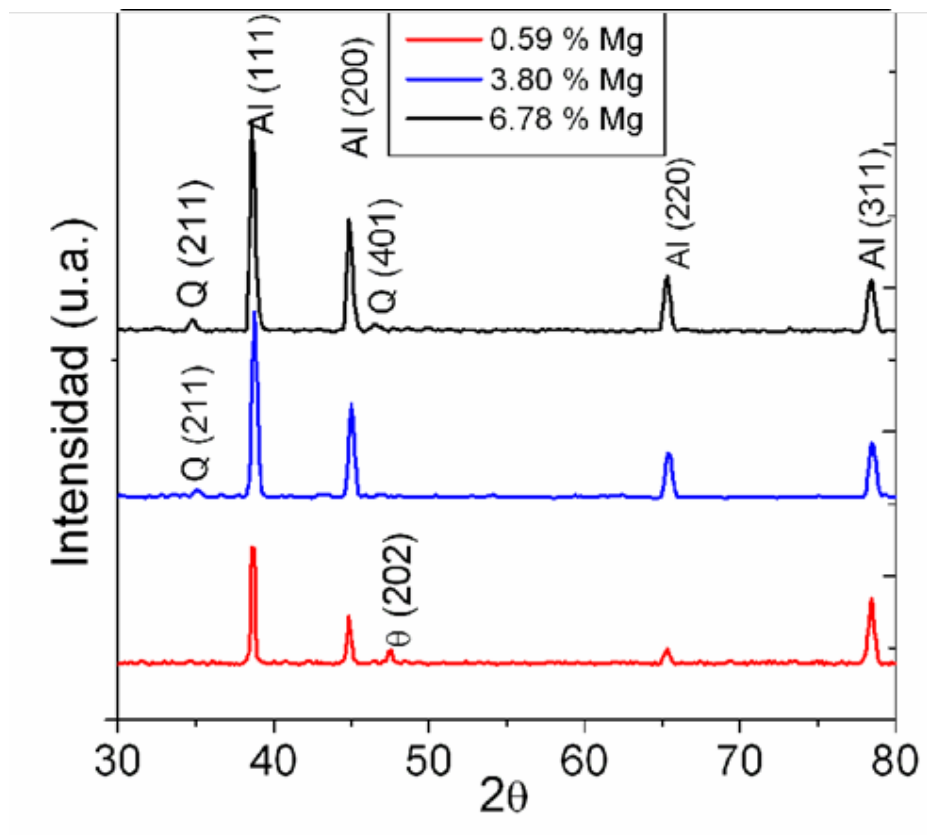
Para analizar la influencia del contenido de Mg y el tiempo para las diferentes temperaturas de trabajo se obtuvieron gráficos de superficie donde la microdureza es función de estas dos variables, como se puede observar en la **Figura 48a-c**. A una temperatura de 150 °C los máximos de microdureza se obtuvieron para tiempos altos (mayores a 80 h), sin influir significativamente el contenido de Mg, o para contenidos de Mg altos y tiempos menores a 40 h, marcados de color gris y verde. Por su parte los valores mínimos se obtuvieron para contenidos de Mg bajos y tiempos cortos (de color amarillo y azul). Para las aleaciones envejecidas a 180 °C los valores máximos se obtuvieron para tiempos menores a 40 h y contenidos de Mg altos, mientras que los mínimos fueron para contenidos de Mg bajos sin influir significativamente el tiempo, lo cual muestra la importancia de incrementar el contenido de Mg para lograr microdurezas altas. En el caso de las aleaciones envejecidas a 210 °C el comportamiento es similar al obtenido para 180 °C, diferenciándose que los mínimos de microdureza incluyen a contenidos de Mg más altos. Estos resultados muestran que el aumento de la temperatura origina menores microdurezas.



**Figura 48.** Influencia del contenido de Mg y el tiempo de envejecido sobre la microdureza para las cintas obtenidas por solidificación rápida envejecidas a: (a) 150 °C, (b) 180 °C y (c) 210 °C.

#### III.3.1.4. Análisis mediante DRX de las fases formadas durante el proceso de precipitación.

Con el fin de analizar la formación de diferentes fases durante el proceso de precipitación de las cintas obtenidas por solidificación rápida, las muestras envejecidas para las condiciones de picos de microdureza se sometieron a difracción de rayos-X. El comportamiento es muy parecido al observado para las cintas en el estado de colada, pues como se puede apreciar en los difractogramas presentados en la **Figura 49** aparte del Al solo aparecen picos de  $\theta$  para la aleación CAM01 y de la fase Q para las aleaciones CAM03 y CAM06, lo cual muestra que no se obtuvieron otros precipitados. No obstante es necesario someter a las muestras a análisis más exhaustivos, para lo cual se utilizó MET, ya que el límite de detección de la técnica de DRX es limitado.



**Figura 49.** Patrones de difracción tomados en los picos de microdureza para las cintas obtenidas por solidificación rápida, donde solo se observan picos de  $\theta$  para la aleación con 0.59 % de Mg y de Q para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg.

III.3.1.5. Análisis mediante MET del proceso de precipitación.

Para analizar la evolución de la microestructura formada por los precipitados se seleccionaron aleaciones envejecidas a 180 °C, pues para esta temperatura los gráficos obtenidos muestran picos de microdureza bien definidos, además de regiones donde el aumento o la disminución de la microdureza es significativamente diferente respecto al estado de colada. Para las aleaciones experimentales los valores máximos de microdureza se obtienen a 180 °C. En la **Tabla VII** se observan las condiciones de envejecido seleccionadas para analizar el proceso de precipitación.

**Tabla VII.** *Condiciones experimentales seleccionadas para analizar mediante MET la precipitación de las cintas obtenidas por solidificación rápida envejecidas a 180 °C.*

| Aleación | Punto 1 | Punto 2 (pico) | Punto 3 (sobreenvejecido) |
|----------|---------|----------------|---------------------------|
| CAM01    | 0.5 h   | 2 h            | 40 h                      |
| CAM03    | 4 h     | 40 h           | 100 h                     |
| CAM06    | 2 h     | 10 h           | 60 h                      |

Según lo reportado [24, 53, 56, 57, 58, 59, 62, 109, 110] y de acuerdo a las composiciones químicas de las soluciones sólidas sobresaturadas y las relaciones Cu:Mg y Mg:Si se puede predecir qué precipitados se formarán de manera predominante para cada una de las aleaciones envejecidas, lo cual se muestra en la **Tabla VIII**. Como puede observarse para el caso de la aleación con 0.59 % de Mg el precipitado favorecido debe ser el  $\text{CuAl}_2$ , pues la cantidad de Mg es muy pequeña para que se forme la fase  $\beta$ , mientras que para las aleaciones con medio y alto contenidos de Mg se podrían formar precipitados de alguna fase ternaria o quizás la cuaternaria  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  por encima de la formación del  $\text{CuAl}_2$  debido a los altos contenidos de Mg y Si. Esta podría ser la causa por la cual los picos de dureza son tan diferentes.

**Tabla VIII.** Composición química de las soluciones sólidas y relaciones Cu:Mg y Mg:Si para las aleaciones experimentales. Se muestran los posibles precipitados formados.

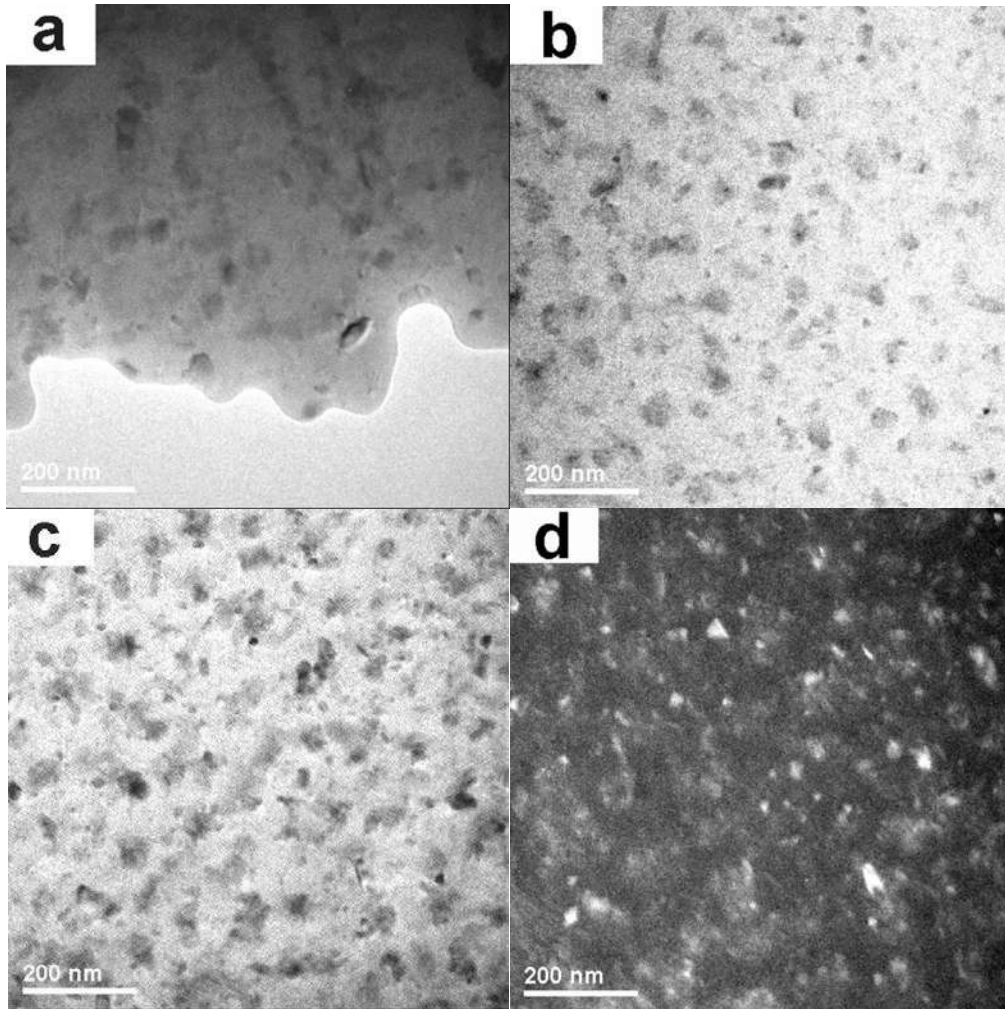
| Aleación | Si   | Cu   | Mg   | Relación Cu:Mg | Relación Mg:Si | Precipitados favorecidos  |
|----------|------|------|------|----------------|----------------|---|
| CAM01    | 8.97 | 1.33 | 0.25 | 5.32           | 0.03           | CuAl <sub>2</sub>   |
| CAM03    | 6.60 | 1.01 | 2.55 | 0.40           | 0.39           | Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> |
| CAM06    | 4.41 | 0.95 | 6.70 | 0.14           | 1.52           | Al <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> Mg <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> |

#### III.3.1.5.1. Aleación con 0.59 % de Mg.

En la **Figura 50a-c** se pueden observar los cambios microestructurales provocados por el tratamiento de envejecido para la aleación con 0.59 % Mg. En la **Figura 50a** se observa que la estructura obtenida después de 0.5 h de envejecido es similar a la observada en el estado de colada (comparar con **Figura 20a**), existiendo algunas partículas de CuAl<sub>2</sub>. Después de analizar las muestras envejecidas por 2 h (pico de microdureza), se pudo apreciar que la fracción volumétrica de partículas de CuAl<sub>2</sub> es significativamente mayor que la observada para tiempos menores, como se puede observar en la **Figura 50b**, lo cual se cuantifica en la **Tabla IX**, donde se presentan los datos obtenidos mediante análisis de imagen de los precipitados. Para las muestras envejecidas 40 h aun se observan anillos correspondientes a los diferentes planos del Al, lo cual indica que persiste la nanoestructura, lo cual influye en la alta microdureza. La medición de la fracción de volumen y el tamaño de los precipitados utilizando MET y otras técnicas ha sido utilizado por varios autores [120, 121, 122, 123, 124]. Mediante EDS se comprobó que la composición química de estas partículas correspondió al CuAl<sub>2</sub>, lo cual muestra que no se formaron otros precipitados y está de acuerdo con lo observado mediante DRX. La aparición del pico de microdureza se atribuye al incremento del número de partículas de CuAl<sub>2</sub>, pues el tamaño de los precipitados formados no cambió. Se cumplieron las predicciones hechas de acuerdo a las relaciones Cu:Mg y Mg:Si mostradas en la **Tabla VIII**. En las **Figuras 50c y d** se observa la microestructura para un tiempo de envejecido de 40 h. Puede apreciarse que el tamaño de las partículas permanece invariable, pero la fracción volumétrica es significativamente mayor que para los tiempos menores. La existencia de precipitados solamente de la fase CuAl<sub>2</sub> parece indicar que el mecanismo de



precipitación existente es el crecimiento a partir de las nanopartículas de  $\text{CuAl}_2$  existentes en el estado de colada. No obstante es necesario analizar la presencia de nanopartículas después del envejecido. Como se puede apreciar en la imagen de MET-campo oscuro de la **Figura 50d**, después de 40 h aun existen partículas muy pequeñas (10-20 nm) correspondientes a la fase  $\text{CuAl}_2$ .



**Figura 50.** Micrografías obtenidas mediante MET-campo claro (a,b,c) y campo oscuro (d) en las cuales se observa la forma y distribución de los precipitados para las aleaciones con 0.59 % de Mg para tiempos de envejecido de: (a) 0.5 h, (b) 2 h (pico de microdureza) y (c,d) 40h (sobreenvejecido).

Es de destacar que se ha reportado que el pico de envejecido es obtenido justamente antes de la transición del mecanismo de corte al de formación de anillos de dislocaciones de Orowan [31, 32]. La diferencia básica entre estos dos mecanismos es la dependencia de la

fracción de volumen,  $f$ , y el tamaño de las partículas,  $R$  [32, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 118], como se pudo apreciar del análisis de las **Ecuaciones 7, 8 y 9**, las cuales establecen que el aumento de la resistencia de un material es mayor a medida que la fracción volumétrica de precipitados aumenta, mientras que el aumento del tamaño de los precipitados puede provocar un aumento en el reforzamiento (cuando actúa el mecanismo de corte) o una disminución en el reforzamiento (cuando actúa el mecanismo de Orowan). Lo anterior no puede explicar el aumento de la microdureza para la aleación CAM01, pues para los tres tiempos de envejecido analizados el tamaño de las partículas es similar (ver **Tabla IX**), sin embargo la fracción volumétrica aumenta, incluso para el sobre-envejecido. Por tal motivo es necesario analizar también la nanoestructura presente para cada uno de los tiempos de envejecido. Es importante recordar que para el caso de aleaciones obtenidas por solidificación rápida puede ocurrir recristalización a temperaturas relativamente bajas [68, 69]. Este proceso interfiere con la precipitación, por lo que ocurre una competencia entre ambos. El proceso de recristalización origina la formación de nanopartículas que participan de manera activa en el reforzamiento de la aleación [65, 66, 67]. Estas nanopartículas pueden nuclear a partir de zonas de desorden de corto alcance y crecer mediante el mecanismo de Ostwald. Por tal motivo el pico de microdureza aparece cuando el tamaño promedio entre todas las partículas existentes es tal que el reforzamiento es máximo. Existe un tamaño para el cual se logra este máximo. Partículas muy pequeñas son cortadas, por lo que no favorecen de manera notable el endurecimiento del material, mientras que partículas mayores que cierto tamaño crítico provocan sobre-envejecido. Para un tiempo de 0.5 h la cantidad de partículas grandes (cerca de 40 nm) es muy pequeña, por lo que el número de nanopartículas existentes no provoca un aumento apreciable en la microdureza. Para un tiempo de 2 h, cuando aparece el pico de microdureza, parece existir un equilibrio entre partículas y nanopartículas, mientras que para un tiempo de 40 h la cantidad de nanopartículas es muy pequeña, por lo que las partículas grandes existentes no provocan un aumento importante en la resistencia del material, y la microdureza disminuye respecto a la obtenida en el pico de microdureza. El máximo reforzamiento es obtenido para una combinación crítica de tamaños ( $d$ ) y fracciones volumétricas ( $f$ ) de partículas y nanopartículas, como puede apreciarse por la relación existente entre estos dos parámetros y la resistencia de un material:

$$\Delta\sigma_y \sim \left( \frac{f^{1/2}}{d} \right) \ln d$$

Ec. 17

La contribución de las partículas ( $\Delta\sigma_{yp}$ ) y las nanopartículas ( $\Delta\sigma_{yn}$ ) a  $\Delta\sigma_y$  en la **Ecuación 17** puede ser calculada como sigue:

$$\Delta\sigma_y = \Delta\sigma_{yp} + \Delta\sigma_{yn}$$

Ec. 18

En todos los casos el análisis del incremento en la microdureza utilizando este modelo de Ashby-Orowan mostró que en los picos de microdureza los valores de  $\Delta\sigma_y$  son máximos. Se ha encontrado que la relación entre la dureza Vickers y la resistencia a la cedencia para las aleaciones de aluminio está dada por la **Ecuación 19** [32]:

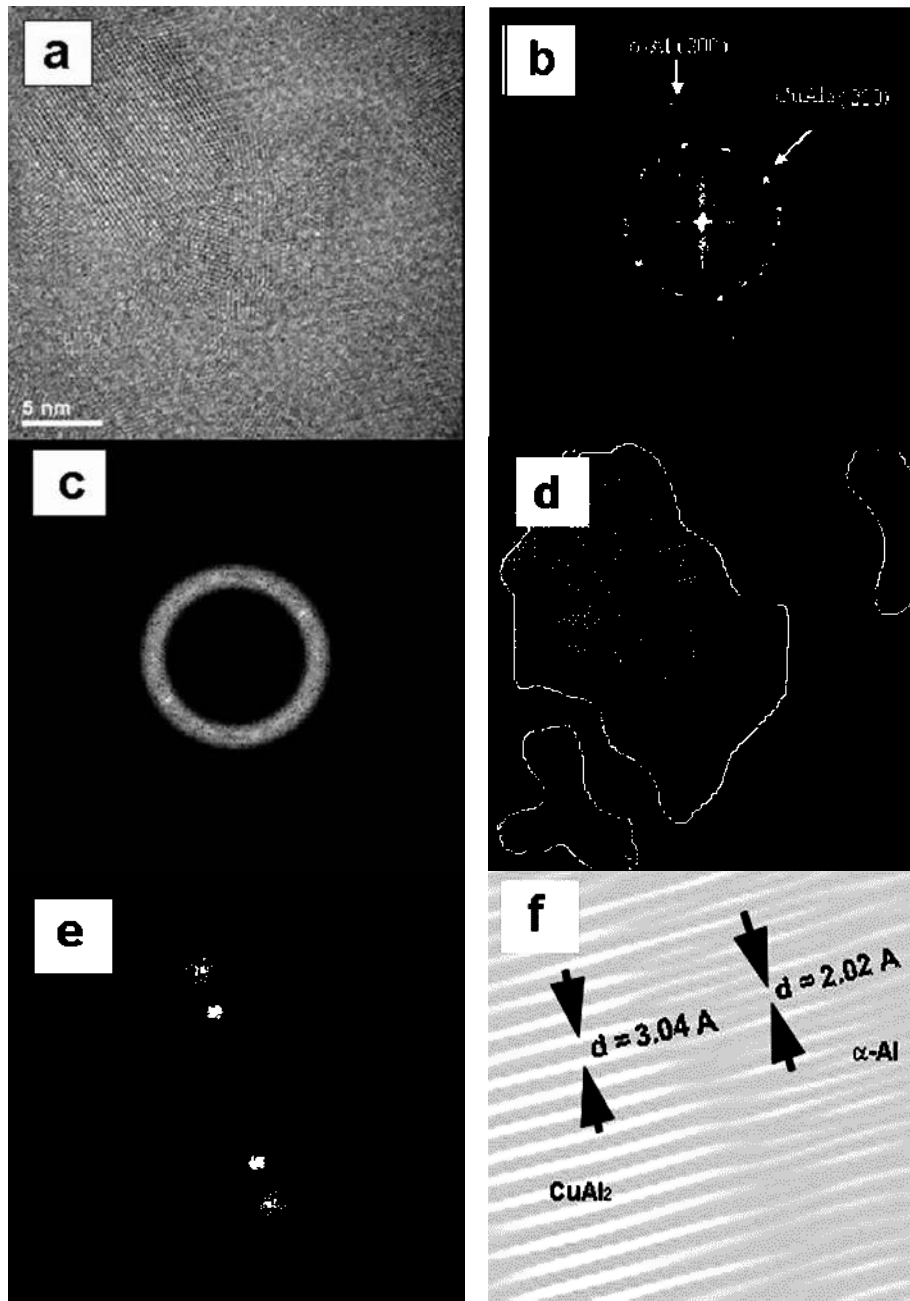
$$HV = 0.33\sigma_y + 16.0$$

Ec. 19

**Tabla IX.** Características de los precipitados formados para la aleación con 0.59 % Mg.

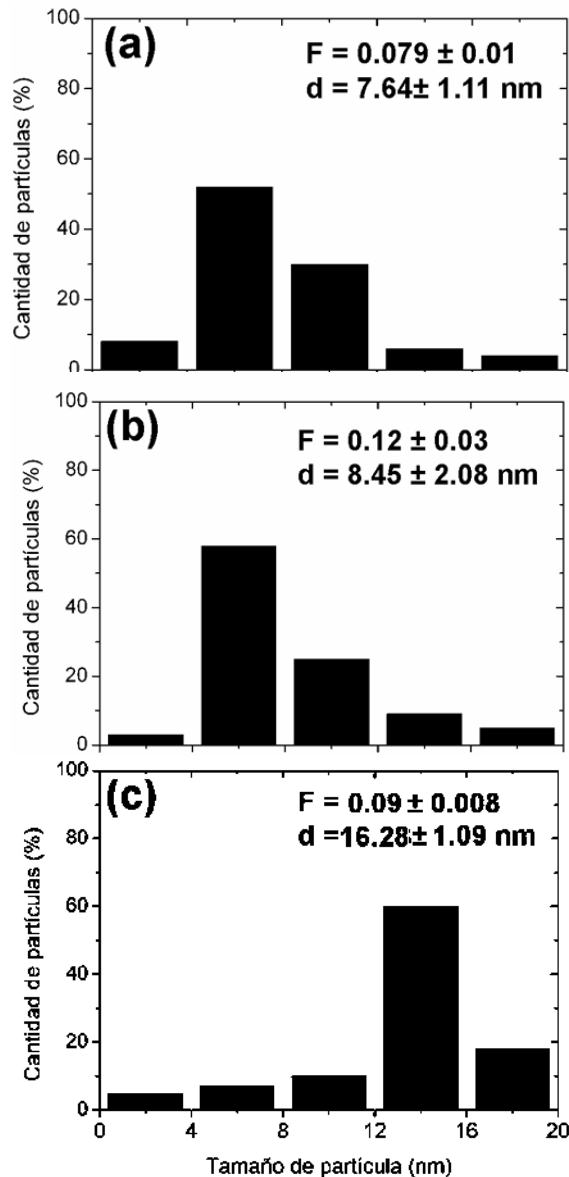
| Tiempo de envejecido | Precipitados      | Diámetro (nm) | Fracción volumétrica |
|----------------------|-------------------|---------------|----------------------|
| 0.5h                 | CuAl <sub>2</sub> | 41.5 ± 4.7    | 0.05 ± 0.008         |
| 2h                   | CuAl <sub>2</sub> | 39.3 ± 5.4    | 0.19 ± 0.01          |
| 60h                  | CuAl <sub>2</sub> | 42.2 ± 3.5    | 0.27 ± 0.02          |

Para analizar de manera más detallada las nanopartículas observadas en la **Figura 50d** se utilizó HRTEM, como se puede apreciar en la **Figura 51a-d** para la aleación CAM01 envejecida por un tiempo de 40 h. En la **Figura 51a** se observan diferentes dominios cristalinos correspondientes a la fase CuAl<sub>2</sub> y en la **Figura 51b** se muestra su FFT, observándose las principales frecuencias existentes, remarcando la existencia de la fase CuAl<sub>2</sub> dentro de la matriz de  $\alpha$ -Al. Este planteamiento es reforzado cuando se obtiene una imagen filtrada correspondiente a los planos de la fase CuAl<sub>2</sub> (ver **Figuras 51c,d**). En la **Figura 51 f** se muestra la imagen filtrada utilizando las frecuencias marcadas en la **Figura 51e**, correspondientes a los planos (200) de las partículas y la matriz, con distancias interplanares de 3.04 y 2.02 Å respectivamente. La falta de coherencia observada sugiere que el mecanismo de reforzamiento que opera es el Orowan.



**Figura 51.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM para las cintas envejecidas durante 40 h donde se pueden apreciar diferentes dominios cristalinos (b)FFT donde se muestran las principales frecuencias de la matriz y la fase  $\text{CuAl}_2$ , (c) Frecuencias correspondientes al  $\text{CuAl}_2$  utilizadas para el filtrado de imagen, (d)Imagen filtrada donde se muestran partículas de  $\text{CuAl}_2$ , (e) Frecuencias correspondientes al  $\text{CuAl}_2$  utilizadas para observar la interfase, (f) Imagen filtrada ampliada donde se observa la coherencia matriz-precipitado.

Una vez que se analizaron las nanopartículas existentes para cada uno de los tiempos de envejecido se trazaron gráficos en los cuales se presenta la distribución de tamaño para cada tiempo de envejecido. Como se puede observar en la **Figura 52a-c** para las condiciones de envejecido correspondientes al pico de microdureza (2h), el tamaño promedio de las partículas es 8.45 nm, mientras que su fracción volumétrica es de 0.12. Por su parte para 40 h (sobreenvejecido) el tamaño de las nanopartículas aumenta significativamente hasta 16.28 nm y su fracción volumétrica disminuye.



**Figura 52.** Distribución de tamaño de nanopartículas para la aleación CAM01 envejecida: (a) 0.5h, (b) 2h y (c) 40h. Se señalan los tamaños promedios y las fracciones volumétricas.

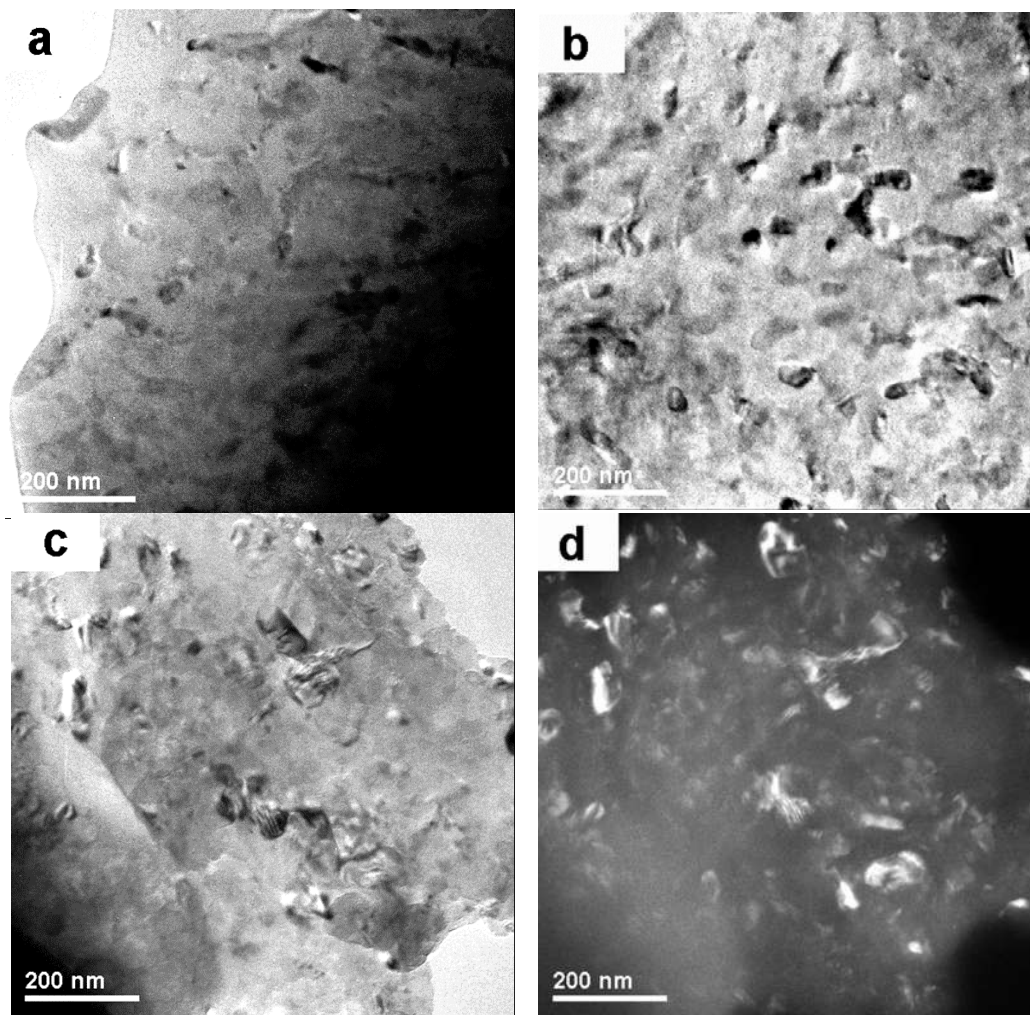
La presencia de una menor cantidad de partículas pequeñas podría ser la causa de la disminución de la microdureza para 40 h. Como se observa en los resultados obtenidos en los gráficos anteriores el proceso de crecimiento de Ostwald está presente.

#### III.3.1.5.2. Aleación con 3.80 % de Mg.

En la **Figura 53a-d** se pueden observar los cambios microestructurales provocados por el tratamiento de envejecido para la aleación con 3.80 % Mg. Para esta aleación las segundas fases no son tan fácilmente observables como para la aleación CAM01. No obstante al utilizar MET-campo oscuro las segundas fases son más fácilmente diferenciables. Se puede observar que para un tiempo de envejecido de 4 h la microestructura cambió de manera significativa respecto al estado de colada mostrado en la **Figura 20b**, pues se observan algunas partículas aisladas, a diferencia del estado de colada, donde estaban presentes partículas de  $\alpha$ -Al. Para tiempos de envejecido de 40 h continúan observándose los anillos de difracción correspondientes a los cristalitas de la fase  $\alpha$ -Al. El cambio producido para la fase Q se puede explicar por el proceso de recristalización que se presenta en las aleaciones obtenidas por solidificación rápida. Para aleaciones Al-Mg-Si-Cu se reporta que la fase Q controla las propiedades después del envejecido [23, 24]. El análisis de las partículas para un tiempo de envejecido de 4 h mostró que tienen una composición correspondiente a la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ . En la **Figura 53b** se observa que después de un tiempo de envejecido de 40 h la cantidad de partículas aumenta, lo cual se cuantifica en la **Tabla X**. Debido a la irregularidad de las fases formadas después de realizar el envejecido no se calculó el tamaño de los precipitados. Para un tiempo de 100 h la cantidad de precipitados disminuye ligeramente, como se puede observar en las **Figuras 53 c y d**. La disminución de la fracción volumétrica de precipitados ha sido observada por Deschamps y col. [118] para aleaciones ternarias de Al. Este hecho también pudiera ocurrir debido a los fenómenos de recristalización.

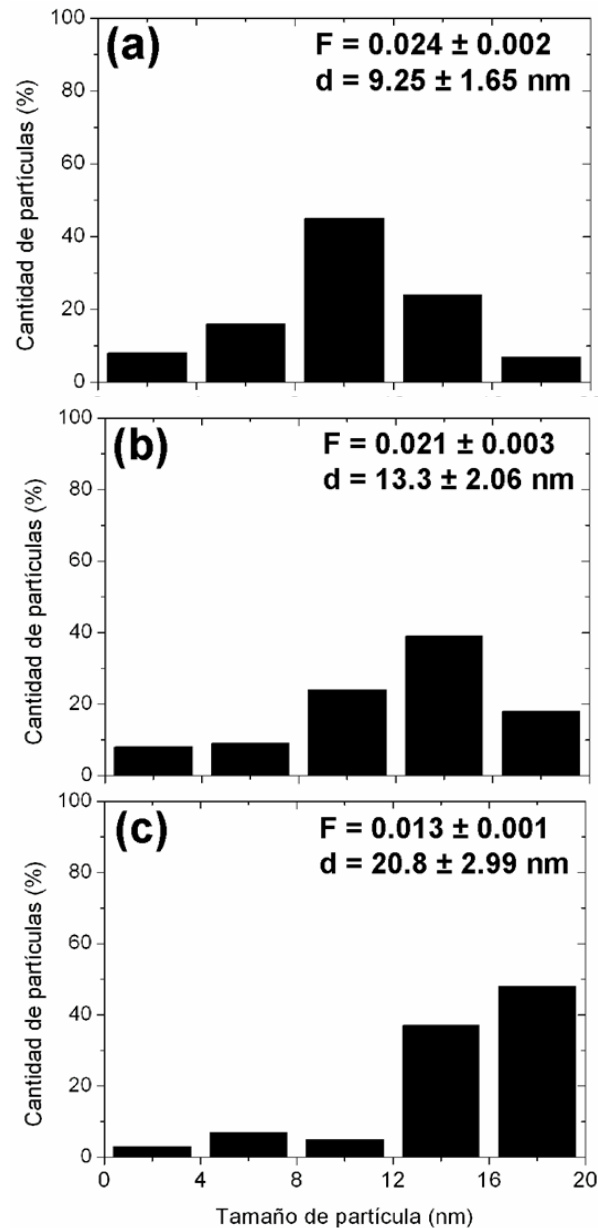
**Tabla X.** Características de los precipitados formados para la aleación CAM03 (3.80 % Mg).

| Tiempo de envejecido | Precipitados                                   | Fracción volumétrica |
|----------------------|--|----------------------|
| 4 h                  | $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $0.07 \pm 0.001$     |
| 40 h                 | $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $0.17 \pm 0.02$      |
| 100 h                | $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $0.11 \pm 0.012$     |



**Figura 53.** Micrografías obtenidas mediante MET campo claro (a,b,c) y campo oscuro (d) en las cuales se observa la forma y distribución de los precipitados para la aleación CAM03 para tiempos de envejecido de: (a) 4 h, (b) 40 h (pico de microdureza) y (c,d) 100 h (sobreenvejecido).

Como puede observarse en la imagen de campo oscuro mostrada en la **Figura 53d**, para un tiempo de 100 h existen amplias zonas difractando en la matriz de Al, al igual que en el estado de colada. Para esta aleación están presentes pocas nanopartículas de Q, como puede observar después del análisis cuantitativo de partículas, lo cual se muestra en las **Figuras 54a-c**. Además continúa existiendo una superestructura para la fase Q



**Figura 54.** Distribución de tamaño de nanopartículas para la aleación CAM03 envejecida: (a) 4 h, (b) 40h (pico de microdureza) y (c) 100h (sobreenvejecido).

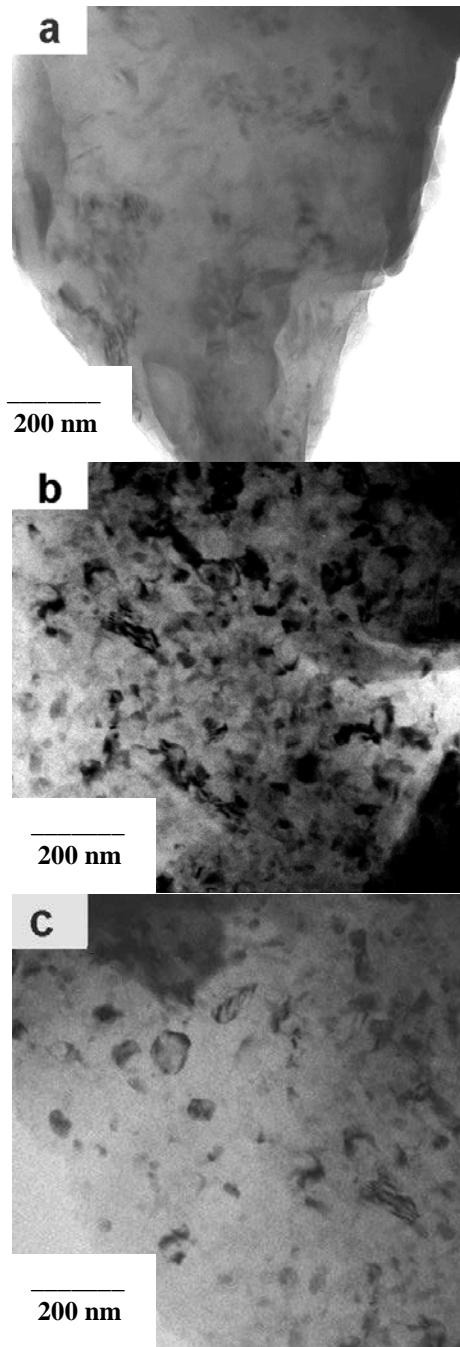


Para esta aleación el aumento de la microdureza se puede relacionar con la mayor fracción volumétrica de segundas fases y debido a la superestructura presente. Como se mencionó con anterioridad las superestructuras provocan importantes aumentos de la microdureza. La menor fracción volumétrica de partículas puede indicar que se disuelven en la matriz, pasando a formar parte de fases de mayor tamaño. La disminución de la microdureza podría estar originada por la disminución de la fracción volumétrica de la fase Q debido a los procesos de recristalización.

#### III.3.1.5.3. Aleación con 6.78 % de Mg.

En la **Figura 55a-c** se observa la evolución de la microestructura para la aleación con 6.78 % Mg. Al igual que para la aleación CAM03 la microestructura obtenida después de realizar el envejecido es diferente a la observada en el estado de colada (ver **Figura 20c**), pues para un tiempo de 2 h se observan dominios difractando de manera diferente a la matriz (ver **Figura 55a**) similares a los presentes en el estado de colada en forma de superestructura. El análisis mediante EDS de esta segunda fase mostró que corresponden a la fase Q. Cuando se analizó el pico de microdureza, correspondiente a un tiempo de 10 h (**Figura 55b**), se pudo observar que la fase Q se encuentra formando partículas, las cuales aumentan de tamaño después de 60 h, como se observa en la **Figura 55c**, lo cual coincide con el sobre-envejecido de las muestras. El mecanismo de precipitación que se propone también consiste en el crecimiento de la fase Q, no observándose partículas con composiciones químicas diferentes a la del  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ . En la **Tabla XI** se muestran las características de distribución de las fases. Su forma irregular para tiempos cortos, formando dominios, no permitió la medición de tamaño de partícula. Se puede observar que para las aleaciones analizadas mediante MET, se cumplen las predicciones hechas en la **Tabla VIII** en cuanto al tipo de precipitado que debería formarse de acuerdo a la composición de la solución sólida sobresaturada. Después de comparar la cantidad de esta fase con la existente en la aleación CAM03 se puede concluir que la mayor fracción volumétrica en la aleación CAM06 es la causa de que la microdureza sea mayor. El mayor contenido de elementos de aleación en la SSS hace posible que el aumento del tiempo de envejecido favorezca el crecimiento de la fase Q debido al fenómeno de crecimiento de

Ostwald, el cual se combina con la recristalización. Al parecer esta fase crece a expensas de las partículas pequeñas.

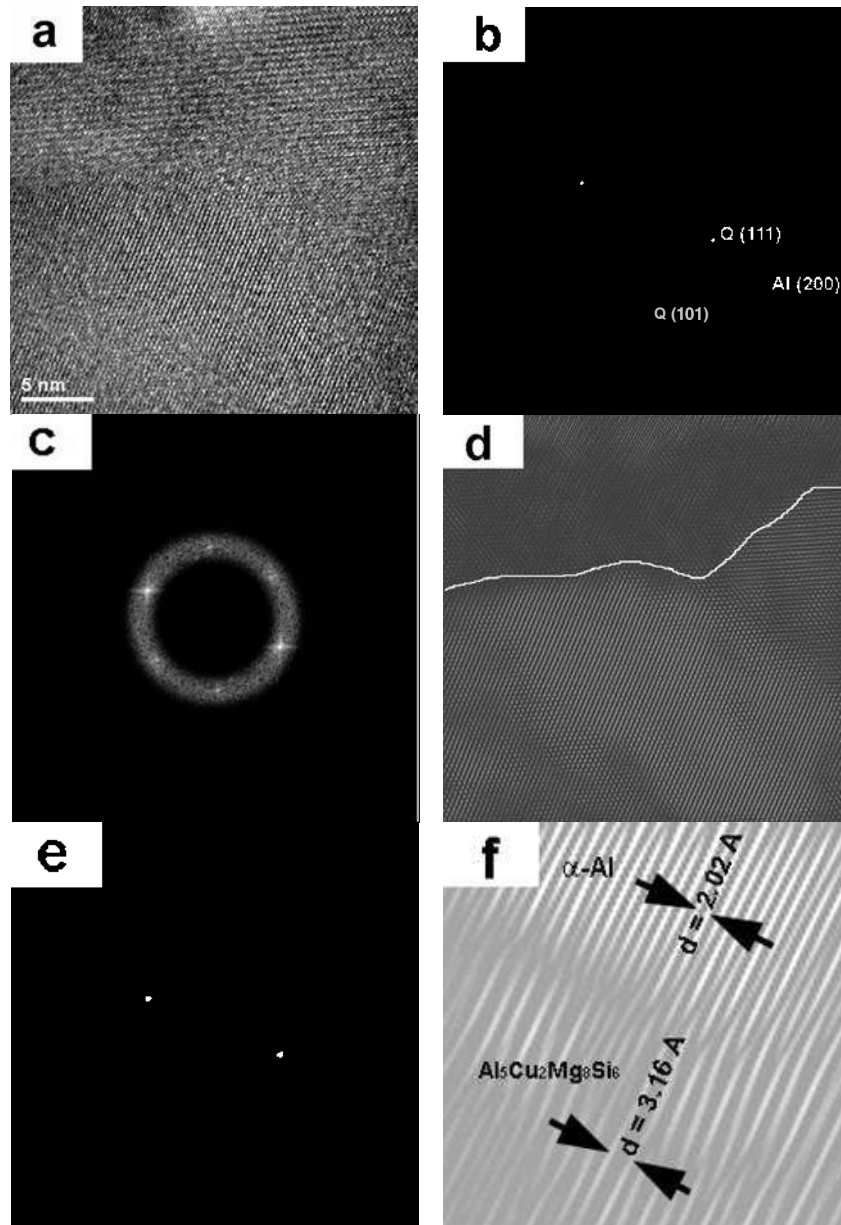


**Figura 55.** Micrografías obtenidas mediante MET en las cuales se observa la forma y distribución de los precipitados de  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  para tiempos de envejecido de: (a) 2h, (b) 10 h (pico de microdureza) y (c) 60h (sobreenvejecido).

**Tabla XI.** Características de los precipitados formados para la aleación con 6.78 % Mg.

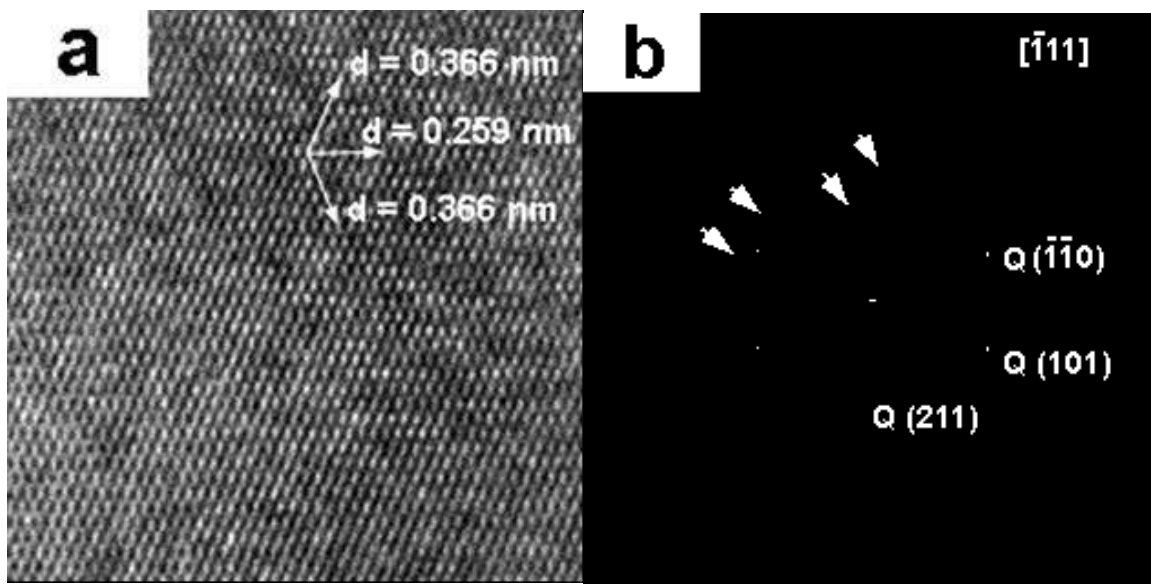
| Tiempo de envejecido | Precipitados                                   | Fracción volumétrica |
|----------------------|--|----------------------|
| 2h                   | $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $0.09 \pm 0.01$      |
| 10h                  | $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $0.32 \pm 0.03$      |
| 60h                  | $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $0.17 \pm 0.03$      |

En este caso el aumento de tamaño de las partículas es la causa de la disminución de la microdureza. Como pudo analizarse en las **Ecuaciones 7, 8 y 9** el tamaño de partícula es inversamente proporcional a la microdureza cuando el mecanismo de reforzamiento es el de Orowan. Generalmente tiempos de envejecido largos provocan que los precipitados sean más grandes y tengan asociados campos de deformación mayores. En la **Figura 56a** se observa el tipo de interfase presente entre la fase Q y la matriz de  $\alpha\text{-Al}$  para un tiempo de envejecido de 60 h. La FFT mostrada en la **Figura 56b** muestra las frecuencias correspondientes a las partículas y a la matriz, mientras que en la **Figura 56c** se presenta una imagen filtrada correspondiente al plano (111), con una distancia interplanar de  $3.16 \text{ \AA}$ , ayudando a diferenciar las partículas de  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ . Se pudo observar que incluso para este tiempo de envejecido existen planos coincidentes entre las partículas y la matriz. El análisis de la nanoestructura para la aleación CAM06 mediante HRTEM mostró la presencia de muy pocas nanopartículas de la fase Q, en cantidades similares a las observadas para la aleación CAM03. De igual manera los análisis mediante EDS comprobaron que la composición química corresponde a la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , en concordancia con lo observado mediante DRX.



**Figura 56.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM para las cintas envejecidas durante 60h, donde se pueden apreciar dominios correspondientes a la fase Q en la matriz de  $\alpha$ -aluminio, (b)FFT donde se muestran las principales frecuencias de los planos de la matriz y la fase Q, (c) Frecuencias correspondientes al  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  utilizadas para el filtrado de imagen, (d) Imagen filtrada donde se muestra una partícula de  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , (e) Frecuencias correspondientes al  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  utilizadas para observar la interfase y (f) Imagen filtrada ampliada donde se observa la relación de coherencia matriz-precipitado.

La existencia de una superestructura para la fase Q para esta aleación se pudo comprobar incluso para un tiempo de 60 h, como se observa en la **Figura 57a,b**. Los puntos señalados con flechas han sido reportados como parte del precipitado formado por una superred [94, 95]. Al igual que para la aleación CAM03 la presencia de la fase Q formando una superestructura parece ser la causa del aumento de la microdureza de manera notable, además del hecho de que la fase Q es hexagonal, a diferencia de la  $\theta$ , que es tetragonal, por lo que la fase Q pudiera provocar mayor reforzamiento debido a la mayor cantidad de interfaces incoherentes. La mayor fracción volumétrica de la fase Q para la aleación CAM06 comparada con la CAM03 parece ser la causa de su mayor microdureza.

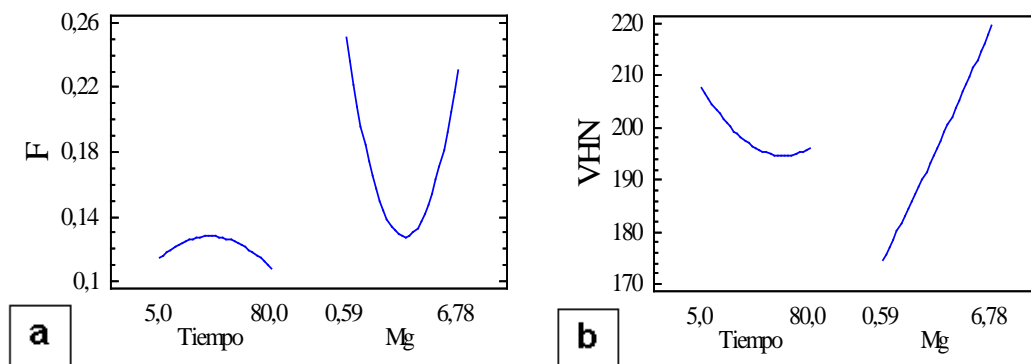


**Figura 57.** Imagen obtenida mediante HRTEM donde se observa la superestructura para la aleación con 6.78 % de Mg envejecida durante 60 h. (b) FFT donde se muestran las frecuencias correspondientes a la fase Q y señaladas con flechas las que aparecen formando la superestructura.

#### III.3.1.5.4. Efecto de las variables experimentales sobre los precipitados.

Con el fin de analizar la influencia del tiempo y el contenido de Mg sobre la fracción volumétrica de precipitados se utilizó diseño experimental multifactorial. En la **Figura 58 a,b** se aprecia el efecto que tienen el tiempo y el contenido de Mg sobre la fracción volumétrica de precipitados y sobre la microdureza. Comparando los gráficos de los incisos **a** y **b** de la **Figura 58** se puede observar que para contenidos de Mg de 3.80 % el contenido

de precipitados es mínimo, mientras que valores de 0.59 y 6.78 % provocan que la fracción volumétrica sea máxima. Estos resultados coinciden con lo observado utilizando MET, pues para las aleaciones en las que está presente la fase Q un aumento en la fracción volumétrica provoca que aumente la microdureza. La fracción volumétrica de precipitados es mayor para la aleación con 0.59 % de Mg que para la aleación con 3.80 % de Mg. No obstante la microdureza es mayor para la aleación con 3.80 % de Mg. Esto muestra que debido a las diferencias entre los precipitados formados no es posible relacionar la fracción volumétrica con la microdureza, ya que la fase Q provoca un reforzamiento mayor, lo cual fue explicado con anterioridad. En cuanto a la relación entre tiempo y fracción volumétrica se observa un pico para tiempos intermedios, lo cual se podría explicar debido al proceso de recristalización [79, 80, 81], ya que los precipitados no crecen constantemente por el proceso de Ostwald, sino que hay una competencia entre estos dos procesos. La relación de la fracción volumétrica con la microdureza también es gobernada por la competencia de los procesos de Ostwald y recristalización, además de las diferentes fases formadas en cada aleación.



**Figura 58.** Efecto del tiempo y el contenido de Mg sobre las variables de salida: (a) fracción volumétrica de precipitados y (b) microdureza.

### III.3.2. Aleaciones producidas por fundición convencional de lingotes.

#### III.3.2.1. Efecto de la temperatura.

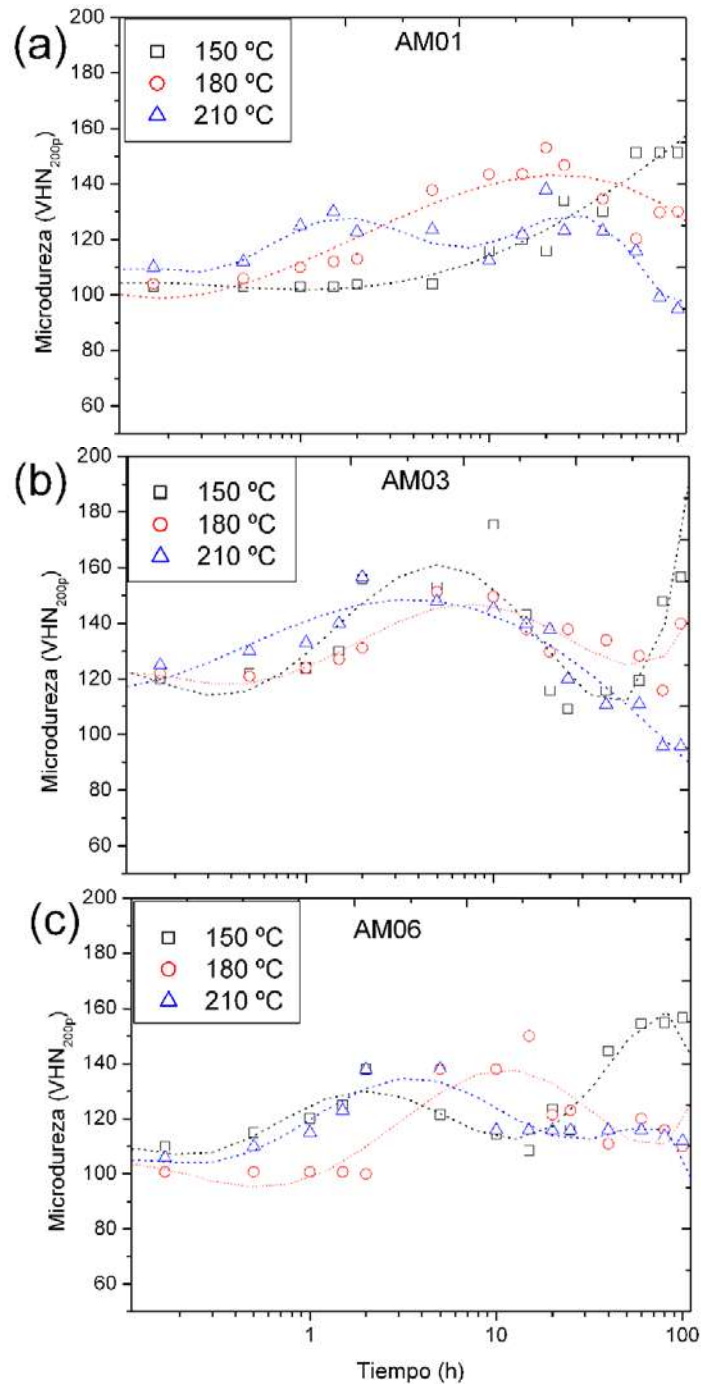
Las curvas en las cuales se relacionan la microdureza con la temperatura y el tiempo de envejecido para las aleaciones obtenidas de manera convencional se observan en la **Figura 59a-c**. Para las aleaciones con 0.59 % de Mg (AM01) se observa que a una temperatura de

envejecido de 150 °C el pico de microdureza se obtiene para un tiempo de envejecido de 60 h y su intensidad es de 150 VHN. Al aumentar la temperatura de envejecido hasta 180 °C el máximo valor de la microdureza disminuye de manera no significativa, pero su ubicación se desplaza hasta un tiempo de 15 h, mucho menor que para 150 °C. La obtención del pico a un tiempo menor se debe a que la mayor temperatura de envejecido utilizada acelera la velocidad del proceso de precipitación, lo cual corresponde con lo observado para otras aleaciones de aluminio [111, 112, 113, 114, 115]. Cuando la temperatura de envejecido se elevó a 210 °C aparecen dos picos de microdureza para tiempos de 2 y 20 h, pero menos intensos que los obtenidos a 150 y 180 °C pues solo alcanza 125 VHN, los cuales sugieren que las aleaciones están sobre-envejecidas. La temperatura de envejecido óptima para alcanzar valores de microdureza altos en el mínimo tiempo posible es de 180 °C.

La aleación con 3.80 % de Mg (AM03) presenta el mismo comportamiento para las tres temperaturas de envejecido utilizadas, obteniéndose picos de microdureza muy similares en magnitud y ubicación, lo cual se puede observar en la **Figura 59b**. Los picos de microdureza para 150 y 180 °C aparecen para un tiempo aproximado de 5 h, alcanzando un valor de 160 VHN para 150 °C y 150 VHN para 180 °C. Para el caso de una temperatura de 210 °C el pico aparece para un tiempo menor (2 h) y su intensidad también es de aproximadamente 150 VHN. Para temperaturas de 150 y 180 °C existen segundos picos a partir de un tiempo aproximado de 60 h, lo cual podría deberse a que comienza a actuar un mecanismo de reforzamiento diferente al que se tiene para los picos que aparecen a tiempos más cortos. Este tipo de gráfico es característico de las aleaciones de aluminio.

En la **Figura 59c** se puede observar que para las aleaciones con 6.78 % de Mg (AM06) el pico de microdureza se recorre a tiempos menores y disminuye su intensidad a medida que aumenta la temperatura. Para 150 °C aparecen dos picos de microdureza, el primero de 135 VHN para un tiempo de aproximadamente 2 h, mientras que a 60 h aparece un pico de 160 VHN. Anteriormente ya se mencionaron las causas de la aparición de estos segundos picos. Para 180 °C el pico de microdureza se obtiene para un tiempo de envejecido de cerca de 10 horas y su intensidad bajó hasta 140 VHN, mientras que para una temperatura de

envejecido de 210 °C el pico de microdureza se desplaza hacia 3 h y su intensidad está por debajo de los 140 VHN.



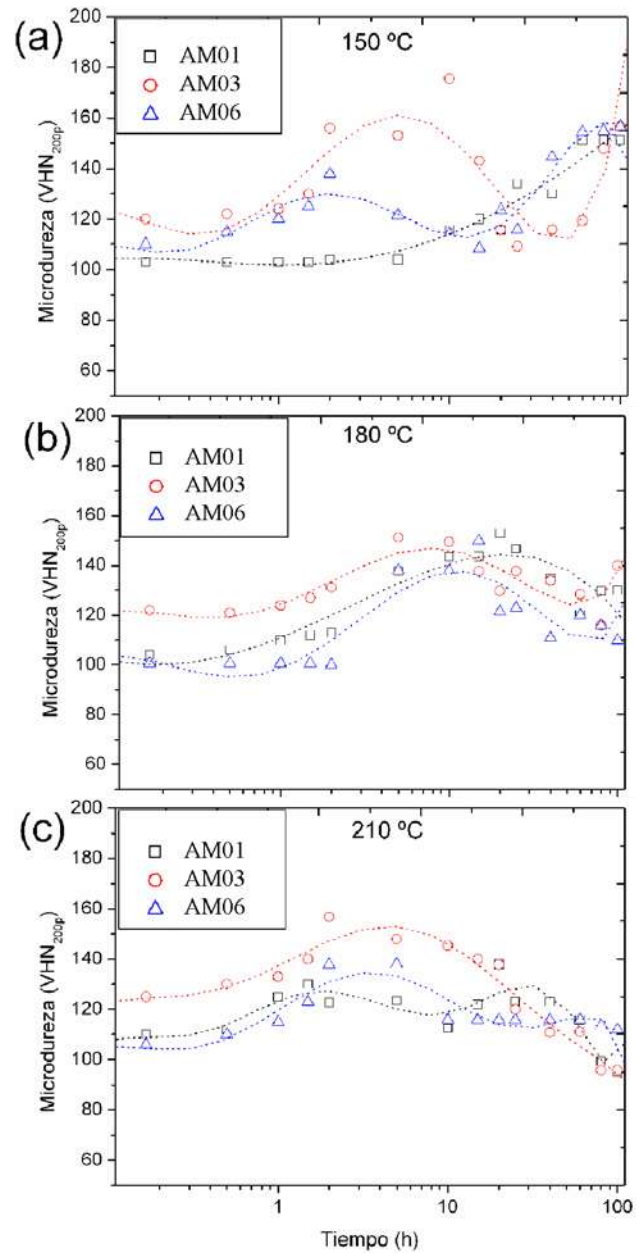
**Figura 59.** Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas de manera convencional como función de la temperatura y el tiempo de envejecido, para contenidos de Mg de: (a) 0.59 %, (b) 3.80 % y (c) 6.78 %.



### III.3.2.2. Efecto del contenido de Mg.

En la **Figura 60a-c** se observa la influencia del contenido de Mg sobre la microdureza para diferentes temperaturas y tiempos de envejecido para los lingotes obtenidos por fundición convencional. Para las aleaciones envejecidas a 150 °C se puede observar claramente que los picos máximos alcanzan aproximadamente una intensidad de 160 VHN para las tres aleaciones, pero su posición cambia de manera notable, pues es superior a las 50 h para las aleaciones AM01 y AM06, mientras que para la aleación AM03 está en cerca de 4 h. Además para la aleación AM06 aparece un primer pico con microdureza cercana a los 130 VHN para un tiempo cercano a 2 h. Estos resultados muestran que para un envejecido a 150 °C el aumento en el contenido de Mg en la aleación provoca que la respuesta al envejecido sea en tiempos más cortos. Para esta temperatura de envejecido la aleación AM03 presenta la respuesta al envejecido más eficaz pues el máximo aparece en un tiempo más corto. La presencia de segundos picos para las aleaciones AM03 y AM06 son comportamientos recurrentes en aleaciones de aluminio, y se generalmente se deben a la aparición de precipitados semicoherentes.

Para una temperatura de envejecido de 180 °C el comportamiento es similar para las tres aleaciones experimentales, como se observa en la **Figura 60b**, pues la microdureza comienza a aumentar desde tiempos de cerca de 1 h hasta alcanzar un máximo para posteriormente disminuir. Para la aleación con 0.59 % de Mg el pico se obtiene para cerca de 20 h, mientras que para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg el pico de microdureza aparece para tiempos muy similares cercanos a 10 h, aunque el tiempo para la aleación AM03 es ligeramente menor, lo cual muestra que esta aleación es más sensible al tratamiento térmico utilizado. Las intensidades de los picos para las aleaciones AM01 y AM03 no presentan diferencias significativas, aunque para el caso de la aleación AM03 es ligeramente mayor (144 VHN) que para la aleación AM01 (141 VHN). La intensidad del pico para la aleación AM06 es de 135 VHN.



**Figura 60.** Comportamiento de la microdureza para las aleaciones obtenidas por fundición convencional dependiendo del contenido de Mg para temperaturas de envejecido de 150, 180 y 210 °C y contenidos de Mg de: 0.59 % (AM01), 3.80 % (AM03) y 6.78 % (AM06).

Cuando el envejecido se hace a una temperatura de 210 °C para las aleaciones con 0.59 y 3.80 % de Mg se obtienen dos pequeños picos de microdureza (ver **Figura 60c**). Para la aleación AM01 el primer pico aparece para 1 h y es de solo 125 VHN, mientras que el

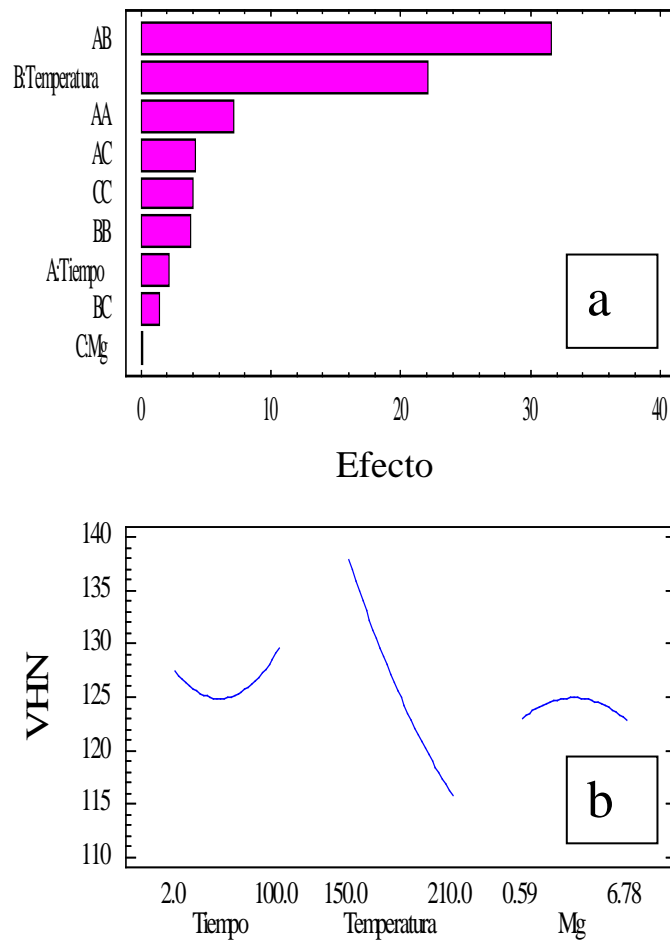
segundo también de 125 VHN aparece a las 30 h. Para la aleación con 6.78 % Mg el primer pico aparece a las 3 h y tiene una intensidad de 130 VHN, mientras que el segundo pico es de solo 115 VHN y aparece para un tiempo de 60 h. Para la aleación con 3.80 % de Mg se obtiene un solo pico para un tiempo de 4 h, pero de microdureza significativamente mayor (145 VHN) que los obtenidos para las aleaciones con 0.59 y 6.78 %Mg. Los resultados obtenidos para 210 °C muestran que para el envejecido a 210 °C el aumento en el contenido de Mg acelera la respuesta al envejecido.

### III.3.2.3. Análisis estadístico de la precipitación.

La dependencia de la microdureza de los factores experimentales se puede relacionar mediante la ecuación de regresión siguiente:

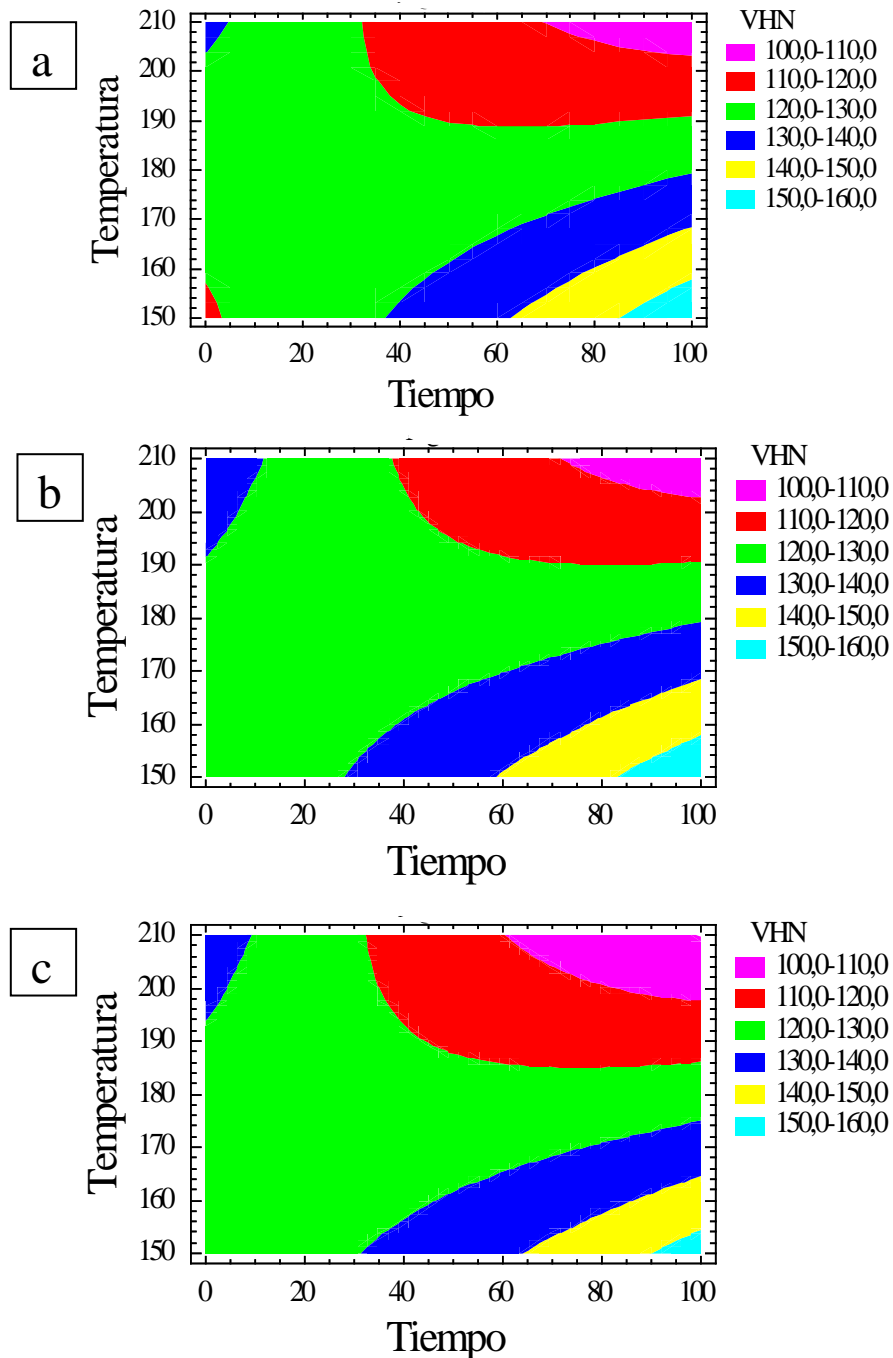
$$\begin{aligned}
 VHN = & 153.472 + 1.85146 * t - 0.55299 * T + 3.58047 * Mg + 0.00149409 * t^2 \\
 & - 0.0107256 * t * T - 0.0138472 * t * Mg + 0.00211111 * T^2 \\
 & - 0.00753904 * T * Mg - 0.20879 * Mg^2
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 20}$$

Tomando en cuenta los resultados obtenidos mediante el diseño experimental utilizado, se pudo encontrar la importancia de cada uno de los coeficientes de correlación de la ecuación de regresión obtenida, como se aprecia en la **Figura 61a**, observándose que el factor de correlación más importante es la combinación tiempo-temperatura, seguido de la temperatura. El contenido de Mg presentó poca influencia sobre la microdureza, lo cual se analizará más adelante mediante la observación de la microestructura. Al analizar la **Figura 61b** y tomando en cuenta los factores experimentales por separado, se puede observar que los cambios más bruscos sobre la microdureza son producidos por la temperatura, mientras que los cambios en el tiempo y la cantidad de Mg no provocan variaciones importantes en la microdureza, corroborando lo observado en la **Figura 61a**. No obstante las mayores microdurezas se observan para contenidos de Mg intermedios.



**Figura 61.** Efecto de los coeficientes de correlación obtenidos (a) y de las variables de entrada utilizadas (b) sobre la variable de salida (Microdureza Vickers) para las aleaciones obtenidas por fundición convencional.

En la **Figura 62a-c** se muestran los gráficos de superficie obtenidos mediante análisis estadístico en el cual se relacionan la temperatura y el tiempo para los diferentes contenidos de Mg, para los lingotes obtenidos por fundición convencional.

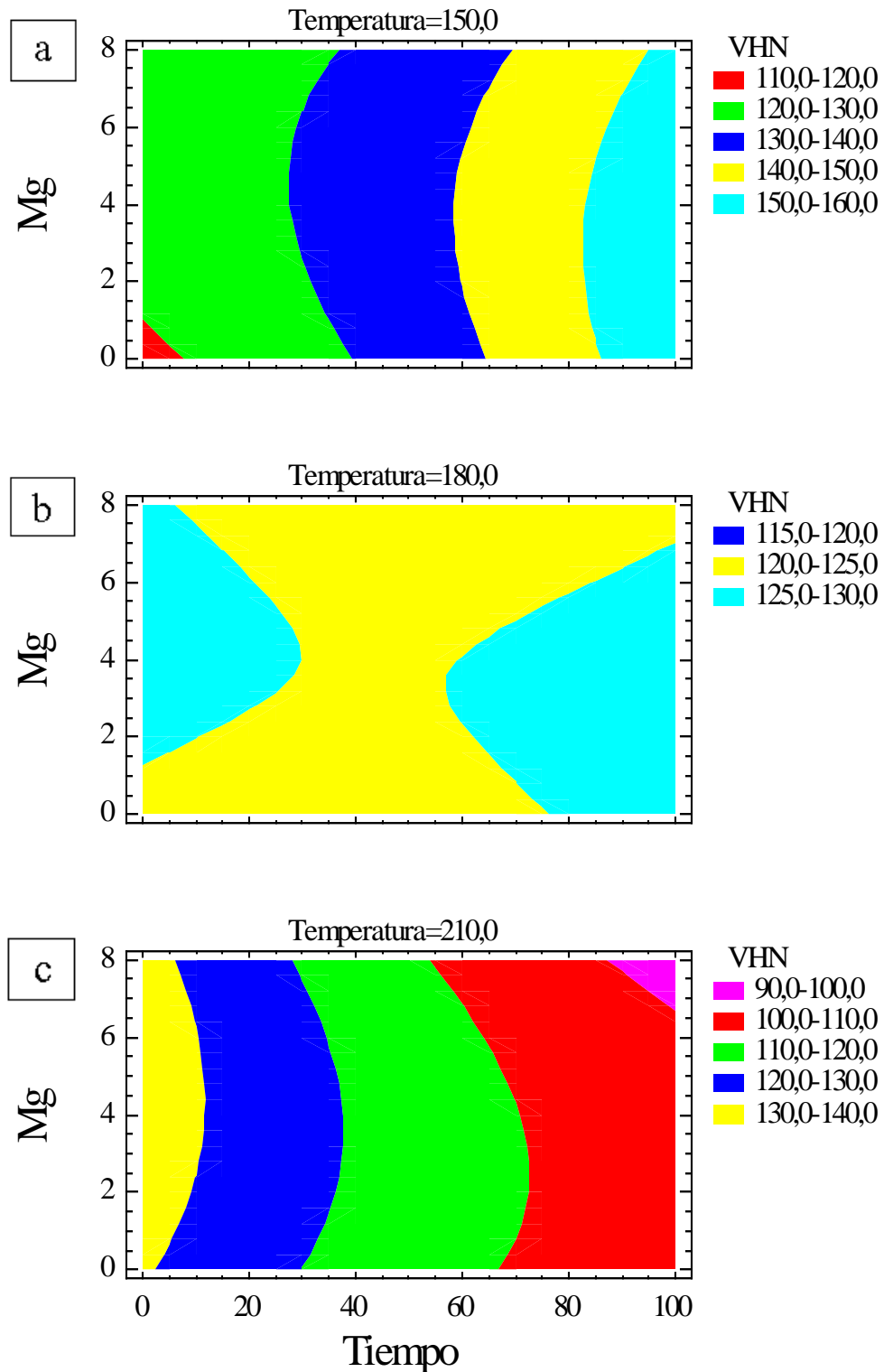


**Figura 62.** Influencia del tiempo y la temperatura de envejecido sobre la microdureza para las aleaciones con contenidos de Mg de: a) 0.59 %, b) 3.80 % y c) 6.78 %.

Para el caso de la aleación con 0.59 % de Mg (ver **Figura 62a**) es visible que a temperaturas bajas (menos de 160 °C) y tiempos largos (mayores a 80 h) se favorecen las

mayores microdurezas (señalado por los colores amarillo y azul claro, denotando microdurezas entre 140 y 160 VHN), mientras que los menores valores de microdureza se obtienen también para tiempos largos y temperaturas altas (mayores a 200 °C, de color rosa y rojo, 100-115 VHN), lo cual se explica por el sobrevejecido de las muestras. Este comportamiento es similar al observado para el caso de las cintas. Para las aleaciones con 3.80 y 6.78 %Mg el comportamiento es similar al obtenido para las aleaciones con 0.59 % Mg, mostrando que el aumento en el contenido de Mg no origina cambios significativos.

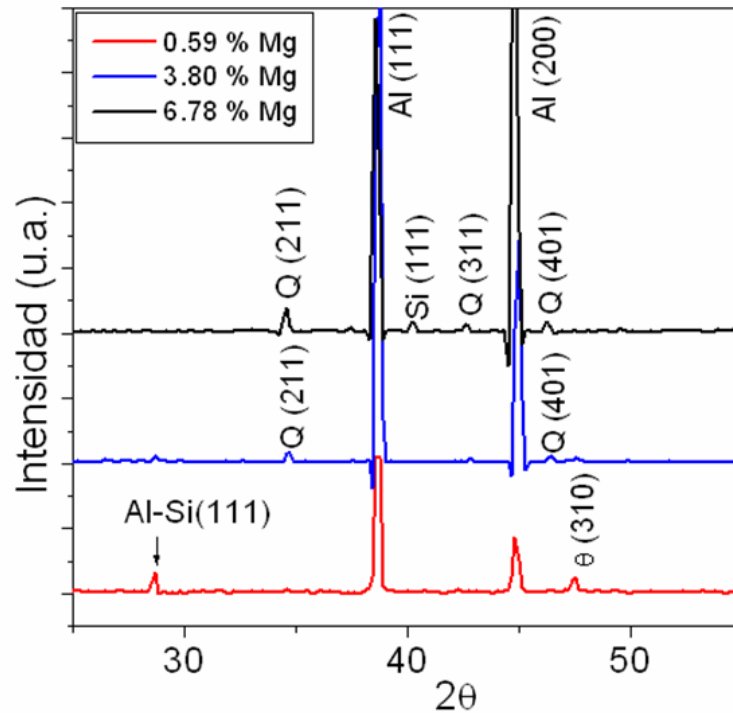
El análisis de la microdureza para las diferentes temperaturas se muestra en la **Figura 63a-c**. Puede observarse que para 150 y 210 °C las máximas microdurezas (mayores a 130 VHN) se obtuvieron para tiempos largos (mayores a 70 h), sin influir significativamente el contenido de Mg, mientras que los mínimos fueron obtenidos para tiempos cortos. Para las probetas solubilizadas a 180 °C se observa que la ecuación de regresión genera un rango de microdurezas muy pequeño, por lo cual para esta temperatura el análisis de rangos es menos certero.



**Figura 63.** Influencia del contenido de Mg y del tiempo de envejecido sobre la microdureza para las aleaciones obtenidas por fundición convencional envejecidas a: (a) 150 °C, (b) 180 °C y (c) 210 °C.

#### III.3.2.4. Análisis mediante DRX de las fases formadas durante el proceso de precipitación.

En la **Figura 64** se observan los patrones de difracción obtenidos para las condiciones de pico de microdureza para las aleaciones solidificadas de forma convencional. Como puede observarse los picos corresponden a las mismas fases que no se disolvieron después de realizar el tratamiento térmico de solución. La medición del ancho de los picos con el objetivo de identificar la presencia de precipitados no arrojó diferencias significativas respecto al estado de colada. Por tal motivo se puede confirmar que utilizando DRX no se encontraron precipitados que tengan una composición química diferente a las correspondientes a estos picos. El análisis mediante MET permitirá confirmar si esta afirmación es válida en general.



**Figura 64.** Patrones de difracción tomados en los picos de microdureza para los lingotes obtenidos por fundición convencional. Se observan picos de  $\theta$  y del eutéctico Al-Si para la aleación con 0.59 % de Mg; y de Q y Si para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg.

#### III.3.2.5. Análisis mediante MET del proceso de precipitación.

Para las aleaciones envejecidas a 180 °C también se analizó la evolución de la microestructura mediante MET. En la **Tabla XII** se observan las condiciones de envejecido utilizadas para analizar los precipitados formados.



**Tabla XII.** Condiciones experimentales seleccionadas para analizar mediante MET la precipitación en los lingotes obtenidos por fundición convencional.

| Aleación | Punto 1 | Punto 2 (pico) | Punto 3 (sobreenvejecido) |
|----------|---------|----------------|---------------------------|
| AM01     | 2 h     | 20 h           | 80 h                      |
| AM03     | 2 h     | 5 h            | 40 h                      |
| AM06     | 2 h     | 10 h           | 80 h                      |

Analizando la **Tabla XIII** y tomando en cuenta las relaciones Cu:Mg y Mg:Si se puede predecir que para la aleación con 0.59 % de Mg los precipitados que se forman son los de  $\text{CuAl}_2$ . Por su parte para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg los precipitados deben ser principalmente de la fase Q debido a la existencia de alto contenido de elementos de aleación. No obstante también pudieran precipitar  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ó  $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . La existencia de precipitados diferentes podría explicar por qué se presentan picos de microdureza a tiempos menores comparado con la aleación donde se forma mayoritariamente el  $\text{CuAl}_2$ .

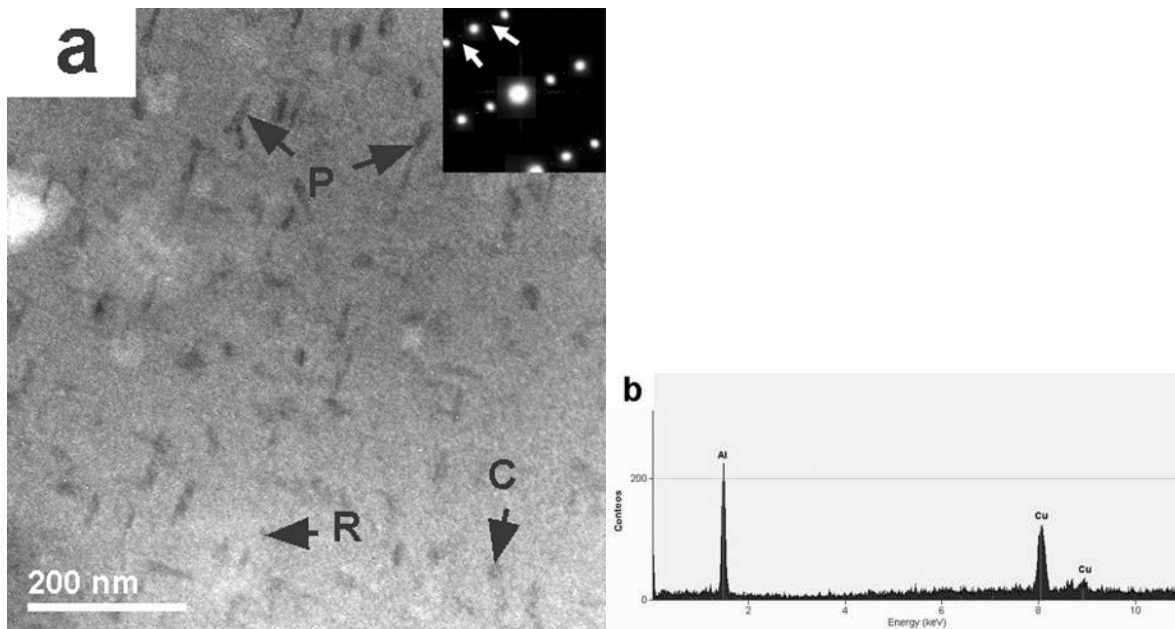
**Tabla XIII.** Composición química de las soluciones sólidas y relaciones Cu:Mg y Mg:Si para las aleaciones experimentales obtenidas por fundición convencional. Se muestran los posibles precipitados formados.

| Aleación | Si   | Cu   | Mg   | Relación Cu:Mg | Relación Mg:Si | Precipitados favorecidos   |
|----------|------|------|------|----------------|----------------|--|
| AM01     | 0.50 | 1.16 | 0.22 | 5.27           | 0.44           | $\text{CuAl}_2 > \text{Mg}_2\text{Si}$   |
| AM03     | 0.44 | 0.34 | 0.30 | 1.13           | 0.68           | $\text{CuAl}_2 < \text{Mg}_2\text{Si}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ó $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ |
| AM06     | 0.66 | 0.54 | 1.67 | 0.32           | 2.53           | $\text{CuAl}_2 < \text{Mg}_2\text{Si}$ , $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ó $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ |

#### III.3.2.5.1. Aleación con 0.59 % de Mg.

En la **Figura 65a-b** se puede observar la estructura formada debido al tratamiento de envejecido a 180 °C para la aleación con 0.59 % Mg y un tiempo de 5 h. Se observa una distribución uniforme de precipitados en forma de barra, señalados con una **P**. La sección

transversal de estos precipitados puede ser circular (**C**) o rectangular (**R**), como se señala con las flechas, lo cual ya se ha reportado por varios autores [59, 64]. A esta figura se le anexa el patrón de difracción de electrones, el cual presenta pequeños puntos intercalados entre los puntos del Al, los cuales son característicos de precipitados, lo cual confirma lo analizado en la imagen. Para lograr observar más nítidamente estos puntos intercalados el tiempo de envejecido debe ser mucho, reportándose que en algunas ocasiones su observación nítida solo ocurre después de un tiempo de 500 h a 200 °C [63].

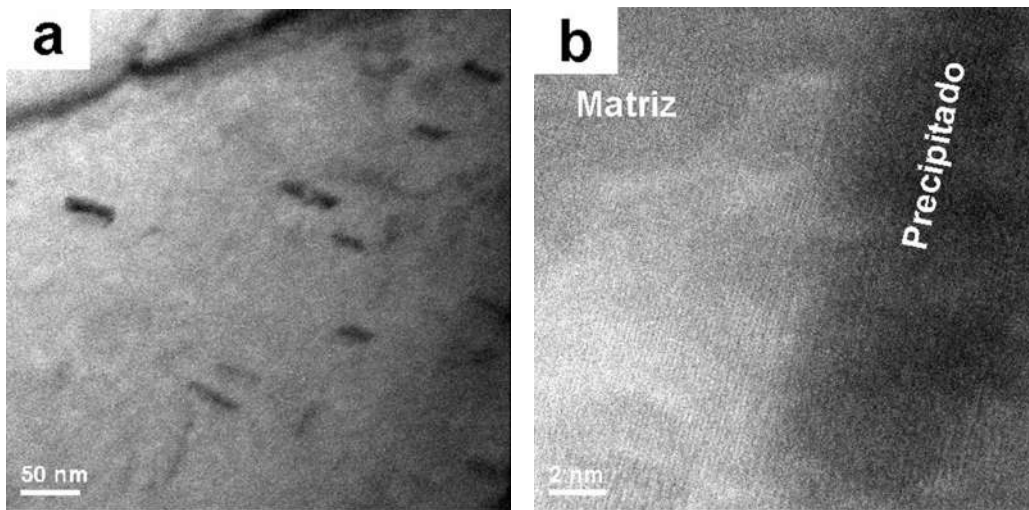


**Figura 65.** (a) Imagen obtenida mediante MET-campo claro y su patrón de difracción para la aleación AM01 envejecida durante 5 h a 180 °C, (b) EDS de los precipitados con composición cercana a  $\text{CuAl}_2$ .

El análisis mediante EDS mostrado en la **Figura 65b** demostró que la composición química de los precipitados es  $\text{CuAl}_2$ . De acuerdo a lo reportado [31, 64] estos precipitados pudieran corresponder a la fase  $\theta''$  debido a que el tiempo de envejecido es relativamente corto y la fracción volumétrica de los precipitados alcanza valores altos, y el incremento de la dureza es significativo, pero mucho menor que para el pico de dureza. Generalmente la máxima microdureza se obtiene cuando los precipitados son una mezcla de las fases  $\theta'$  y  $\theta''$  [31]. Además los precipitados observados tienen una relación de aspecto pequeña, menor que la reportada para la fase  $\theta'$  [116]. Es de esperar que durante el proceso de precipitación

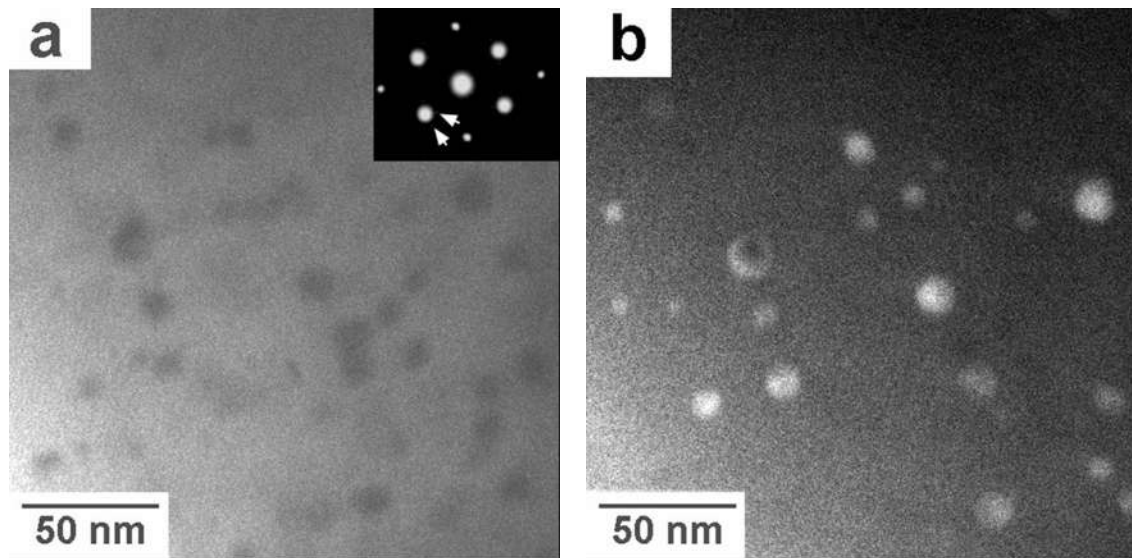
la relación de aspecto de los precipitados cambie, pues los precipitados de  $\theta'$  son más largos que los pertenecientes a  $\theta''$ . En la secuencia de precipitación reportada esta fase precipita a continuación de la formación de las GPZ [47, 48, 125, 126, 127, 128] y tiene celda unitaria tetragonal, la cual es una celda cúbica centrada en las caras (fcc) deformada. Existe controversia en cuanto a la forma  $\theta''$ , pues están reportados como barras [64] y como discos [31].

En la **Figura 66a** se observan estos precipitados a mayores aumentos, mientras que en la **Tabla XIV** se muestran algunas de sus características como son morfología y distribución. Como se muestra en la **Figura 66b** la interfase entre estos precipitados y la matriz es coherente, lo cual corresponde con el hecho de que ambos tienen celdas unitarias similares. Este tipo de interfase se origina cuando existen diferentes composiciones químicas y una ligera diferencia entre las distancias interplanares y guía a la presencia de esfuerzos por deformación coherente, los cuales influyen de manera muy limitada en el aumento del reforzamiento del material [31]. Esta es la razón por la cual el aumento observado en la dureza para este tiempo de envejecido haya sido tan bajo.



**Figura 66.** (a) Micrografía ampliada para la aleación AM01 envejecida para un tiempo de 5 h donde se observa de manera más detallada la morfología de los precipitados y (b) Imagen obtenida mediante HRTEM que muestra la coherencia matriz-precipitado.

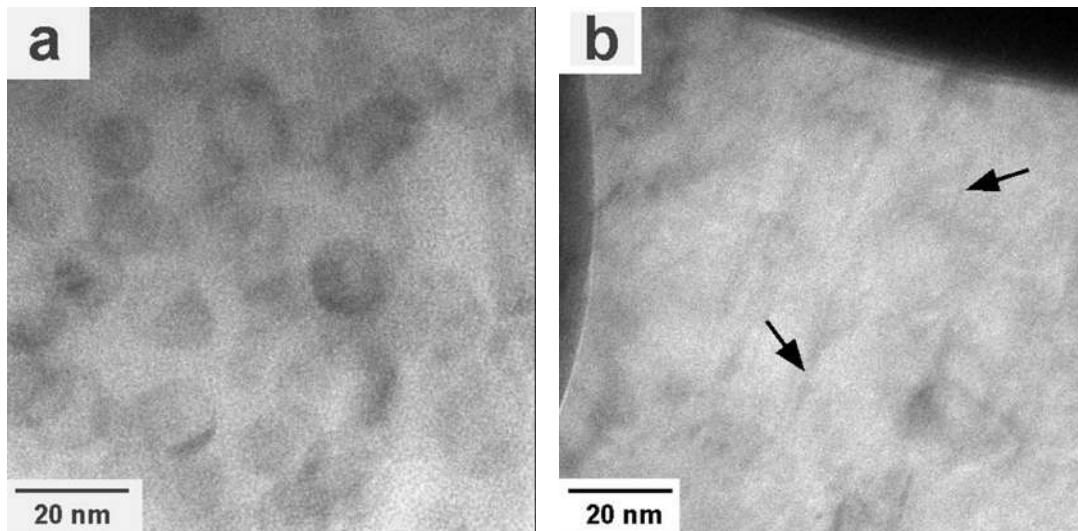
Para un tiempo de envejecido de 20 h, que corresponde al máximo de microdureza, aparecen precipitados circulares, como se puede observar en las **Figuras 67a** y **b**. El patrón de difracción indexado presenta pequeños puntos cercanos a los puntos correspondientes a la fase  $\alpha$ -Al señalando la existencia de los precipitados. El análisis mediante EDS mostró una composición cercana a la del  $\text{CuAl}_2$ . La distribución y tamaño de estos precipitados se muestra en la **Tabla XIV**. Como puede apreciarse las diferencias en tamaño, forma y fracción volumétrica respecto al tiempo de envejecido de 5 h motivaron que en este punto el aumento en la microdureza sea mayor.



**Figura 67.** Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro (a) y campo oscuro (b) que muestran la presencia de precipitados circulares para la aleación con 0.59 % de Mg envejecida durante 20 h (pico de envejecido).

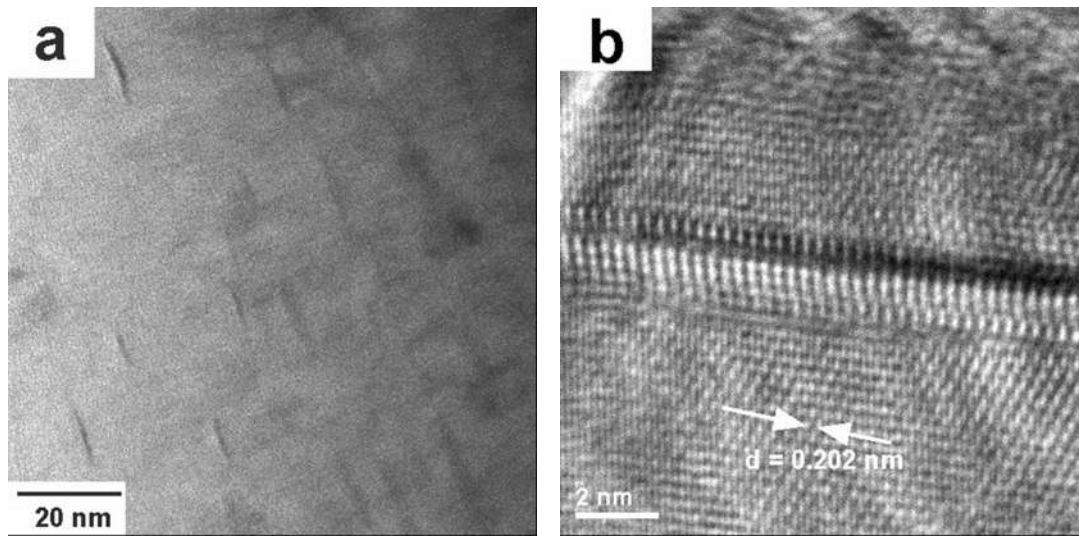
El análisis de la aleación envejecida bajo estas condiciones permitió comprobar que los precipitados presentes tienen forma de disco, como puede observarse en las **Figuras 68 a** y **b**, pues dependiendo del ángulo de inclinación se observan como círculos o como líneas. Después del análisis de la forma y tomando en cuenta su composición química estos precipitados podrían corresponder a la fase  $\theta'$ , la cual está reportada en forma de plaqueta [31, 64, 130] y precipita en el plano (001) de la matriz [47, 116]. Su nucleación ocurre principalmente en las dislocaciones. Precipitados de este tipo están reportados para las condiciones de máxima microdureza para aleaciones Al-Cu [31, 116, 130] y Al-Cu-Mg [58,

113]. La alta dureza que se obtiene con la formación de la fase  $\theta'$  es debida a que tiene celda unitaria tetragonal y es semicoherente con la matriz, pues tiene un plano coherente o semicoherente (001) y dos planos incoherentes (100) y (010) [31, 48, 129]. Esta característica origina que su reforzamiento sea el óptimo. Para condiciones de tamaño de partículas críticas el reforzamiento disminuye. Una interfase coherente crece a menor velocidad que una incoherente, por lo que el aumento del largo se origina por los planos incoherentes [31].



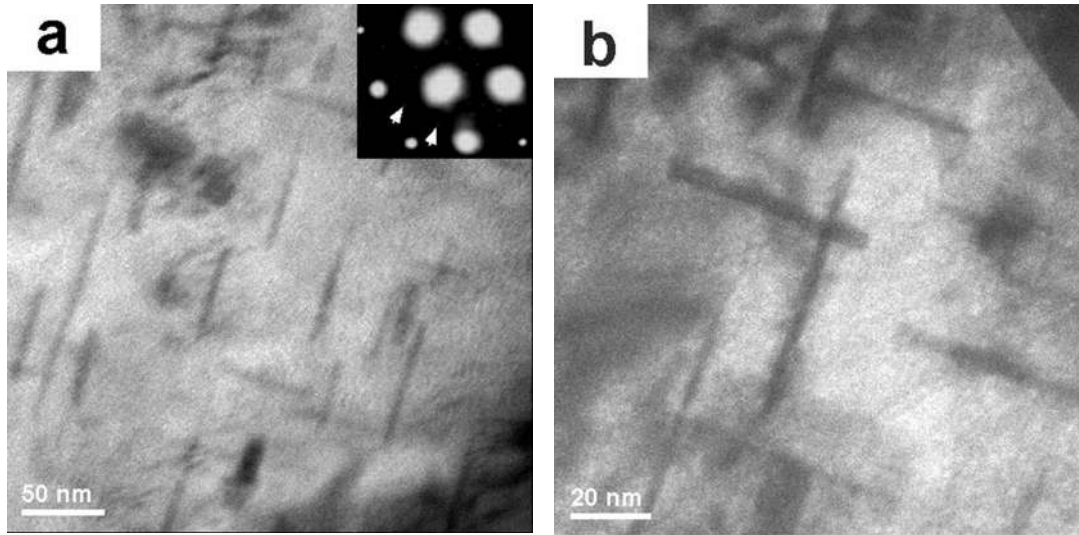
**Figura 68.** Micrográficas donde se observan los precipitados formados para la aleación AM01 envejecida durante 20 h donde se observa su diámetro (a) y su espesor (b).

Como se puede observar en la **Figura 69a** al inclinar la muestra estas líneas son más nítidamente observables. En la **Figura 69b** se muestra una imagen obtenida mediante HRTEM de los precipitados  $\theta'$  para un tiempo de envejecido de 20 h, donde se observa la interfase incoherente con la matriz. Este tipo de precipitado origina alta microdureza, pero el aumento de su tamaño provoca que el reforzamiento disminuya. El tipo de precipitado observado en la **Figura 69b** es similar al observado por Reich y col. [132] para la fase  $\Omega$  en aleaciones Al-Cu-Mg-Ag.



**Figura 69.** (a) Imagen obtenida mediante MET donde se observan los precipitados formados después de un tiempo de envejecido de 20 h (pico de microdureza) y (b) Imagen obtenida mediante HRTEM de los precipitados  $\theta'$  observados en el inciso anterior.

La microestructura para un tiempo de envejecido de 80 h, correspondiente a la condición de sobre-envejecido, es mostrada en la **Figura 70a,b**, en la cual se anexa el patrón de difracción que presenta pequeños puntos periódicos correspondientes a los precipitados. Como puede apreciarse la microestructura cambia respecto a la presente para los dos tiempos de envejecido anteriores, pues se observan precipitados en forma de discos más grandes y definidos formando una distribución uniforme. De igual forma parecen corresponder a  $\theta'$ . Para este tiempo disminuye de manera importante la microdureza del material, lo cual pudiera estar originado por el aumento del tamaño y de la relación de aspecto de las partículas. Este hecho se debe a que la interfase incoherente de los discos crece a mayor velocidad que la interfase coherente. Como se mencionó anteriormente la resistencia al paso de las dislocaciones disminuye cuando los precipitados se vuelven muy grandes o incoherentes. Bastow y Celotto [48] reportan que para aleaciones Al-Cu la fase  $\theta'$  puede estar presente incluso después de 10 días de envejecido a 190 °C, mientras que cuando la temperatura de envejecido es 130 °C solo aparece  $\theta''$ .



**Figura 70.** Micrografía obtenida mediante MET-campo claro donde se observan los precipitados formados después de un tiempo de envejecido de 80 h (sobreenvejecido).

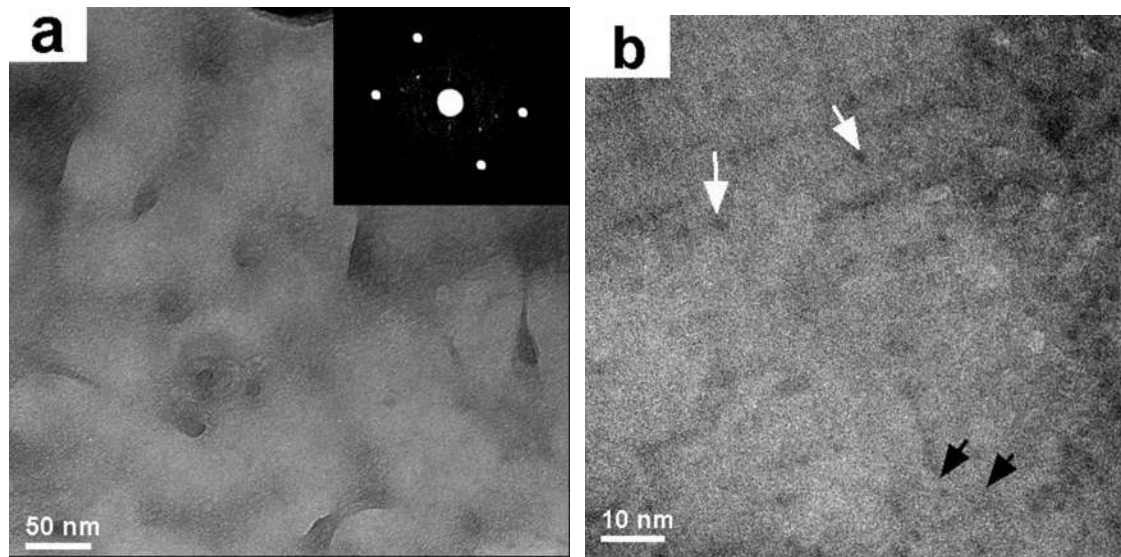
**Tabla XIV.** Características de los precipitados formados para la aleación AM01 envejecida a 180 °C.

| Tiempo | Precipitado                        | Relación de aspecto | Máxima longitud (nm) | Mínima longitud (nm) | Fracción volumétrica |
|--------|------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 5 h    | ( $\theta'$ )<br>CuAl <sub>2</sub> | 6.45±1.09           | 41.67±5.99           | 7.0±1.21             | 0.032                |
| 20 h   | ( $\theta'$ )<br>CuAl <sub>2</sub> | 8.09±0.81           | 25.1±6.11            | 3.10±0.99            | 0.035                |
| 80 h   | ( $\theta'$ )<br>CuAl <sub>2</sub> | 15.65±2.1           | 78.27±6.21           | 5.0±1.24             | 0.048                |

#### III.3.2.5.2. Aleación con 3.80 % de Mg.

La microestructura obtenida después del tratamiento térmico de envejecido de 2 h para la aleación AM03 se observa en la **Figura 71a,b**. Se aprecian pequeñas partículas y líneas (ver **Figura 71b**) que indican la precipitación, y pudieran representar el equivalente a la

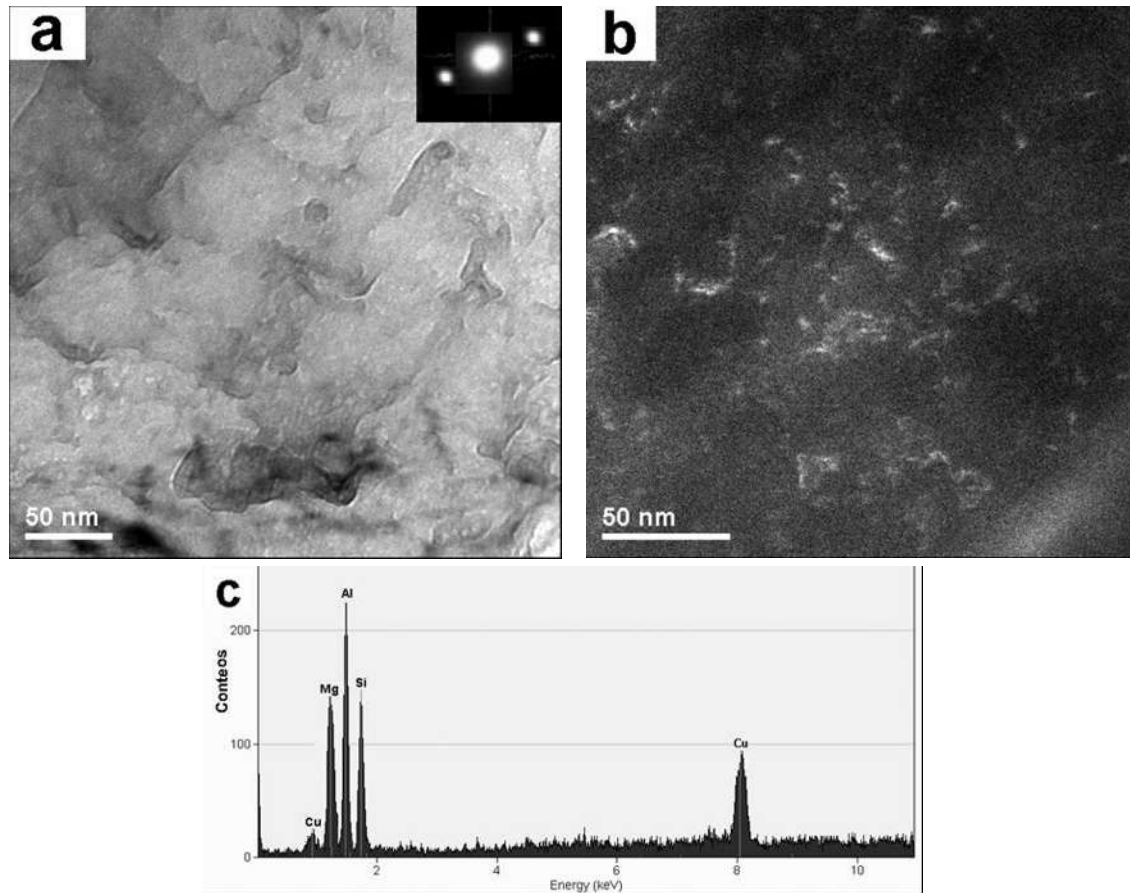
formación de las fases precursoras como pudieran ser GPZ. En la **Tabla XV** se presentan los resultados correspondientes a la distribución y tamaño de los precipitados para esta aleación.



**Figura 71.** *Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro que muestran la presencia de precipitación en la aleación con 3.80 % de Mg envejecida durante 2 h.*

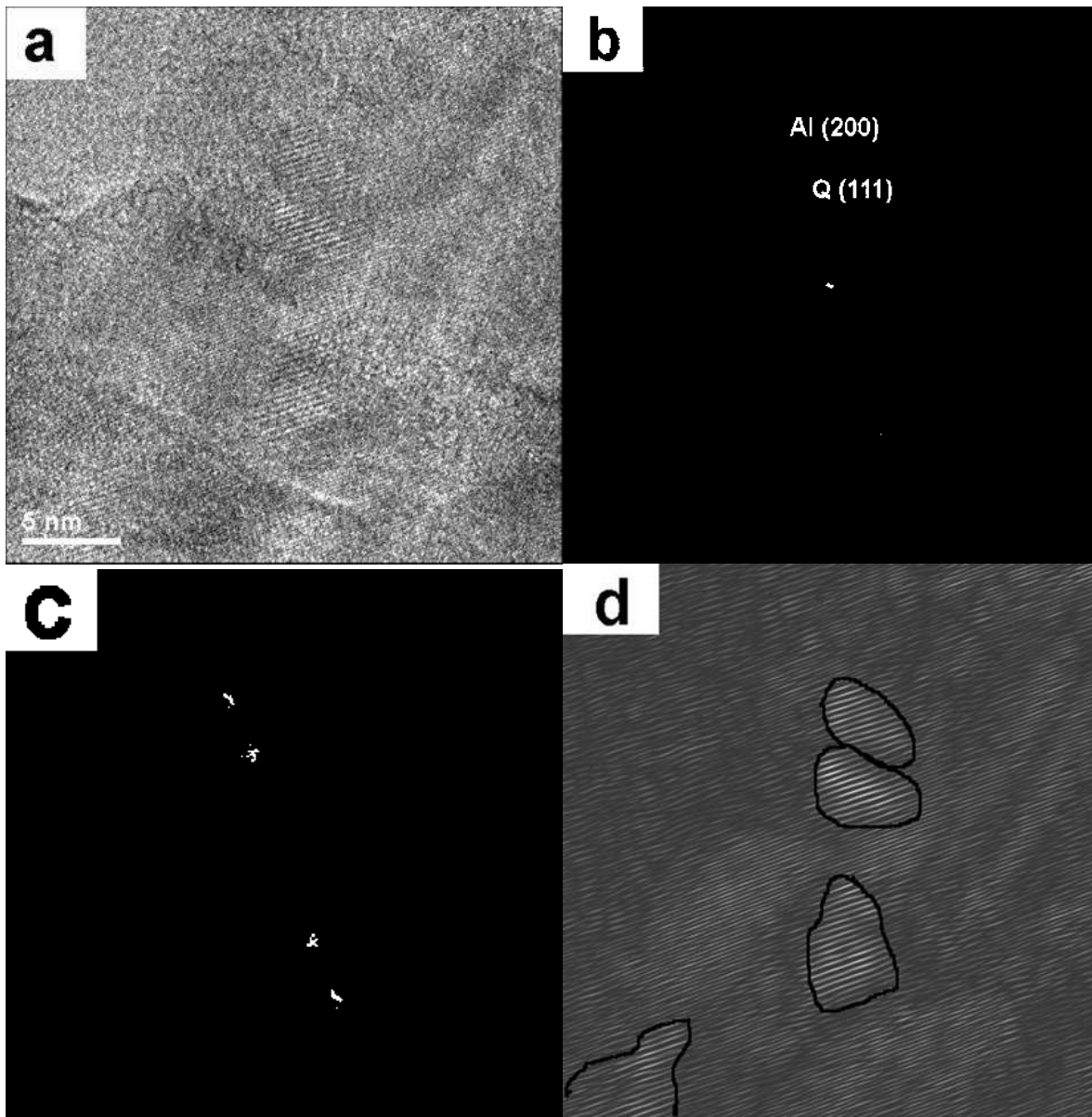
Para un tiempo de envejecido de 5 h la micrografía de la **Figura 72a,b** muestra la presencia de una segunda fase correspondiente a partículas mayores que las obtenidas después de 2 h (ver **Tabla XV**). El EDS realizado a estas partículas muestra que corresponden a la fase Q, como se observa en la **Figura 72c**.





**Figura 72.** Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro (a) y campo oscuro (b) que muestran la presencia de precipitación en la aleación con 3.80 % de Mg envejecida durante 5 h, (c) EDS que muestra la composición química de los precipitados presentes.

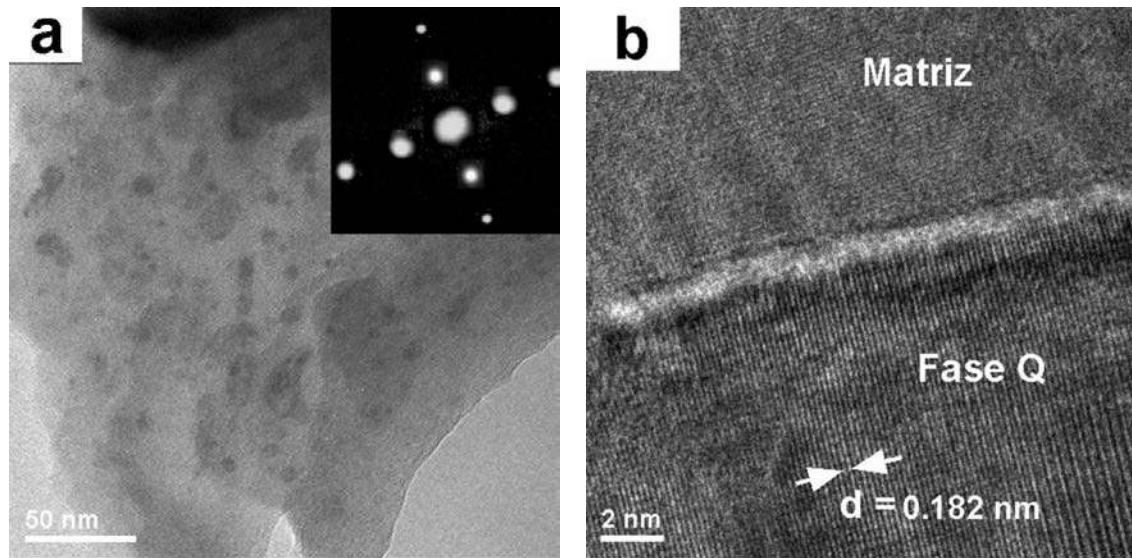
El análisis de estas partículas mediante HRTEM (ver **Figura 73a-d**) muestra la presencia de la fase Q en la matriz de  $\alpha$ -Al. Estas partículas contribuyen de manera notable al endurecimiento por precipitación debido a la interfase no coherente que presentan con la matriz, por lo que pudiera ser una de las causas que contribuyen a la elevada microdureza de esta aleación para las condiciones de envejecido estudiadas.



**Figura 73.** (a) Micrografía obtenida mediante HRTEM para la aleación AM03 envejecida por 5 h (pico de microdureza), (b)FFT donde se muestran las principales frecuencias de la

matriz y la fase Q, (c) Frecuencias utilizadas para el filtrado de imagen, (d) Imagen filtrada donde se muestran las partículas de Q.

Para un tiempo de 40 h la microestructura es diferente a la presente para tiempos de envejecido menores, como se aprecia en la **Figura 74a**, pues se observa gran cantidad de la fase Q de tamaño mucho mayor al observado para 2 y para 5 h (ver **Tabla XV**), lo cual origina el sobre-envejecido de la aleación. La interfase completamente incoherente con la matriz, como se observa en la **Figura 74b**, provoca esta disminución del reforzamiento.



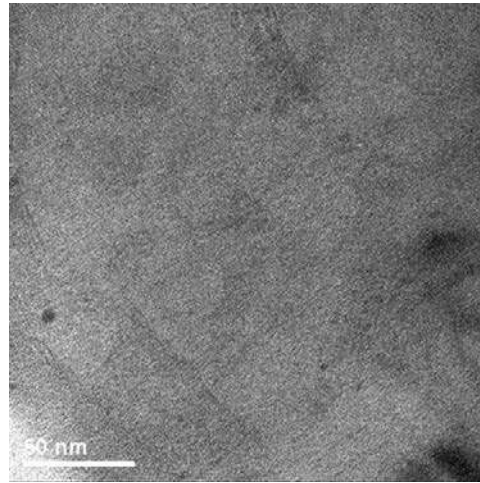
**Figura 74.** (a) Micrografía obtenida mediante MET para la aleación AM03 envejecida para un tiempo de 40 h donde se observan los precipitados. (b) Imagen obtenida mediante HRTEM que muestra la no-coherencia matriz-precipitado.

**Tabla XV.** Características de los precipitados formados para la aleación AM03 envejecida a 180 °C.

| Tiempo | Precipitado  | Diámetro         | Fracción volumétrica |
|--------|--|------------------|----------------------|
| 2 h    | (Q) $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $2.11 \pm 0.29$  | 0.011                |
| 5 h    | (Q) $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $5.23 \pm 1.10$  | 0.028                |
| 40 h   | (Q) $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $18.89 \pm 3.25$ | 0.058                |

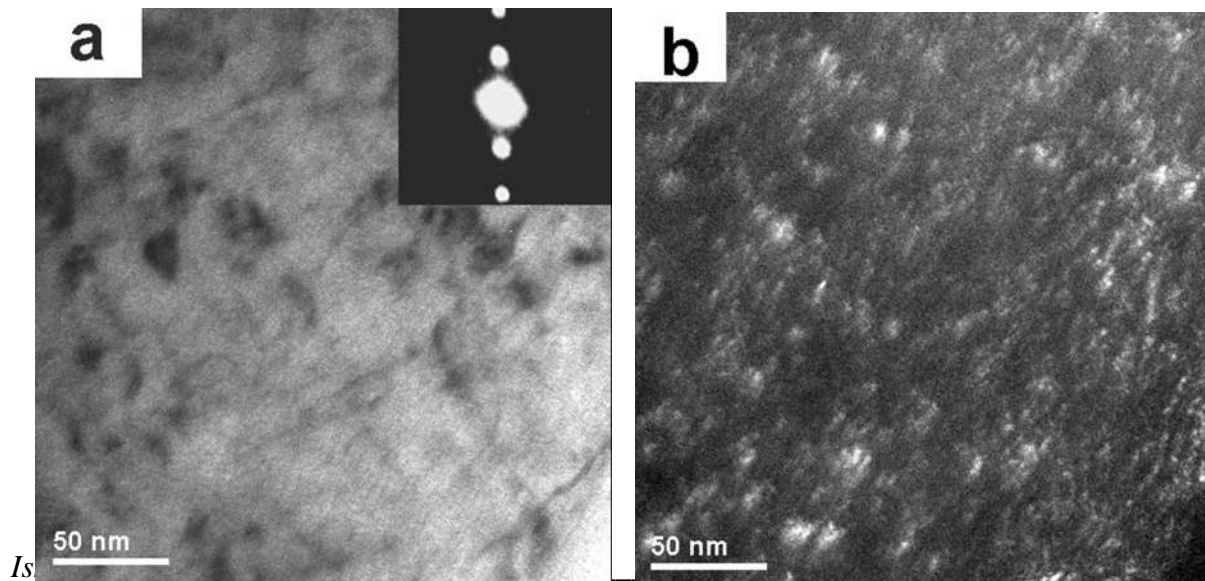
### III.3.2.5.3. Aleación con 6.78 % de Mg.

En la **Figura 75** se puede apreciar que para la aleación AM06 después de un tiempo de envejecido de 2 h no se observan precipitados, coincidiendo con el hecho de que la microdureza no aumenta de manera significativa. No obstante los análisis obtenidos mediante HRTEM para estas condiciones de envejecido mostraron precipitados similares a los observados para la aleación AM03 en las mismas condiciones. En la **Tabla XVI** se muestran las características de los precipitados.



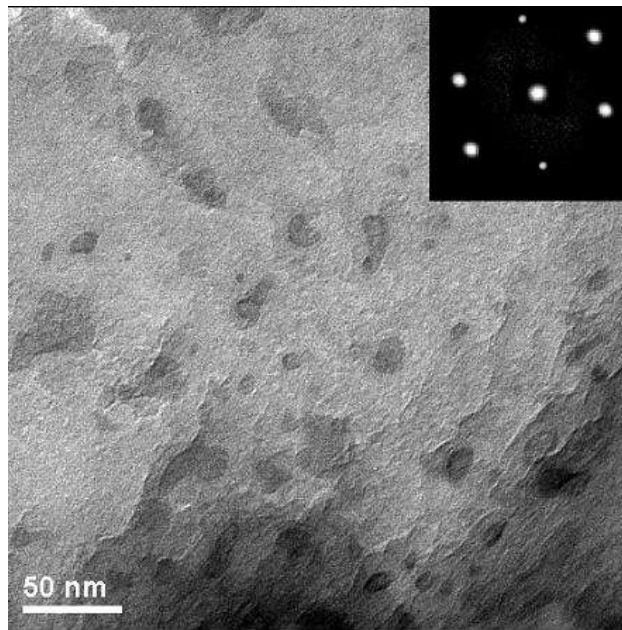
**Figura 75.** Imagen obtenida mediante MET de la aleación con 6.78 % de Mg envejecida durante 2 h, donde no se observa una precipitación extensa.

Para el pico de microdureza, correspondiente a un tiempo de 10 h, se observa la microestructura típica de la fase Q en estas aleaciones cuaternarias (ver **Figura 76a-b**), lo cual se comprobó después de realizar el análisis mediante EDS. Esta fase origina aumentos significativos en la microdureza debido a su tamaño pequeño y alta fracción volumétrica.



**Figura 76.** *Imágenes obtenidas mediante MET-campo claro (a) y campo oscuro (b) que muestran la presencia de precipitación de la fase Q en la aleación 6.78 % de Mg envejecida durante 10 h.*

Para un tiempo de envejecido de 80 h, correspondiente al sobreenvejecido, se observa que el tamaño y la cantidad de estas segundas fases es mayor (ver **Tabla XVI**), lo cual se puede observar en la **Figura 77**. Debido a la interfase incoherente el aumento en la cantidad o el tamaño de fases provoca la disminución de la microdureza. Es de destacar que para la fase Q presente en las aleaciones obtenidas por fundición convencional no se observó la superestructura que sí apareció para las cintas obtenidas por solidificación rápida. Este análisis se realizó exhaustivamente siguiendo los lineamientos utilizados para las cintas y observando detalles como los ya analizados para esta fase [22, 23, 24, 94, 95, 13, 134].



**Figura 77.** *Imagen obtenida mediante MET que muestra la presencia de precipitación en la aleación 6.78 % de Mg envejecida durante 80 h.*

**Tabla XVI.** *Características de los precipitados formados para la aleación AM06 envejecida a 180 °C.*

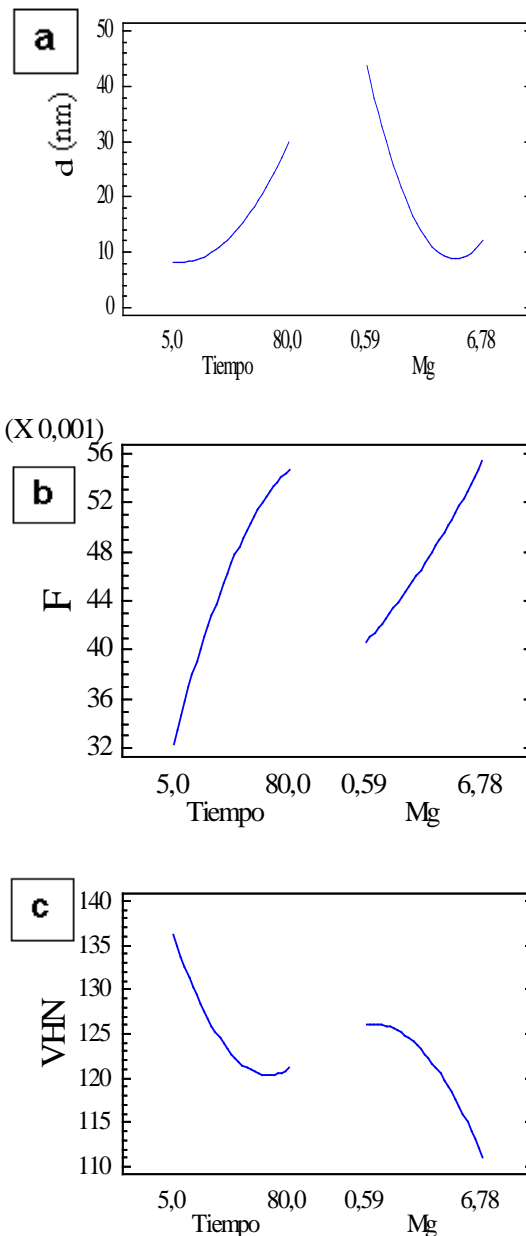
| Tiempo | Precipitado  | Diámetro        | Fracción volumétrica |
|--------|--|-----------------|----------------------|
| 2 h    | (Q) $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $4.01 \pm 1.02$ | 0.009                |
| 10 h   | (Q) $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $8.7 \pm 0.98$  | 0.039                |
| 80 h   | (Q) $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ | $28.2 \pm 2.51$ | 0.070                |

#### III.3.2.5.4. Efecto de las variables experimentales sobre la precipitación.

Para las aleaciones obtenidas mediante solidificación convencional se analizó la influencia del tiempo y de la temperatura sobre las propiedades de los precipitados y su relación con la microdureza. Como puede observarse en la **Figura 78a-c** el tamaño de precipitados (se utilizó la longitud máxima de la partícula) disminuye con el aumento del contenido de Mg, lo cual es mostrado en la **Figura 78a**. Este hecho se puede explicar debido a que en las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg hay mayor contenido de elementos de aleación en la solución sólida, fundamentalmente Mg, razón por la cual existe mayor cantidad de centros nucleantes y así los precipitados formados son más pequeños. En cuanto a la fracción volumétrica de precipitados en la **Figura 78b** se observa un aumento a medida que es mayor el contenido de Mg, lo cual se puede explicar por la misma razón, o sea, el alto contenido de elementos de aleación en la solución sólida. El análisis de la microdureza mostrado en la **Figura 78c** muestra que esta disminuye a medida que el contenido de Mg aumenta. Relacionando los valores de  $F$  y  $d$  con la microdureza se puede concluir que un alto contenido de precipitados pequeños originan microdurezas bajas, mientras que un menor contenido de precipitados mayores originan las mayores microdurezas. Este resultado parece contradictorio si se analizan las ecuaciones que predicen cómo será el reforzamiento dependiendo de la fracción volumétrica y el tamaño de los precipitados. No obstante es necesario recordar que el modelo estadístico que estamos empleando incluye precipitados de  $\theta''$ ,  $\theta'$  y Q, además posiblemente de alguna fase precursora de Q, por lo que el análisis de ecuaciones como la de Orowan o de Orowan-Ashby es más complicado. Estas fases presentan diferentes tipos de estructuras cristalinas e interfases, lo cual hace que los grados de reforzamiento que puedan lograr sean diferentes. Las fases precursoras de  $\theta$ , existentes en las aleaciones con 0.59 % de Mg, son semicoherentes y presentan estructura tetragonal, mientras que la fase Q presente en las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg es

hexagonal y parecen ser incoherentes. Las fases incoherentes provocan ablandamiento después de rebasar un tamaño crítico, mientras que con las fases coherentes no ocurre esto.

El análisis del comportamiento de **F** (fracción volumétrica), **d** (tamaño de los precipitados) y la microdureza respecto al tiempo de envejecido revela resultados que sí pueden explicarse mediante los modelos de precipitación, pues tanto **d** como **F** aumentan a medida que aumenta el tiempo, lo cual es común para los precipitados encontrados en las aleaciones de Al. Los aumentos observados en **d** y **F** provocan que la microdureza generalmente disminuya a medida que el tiempo aumenta (ver **Figura 78c**), lo cual se debe principalmente al hecho de que los precipitados grandes semicoherentes o incoherentes ofrecen menor resistencia al paso de las dislocaciones.



**Figura 78.** *Influencia del tiempo y el contenido de Mg sobre: a) el tamaño de los precipitados, b) la fracción volumétrica de precipitados y c) la microdureza.*

## IV-CONCLUSIONES

### *Aleaciones obtenidas por fundición convencional en su estado de colada:*

1. La adición de Mg no provocó defectos de fundición en las aleaciones experimentales. El incremento en el contenido de Mg hasta 3.80 y 6.78 % provoca la formación de una mayor cantidad de segundas fases, lo cual es la causa fundamental del aumento de la dureza.
2. Los cambios fundamentales generados cuando el contenido de Mg cambia son que para la aleación con 0.59 % de Mg la fase predominante es el  $\text{CuAl}_2$ , con partículas aisladas de  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , mientras que para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg la fase predominante es la  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , con contenidos muy bajos de  $\text{CuAl}_2$ . Además para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg el Si se encuentra formando una fase donde su contenido es mayoritario (más del 90 %), mientras que para la aleación con 0.59 % de Mg forma parte del eutéctico Al-Si y su contenido es de solo 30 %.
3. El aumento en el contenido de Mg en la aleación no originó cambios notables en el contenido de este elemento en las soluciones sólidas sobresaturadas debido a que este elemento se encuentra formando parte fundamentalmente de la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , la cual presenta cerca de 40 % atómico de Mg. Este resultado no permitió obtener las relaciones Cu:Mg y Mg:Si esperadas para el estado de colada.

### *Aleaciones obtenidas por solidificación rápida en su estado “as-melt-spinning”:*



4. Incluso utilizando solidificación rápida no se obtuvo la solubilidad sólida completa de los elementos de aleación para las aleaciones estudiadas. No obstante la fracción volumétrica de segundas fases disminuyó entre 4 y 5 veces comparado con las aleaciones convencionales. El contenido de elementos de aleación en solución sólida aumentó de manera notable, pues la solubilidad sólida del Si en el Al se extendió hasta cerca del 10 %, mientras que el contenido de Mg alcanzó valores cercanos al 7 % atómico para la aleación con 6.78 % de Mg. Estos resultados permitieron obtener relaciones Cu:Mg y Mg:Si significativamente diferentes a los alcanzados para las aleaciones convencionales.
5. En todas las aleaciones se observó una nanoestructura formada por la fase  $\alpha$ -Al. Para la aleación con 0.59 % de Mg también se observaron nanopartículas de la fase  $\text{CuAl}_2$ , mientras para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg las nanopartículas observadas correspondieron a la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ . Las microdurezas significativamente superiores alcanzadas para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida, comparadas con las aleaciones convencionales (más del doble), se pueden explicar por la presencia de las nanoestructuras y por el mayor contenido de elementos en solución sólida, fundamentalmente Mg, que es el principal elemento endurecedor por solución sólida en aleaciones de Al.
6. Para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg se observó la presencia de una superestructura formada por la fase Q y presumiblemente sus fases precursoras: QP y QC. La existencia de esta superestructura parece ser la causa del aumento de la microdureza para estas aleaciones comparado con la aleación con 0.59 % de Mg.

***Aleaciones obtenidas por fundición convencional sometidas a tratamiento térmico de solución:***

7. La fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  presente en las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg presentó mucha menor solubilidad que la fase  $\text{CuAl}_2$ , presente en la aleación con 0.59 % de Mg, hecho que motivó la existencia de una gran cantidad de segundas

fases sin disolver incluso para tiempos largos. Para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg se observó la disolución extendida del Si desde tiempos tan cortos como 4 h.

8. El aumento de la temperatura de solución a 500 °C provocó la fusión de las fases ricas en Cu para la aleación con 0.59 % de Mg, lo cual originó que después del temple se formaran grietas por contracción de las fases líquidas. Por tal motivo no se recomienda utilizar esta temperatura de solución, sino una menor. Para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg no se observó este tipo de grietas por fusión localizada.
9. La utilización de un tratamiento térmico de solución a 480 °C durante un tiempo de 12 h es suficiente para obtener un grado importante de disolución de las segundas fases para todas las aleaciones y un alto contenido de elementos de aleación en la solución sólida sobresaturada.
10. Se presentaron los fenómenos de fragmentación, esferoidización y crecimiento de partículas de las fases ricas en Si y para la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ . El tiempo requerido para que estos procesos ocurran es significativamente mayor para la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , obteniéndose partículas mayores y con forma menos cercana a la esférica que en el caso del eutéctico Al-Si y el Si. Estos resultados muestran que no es deseable la presencia de la fase  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  en las aleaciones en orden de evitar tratamientos térmicos largos.
11. El aumento en el contenido de Mg en las aleaciones hizo posible que después del tratamiento térmico de solución se obtengan altos contenidos de elementos de aleación en la solución sólida sobresaturada, principalmente Mg debido a la disolución de las fases con alto contenido de este elemento, hecho que posibilitó la obtención de bajas relaciones Cu:Mg.

***Aleaciones obtenidas por fundición convencional sometidas a tratamiento térmico de envejecido:***

12. Los tratamientos térmicos T6 a los que fueron sometidas las aleaciones experimentales permiten aumentar la microdureza desde valores menores a 100 VHN hasta cerca de 160 VHN (60 % mayores).
13. Generalmente el aumento de la temperatura provoca que los picos de microdureza se obtengan a tiempos más cortos, mientras que su máxima intensidad es menor. Los efectos causados por el tiempo y el contenido de Mg sobre la microdureza son variables.
14. El tipo de precipitados formados fue dependiente del contenido de Mg. Estos precipitados presentaron diferentes tamaños, formas, distribuciones, interfases y composiciones químicas. Estos hechos provocaron que el aumento en el contenido de Mg no provocara cambios significativos en la microdureza.
15. Para todas las aleaciones experimentales se observó la precipitación de fases coherentes en estadios tempranos del proceso de precipitación, lo cual provocó incrementos muy poco significativos en la microdureza, mientras que el pico de envejecido apareció cuando nuclearon fases semicoherentes. El aumento de tamaño de estas fases provocó la disminución de la microdureza.
16. Para la aleación con 0.59 % de Mg envejecida a 180 °C los precipitados formados corresponden a los precursores de la fase  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ ), o sea  $\theta''$  y  $\theta'$ . La presencia de los precipitados semicoherentes  $\theta'$  en el pico de microdureza fue la causa del aumento de la resistencia para esta aleación. El tamaño de los precipitados  $\theta'$  aumentó notablemente para tiempos largos, fundamentalmente su diámetro, aumentando la relación de aspecto, por lo cual la microdureza disminuyó de manera significativa.
17. Para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg se observó la presencia de precipitados correspondientes a la fase Q ( $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ ). No se observó la precipitación de sus precursores QC y QP, solo de pequeños aglomerados de átomos de soluto para

tiempos cortos. El aumento de tamaño de estos precipitados no coherentes provocó la disminución de la microdureza.

***Aleaciones obtenidas por solidificación rápida sometidas a tratamiento térmico de envejecido:***

18. El tratamiento térmico de envejecido originó aumentos en las microdurezas cercanos al 50 %, lo cual muestra que para estas aleaciones el tratamiento de envejecido es necesario para obtener mejores propiedades mecánicas.
19. El factor más influyente sobre la microdureza es la temperatura, seguido por el contenido de Mg y el tiempo de envejecido. El aumento del contenido de Mg origina que las microdurezas sean mayores y los máximos se alcancen en tiempos más cortos. La superestructura formada por la fase Q es la causa de la obtención de mayores microdurezas para las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg.
20. Como mecanismos de precipitación se propone el crecimiento de las nanopartículas de  $\text{CuAl}_2$  y  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$  existentes en el estado de colada y la recristalización originada por el alto contenido de elementos de aleación.
21. El aumento de la microdureza para las aleaciones experimentales se atribuye al equilibrio existente entre las fracciones volumétricas de partículas de tamaño cercano a 40 nm y nanopartículas de cerca de 5 nm.
22. En las aleaciones con 3.80 y 6.78 % de Mg la máxima microdureza se alcanza cuando la fracción volumétrica de la fase Q es máxima, reforzando la importancia de la existencia de esta fase. La disminución de la fracción volumétrica de la fase Q causada por procesos de recristalización provoca la disminución de la microdureza.



## V-RECOMENDACIONES

A continuación se darán algunas recomendaciones que pueden guiar a obtener mejores resultados en futuros trabajos, además de lograr una comprensión de los procesos analizados en esta tesis.

1. Profundizar el estudio de la influencia del contenido de Mg sobre las fases formadas y las composiciones químicas de éstas, así como su relación con las propiedades mecánicas obtenidas en el estado de colada.
2. Completar el estudio sobre las nanoestructuras y superestructuras observadas en las aleaciones obtenidas por solidificación rápida.
3. Para las aleaciones obtenidas por solidificación rápida determinar la influencia de algunas variables como son la velocidad de rotación de la rueda, el diámetro del orificio de salida del metal fundido y la separación desde el crisol hasta la rueda sobre la formación de nanoestructuras, superestructuras y fases amorfas
4. Utilizar un mayor rango de temperaturas y reducir las separaciones entre los tiempos empleados en el tratamiento térmico de solución con el fin de poder analizar con mayor detenimiento los fenómenos de solubilización de segundas fases
5. Extender el rango de temperaturas para las cuales se analizó mediante MET la precipitación de las fases, así mismo también analizar mediante HRTEM los estadios tempranos del proceso de precipitación para obtener un mayor conocimiento de la influencia de estos parámetros sobre las propiedades de los precipitados y su relación con la microdureza.
6. Determinar la influencia de las morfologías y distribuciones de las segundas fases obtenidas después de diferentes condiciones de tratamiento térmico de solución sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones, como pudieran ser ductilidad,

dureza, resistencia a la tensión, entre otras, para así obtener las condiciones de tratamiento térmico para el cual se obtienen segundas fases óptimas.

7. Reforzar el estudio de los procesos de solidificación, solubilización y precipitación mediante técnicas complementarias como pueden ser DSC y XPS, para así obtener nuevos datos como son las temperaturas y tiempos exactos a los cuales ocurren los cambios de fase, así como los enlaces entre los átomos presentes en esas fases.
8. Mejorar los estudios de las nano y superestructuras observadas en las aleaciones obtenidas por solidificación rápida, así como de todos los precipitados observados en este trabajo. Para conseguir este objetivo es necesario orientar preferencialmente las matrices o en su caso las superestructuras para así analizar aspectos como son la relación de orientación entre precipitados y matriz, características de las interfases y estructura cristalina. También sería conveniente ampliar el estudio del aspecto cristalográfico obteniendo patrones de difracción de haz convergente.
9. Modelar los procesos de solubilización y precipitación de fases para obtener una mayor explicación de los fenómenos que en ellos ocurren.

## VI-BIBLIOGRAFÍA

1. J. E. HATCH. *Aluminum, Properties and Physical Metallurgy*. American Society for Metals, USA, (1993).
2. *Metals Handbook, 10<sup>th</sup> Edition. Volume 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, (1990).
3. J. L. WALTER, M. R. JACKSON, C. T. SIMS. *Alloying*. ASM International, (1988).
4. L. HEUSLER, W. SCHNEIDER. *Influence of alloying elements on the thermal analysis results of Al-Si cast alloys*. Journal of Light Metals 2 (2002)17-26.
5. T. KOBAYASHI, T. ITO, Q. YAO, N. FATAHALIA. *Fatigue properties and microstructure of Al-Si-Cu system casting alloys*. Materials science and Technology. 15 (1999) 1037- 1043.
6. H. MASAKAZU, Y. SHINJI. *Patent US6059902. Aluminum alloy of excellent machinability and manufacturing method thereof*. Kobe Steel Ltd (JP) (2000).
7. P. OUELLET, F.H. SAMUEL *Effect of Mg on the aging behaviour of Al-Si-Cu 319 type aluminium casting alloys*. Journal of Materials Science 34 (1999) 4671-4697.
8. F.H. SAMUEL, P. OUELLET, A.M. SAMUEL, H.W. DOTY. *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*. Metallurgical and Materials Transactions A 29A (1998) 2871-2884.
9. F.H. SAMUEL, G. PUCELLA, C. VILLENEUVE, A.M. SAMUEL, H.W. DOTY, S. VALTIERRA. *Microstructural observations on Fe-intermetallics in unmodified and Sr-modified Al-Si-Cu (A380.1) die casting alloy*. International Journal of Cast Metals Research, 12 (1999) 197-210.
10. A.M. SAMUEL, A. PENNORS, C. VILLENEUVE, F.H. SAMUEL, H.W. DOTY, S. VALTIERRA. *Effect of cooling rate and Sr-modification on porosity and Fe-intermetallics formation in Al-6.5% Si-3.5% Cu-Fe alloys*. International Journal of Cast Metals Research 13 (2000) 231-253.
11. A.J. MURPHY. *Non-Ferrous Foundry Metallurgy*. Pergamon Press Ltd. London (1996).



12. K. STRAUSS. *Applied Science in the casting of Metals*. Pergamon Press Ltd. London (1990).
13. F.H. SAMUEL, A.M. SAMUEL, H. LIU. *Effect of magnesium content on the ageing behaviour of water chilled Al–Si–Cu–Mg–Fe–Mn (380) alloy casting*. *Journal of Materials Science* 30 (1995) 2531–2540.
14. M. LUTFI, N. UNLU, N. ERUSLU, A. GENÇ. *Characterization investigations of a melt-spun ternary Al–8Si–5.1Cu (in wt.%) alloy*. *Materials Letters* 57 (2003) 3296-3301.
15. A. INOUE. *Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems*. *Materials Letters* 31 (1997) 87-92.
16. *Metals Handbook, 8<sup>th</sup> Edition. Volume 8. Metallography and Microstructures*. ASM International (1985).
17. Z. LI, A.M. SAMUEL, F.H. SAMUEL, C. RAVINDRAN, S. VALTIERRA. *Effect of alloying elements on the segregation and dissolution of Al<sub>2</sub>Cu phase in Al-Si-Cu 319 alloys*. *Journal of Materials Science* 38 (2003) 1203-1218.
18. G.Q. WANG, X.F. BIAN, W.M. WANG, J.Y. ZHANG. *Influence of Cu and minor elements on solution treatment of Al-Si-Cu-Mg cast alloys*. *Materials Letters* 57 (2003) 4083-4087.
19. L. LASA, J.M. RODRIGUEZ-IBABE. *Characterization of the dissolution of the Al<sub>2</sub>Cu phase in two Al–Si–Cu–Mg casting alloys using calorimetry*. *Materials Characterization* 48 (2002) 371– 378.
20. E. CERRI, E. EVANGELISTA, S. SPIGARELLI, P. CAVALIERE, F. DERICCARDIS. *Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties in a thixocast 319 aluminum alloy*. *Materials Science and Engineering A* 284 (2000) 254–260.
21. W. REIF, J. DUTKIEWICZ, R. CIACH, S. YU, J. KRÓL. *Effect of ageing on the evolution of precipitates in AlSiCuMg alloys*. *Materials Science and Engineering A* 234 (1997) 165-168.
22. C. WOLVERTON. *Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-Si and Al-Zn-Mg alloys*. *Acta Materialia* 49 (2001) 3129-3142.

23. D.J. CHAKRABARTI, D.E. LAUGHLIN *Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions*. Progress in Materials Science 49 (2004) 389-410.
24. D.J. CHAKRABARTI, Y. PENG, D.E. LAUGHLIN. *Precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions and the role of Q' and related phases*. Materials Science Forum Vols. 396-402 (2002) 857-862.
25. *Heat Treater's Guide. Practices and Procedures for non-ferrous Alloys*. Edited by H. Chandler. ASM International. USA (1999).
26. *Metals Handbook, 10th Edition. Volume 4. Heat Treating*. ASM International (1991).
27. *American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum. PP/2650/988/11*, Aluminum Association (1988).
28. G. E. DIETER. *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hill (1961).
29. P. SHEWMON. *Diffusion in Solids*. The Minerals, Metals and Materials Society (1989).
30. E. HORNBOKEN. *Precipitation hardening-the oldest nanotechnology*. Metallkunde, 55 (2001) 522-526.
31. D.A. PORTER, K.E. EASTERLING. *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Chapman and Hall. Second Edition (1992).
32. T. GLADMAN. *Precipitation hardening in metals*. Materials Science and Technology 5 (1999) 30-36.
33. S. SHIVKUMAR, J. RICCI, C. KELLER, D. APELIAN. *Effect of solution treatment parameters on tensile properties of cast aluminum alloys*. Journal of Heat Treating 8 (1990) 63-72.
34. F.H. SAMUEL. *Incipient melting of  $Al_5Mg_8Si_6Cu_2$  and  $Al_2Cu$  intermetallics in unmodified and strontium-modified Al-Si-Cu-Mg (319) alloys during solution heat treatment*. Journal of Materials Science 33 (1998) 2283-2297.
35. A.M. SAMUEL, J. GAUTHIER, F.H. SAMUEL. *Microstructural aspects of the dissolution and melting of  $Al_2Cu$  phase in Al-Si alloys during solution heat treatment*. Metallurgical Transactions 27 (1996) 1785-1798.

36. Z. LI, A.M. SAMUEL, F.H. SAMUEL *Role of P and Fe on the precipitation of copper intermetallics in 319 alloys*. Journal of Materials Science Letters 22 (2003) 585-587.
37. B. LISCIC, H.M. TENSI, W. LUTY. *Theory and Technology of Quenching*. Eds. Springer-Verlag (1992).
38. P. RATCHEV, B. VERLINDEN, P. DE SMET, P. VAN HOUTTE. *Effect of cooling rate and predeformation on the precipitation hardening of an Al-4.2wt.%Mg-0.6wt.%Cu alloy*. Scripta Materialia 38 (1998) 1195-1201.
39. J.L. CAVAZOS, R. COLÁS. *Precipitation in a heat-treatable aluminum alloy cooled at different rates*. Materials Characterization 47 (2001) 175-179.
40. G.E. BYCZYNSKI, W. KIERKUS, D.O. NORTHWOOD, D. PENROD, J.H. SOKOLOWSKI *The effect of quench rate on mechanical properties of 319 aluminum alloy castings*. Materials Science Forum Vols. 217-222 (1996) 783-788.
41. Y. ANDO, K. MIHAMA, T. TAKAHASHI, Y. KOJIMA. *Structure of Guinier-Preston zones and the  $\theta''$ -phase in Al-4%Cu*. Eight International Congress on Electron Microscopy, Canberra Vol. 1 (1974) 658-664.
42. M. TAKEDA, Y. NAGURA, A. IGARACHI, T. ENDO. *Copper concentration inside Guinier-Preston I zones formed in an Al-Cu alloy*. Metallkunde. International Journal of Materials Research and Advanced Techniques 93 (2002) 204-207.
43. Y. ANDO, K. MIHAMA, T. TAKAHASHI, Y. KOJIMA. *Growth of Guinier-Preston zones and the  $\theta'$ -phase in Al-4%Cu alloys*. Journal of Crystal Growth 24 (1974) 581-584.
44. A. GUINIER. *On the birth of GP zones*. Materials Science Forum Vols.217-222 (1996) 3-6.
45. M. TAKEDA, Y. MAEDA, A. YOSHIDA, K. YABUTA, S. KONUMA, T. ENDO. *Discontinuity of G.P.(I) zone and  $\theta'$ -phase in an Al-Cu alloy*. Scripta Materialia 41 (1999) 643-649.
46. M. WADA, H. KITA, T. MORI. *FIM observation of GP Zones in an Al-4%Cu alloy*. Acta Metallurgica 33 (1985) 1631-1636.

47. S. P. RINGER, K. HONO. *Microstructural evolution and age hardening in Aluminium alloys: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy studies*. *Materials Characterization* 44 (2000) 101–131.
48. T.J. BASTOW, S. CELOTTO. *Structure evolution in dilute Al(Cu) alloys observed by  $^{63}\text{Cu}$  NMR*. *Acta Materialia* 51 (2003) 4621-4630.
49. K. RAVIPRASAD, C.R. HUTCHINSON, T. SAKURAI, S.P. RINGER. *Precipitation processes in an Al-2.5Cu-1.5Mg (wt. %) alloy microalloyed with Ag and Si*. *Acta Materialia* 51 (2003) 5037–5050.
50. P. RATCHEV, B. VERLINDEN, P. DESMET. *Artificial ageing of Al-Mg-Cu alloys*. *Materials Transactions* 40 (1999) 30-41.
51. P. RATCHEV, B. VERLINDEN, P. DE SMET, P. VAN HOUTTE. *Precipitation hardening of an Al-4.2 wt. % Mg 0.6 wt. % Cu alloy*. *Acta Materialia* 46 (1998) 3523–3533.
52. P. RATCHEV, B. VERLINDEN, A.M. ZAHRA. *Effect of solutionizing treatment on the precipitation sequence during ageing of an Al-4.22wt%Mg-0.58wt.%Cu alloy*. *Materials Science Forum*, Vol.331-337(2000) 1095-1100.
53. X. GAO, J.F. NIE, B.C. MUDDLE. *Effects of Si additions on the precipitation hardening response in the Al-Cu-Mg-(Ag) alloy*. *Materials Science Forum* Vols. 217-222 (1996) 1251-1256.
54. J. F. NIE, B. C. MUDDLE. *On the form of the age-hardening response in high strength aluminium alloys*. *Materials Science and Engineering A* Vols. 319-321 (2001) 448-451.
55. G. A. EDWARDS, K. STILLER, G. L. DUNLOP, M. J. COUPER. *The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys*. *Acta Materialia* 46 (1998) 3893–3904.
56. A.K. GUPTA, D.J. LLOYD, S.A. COURT. *Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloys with and without excess Si*. *Materials Science and Engineering A* 316 (2001) 11-17.
57. A. DUPASQUIER, R. FERRAGUT, P. FOLEGATI, M. MASSAZZA, G. RIONTINO, A. SOMOZA. *Secondary ageing in an Al-Cu-Mg alloy with high Cu/Mg ratio*. *Materials Science Forum* Vols. 396-402 (2002) 783-788.

58. S. P. RINGER, K. HONO, I. J. POLMEAR, T. SAKURAI. *Nucleation of precipitates in aged Al–Cu–Mg – (Ag) alloys with high Cu:Mg ratios*. Acta Materialia 44 (1996) 1883–1898.
59. Z. CHEN, Z. ZHENG. *Microstructural evolution and ageing behaviour of the low Cu:Mg ratio Al–Cu–Mg alloys containing scandium and lithium*. Scripta Materialia 50 (2004) 1067–1071.
60. M. MURAYAMA, K. HONO, M. SAGA, M. KIKUSHI. *Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al–Mg–Si alloys*. Materials Science and Engineering A 250 (1998) 127-132.
61. D.G. ESKIN. *Hardening and precipitation in the Al–Cu–Mg–Si alloy system*. Materials Science Forum Vols. 396-402 (2002) 917-922.
62. J. YAO, G.E. EDWARDS, D.A. GRAHAM. *Precipitation and age-hardening in Al–Si–Cu–Mg–Fe casting alloys*. Materials Science Forum Vols. 217-222 (1996) 777-782.
63. R.M. GOMES, T. SATO, H. TEZUKA. *Precipitation strengthening and mechanical properties of hypereutectic P/M Al–Si–Cu–Mg alloys containing Fe and Ni*. Materials Science Forum Vols. 217-222 (1996) 789-794.
64. B. BARLAS, D. OVONO, I. GUILLOT. *Ageing and fatigue behavior in cast aluminium alloys*. Materials Science Forum Vols. 396-402 (2002) 1365-1370.
65. I.S. BATRA, A. LAIK, G.B. KALE, G.K. DEY, U.D. KULKARNI. *Microstructure and properties of a Cu–Ti–Co alloy*. Materials Science and Engineering A 402 (2005) 118–125.
66. C. LI, L. WANG, A. INOUE. *Precipitation of icosahedral quasicrystalline and crystalline approximant phases in Zr–Cu–(Co, Rh or Ir) metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 306 (2002) 175–181.
67. Q.G. JI, B.X. GU, J.R. ZHANG, Z.J. TIAN, Y.W. DU. *Effects of aging at room temperature on as-spun Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/a-Fe nanocomposite magnets*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 288 (2005) 84–91.

68. M. T. CLAVAGUERA-MORA, J. RODRIGUEZ-VIEJO, D. JACOVKIS, J.L. TOURON, N. CLAVAGUERA, W.S. HOWELLS. *Neutron diffraction and calorimetric study on Al-based metallic glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids 287 (2001) 162-166.
69. M. KUSY, P. RIELLO, L. BATTEZZATI. *A comparative study of primary Al precipitation in amorphous Al<sub>87</sub>Ni<sub>7</sub>La<sub>5</sub>Zr by means of WAXS, SAXS, TEM and DSC techniques*. Acta Materialia 52 (2004) 5031–5041.
70. P.M. JARDIM, G. SOLÓRZANO, J.B. VANDER. *Second phase formation in melt-spun Mg–Ca–Zn alloys*. Materials Science and Engineering A 381 (2004) 196–205.
71. P. LIU, B.X.KANG, X.G. CAO. J.L. HUANG, B. YEN, H.C. GU. *Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu–Cr–Zr–Mg alloy*. Materials Science and Engineering A 265 (1999) 262–267.
72. P. LIU, B.X. KANG, X.G. CAO. J.L. HUANG, H.C. GU. *Strengthening mechanisms in a rapidly solidified and aged Cu-Cr alloy*. Journal of Materials Science 35 (2000) 1691-1694.
73. K. MATSUURA, M. KUDOH, H. KINOSHITA, H. TAKAHASHI. *Precipitation of Si particles in a super-rapidly solidified Al–Si hypereutectic alloy*. Materials Chemistry and Physics 81 (2003) 393–395.
74. A.F. PADILHA, I.F. MACHADO, R.L. PLAUT. *Microstructures and mechanical properties of Fe–15% Cr–15% Ni austenitic stainless steels containing different levels of niobium additions submitted to various processing stages*. Journal of Materials Processing Technology 170 (2005) 89–96.
75. U. SCHMIDT, B. SCHMIDT. *New AlDy(Ni,Co) glasses- the influence of preaging on decomposition and modelling of the crystallisation*. Journal of Non-Crystalline Solids 311 (2002) 61-76.
76. A. YAN, A. BOLLERO, O. GUTFLEISCH, K.-H. MÜLLER, L. SCHULTZ. *Melt-spun precipitation hardened Sm(Co, Fe, Cu, Zr)magnets*. Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 1169–1172.
77. M. YAN, W. Z. ZHU, B. CANTOR. *The microstructure of as-melt spun Al–7%Si–0.3%Mg alloy and its variation in continuous heat treatment*. Materials Science and Engineering A 284 (2000) 77-83.

78. J. PONS, C. SEGUI, V. A. CHERNENKO, E. CESARI, P. OCHIN, R. PORTIER. *Transformation and ageing behaviour of melt-spun Ni-Mn-Ga shape memory alloys*. Materials Science and Engineering A 273 (1999) 315-319.
79. C.H. TSAU, Y.C. CHEN. *The coarsening of the precipitates in melt-spun Al-Ti-Zr ribbons*. Materials Chemistry and Physics 73 (2002) 111-117.
80. R. P. SINGH, A. LAWLEY, S. FRIEDMAN, Y. V. MURTY. *Microstructure and properties of spray cast Cu-Zr alloys*. Materials Science and Engineering A 145 (1991) 243-255.
81. D. N. FAN, H.S. GAO, G.Z. LI. *TEM study of  $Ti_{50}Ni_{12}Cu_{25}$  melt spun ribbons*. Mater. Mater. 18 (1987) 75.
82. E. OGRIS, H. LUCHINGER, P.J. UGGOWITZER. *Silicon spheroidization treatment of thixoformed Al-Si-Mg alloys*. Materials Science Forum Vols. 396-402 (2002) 149-154.
83. H. GUTIÉRREZ, R. DE LA VARA. *Análisis y Diseño de Experimentos*. McGraw-Hill (2003).
84. O. UZUN, T. KARAASLAN, M. KESKIN. *Hardness evaluation of Al-12Si-0.5Sb melt-spun ribbons*. Journal of Alloys and Compounds 358 (2003) 104-111.
85. C.H. CÁCERES, M.B. DJURDJEVIC, T.J. STOCKWELL, J.H. SOKOLOWSKI. *The effect of Cu content on the level of microporosity in Al-Si-Cu-Mg casting alloys*. Scripta Materialia 40 (1999) 631-637.
86. Z. LI, A.M. SAMUEL, F.H. SAMUEL, C. RAVINDRAN, S. VALTIERRA, H.W. DOTY. *Parameters controlling the performance of AA319-type alloys. Part I. Tensile properties*. Materials Science and Engineering A 367 (2004) 96-110.
87. Z. LI, A.M. SAMUEL, F.H. SAMUEL, C. RAVINDRAN, S. VALTIERRA, H.W. DOTY. *Parameters controlling the performance of AA319-type alloys Part II. Impact properties and fractography*. Materials Science and Engineering A 367 (2004) 111-122.
88. A. CHIRAZI, R.C. ATWOOD, P.D. LEE. *Micro-macro modeling of microstructure and microporosity in Al-Si-Cu alloys*. Materials Science Forum Vols. 396-402 (2002) 661-666.

89. D.B. WILLIAMS, C.B. CARTER. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*. Plenum Press. New York (1996).
90. Z.R. DAI, J.L. GOLE, J.D. STOUT, Z.L. WANG. *The oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes*. Journal of Physics and Chemistry B 106 (2002) 1274-1279.
91. D.V. TALAPIN, E.V. SHEVCHENKO, A. KORNOWSKI, N. GAPONIK, M. HAASE, A. L. ROGACH, H. WELLER. *A new approach to crystallization of CdSe nanoparticles into ordered three-dimensional superlattices*. Advanced Materials 24 (2001) 1868-1871.
92. F.X. REDL, K.S. CHO, C.B. MURRAY, S. OBRIEN. *Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots*. Nature 423 (2003) 968-971.
93. M.D. BENTZON, J. V. WONTERGHEM, S. MORUP, A. THOELEN, C.J.W. KOCH. *Ordered aggregates of ultrafine iron oxide particles: "Super crystals"*. Philosophical Magazine B 60 (1989)169-178.
94. C. CAYRON, P.A. BUFFAT. *Structural phase transition in Al-Cu-Mg-Si and Al-Mg-Si alloys: Ordering mechanism and crystallographic structures*. Materials Science Forum Vols. 331-337 (2000) 1001-1006.
95. C. CAYRON, P.A. BUFFAT. *Transmission electron microscopy study of  $\beta'$  phase (Al-Mg-Si alloys) and QC phase (Al-Cu-Mg-Si alloys): ordering mechanism and crystallographic structure*. Acta Materialia 48 (2000) 2639-2653.
96. K.S. CHI, C. TSAI, L.J. CHEN. *Evolution in vacancies ordering structures in epitaxial  $\text{YbSi}_{2-x}$  thin films on (111) and (001) Si*. Journal of Applied Physics 93 (2003) 153-157.
97. D.L. ZHANG, L.H. ZHENG, D.H. STJOHN. *Effect of a short solution treatment time on microstructure and mechanical properties of modified Al-7wt.%Si-0.3wt.%Mg alloy*. Journal of Light Metals 2 (2002) 27-36.
98. E. WERNER. *Thermal Instabilities of Lamellar Structures*. Metallkund 81 (1990) 785-793.
99. J.W. MARTIN, R.D. DOHERTY. *Stability of Microstructures in Metallic Systems*. Cambridge University Press, London (1980).



- 100.A.K. GUPTA, A.K. JENA, M.C. CHATURVEDI. *Insoluble phase in Al– 1.52Cu– 0.75Mg alloys containing silicon*. Materials Science and Technology 3 (1987) 1012– 1018.
- 101.A.K. GUPTA, M.C. CHATURVEDI, A.K. JENA. *Effects of silicon additions on aging behaviour of Al–1.52Cu–0.75Mg alloy*. Materials Science and Technology 5 (1989) 52–55.
- 102.B. XIUFANG, W. GUIQING, Z. JUNYAN, W. SHENHAI. *As cast ageing of aluminum alloys*. Materials Science Forum Vols. 396-402 (2002) 863-868.
- 103.L.B. BER. *Accelerated artificial ageing regimes of commercial aluminum alloys. I. Al-Cu-Mg alloys*. Materials Science and Engineering A 280 (2000) 83-90.
- 104.L.B. BER. *Acelerated artificial ageing regimes of commercial aluminum alloys. II. Al-Cu, Al-Zn-Mg-(Cu), Al-Mg-Si-(Cu) alloys*. Materials Science and Engineering A 280 (2000) 91-96.
- 105.N.D. ALEXOPOULOS, SP.G. PANTELAKIS. *Quality evaluation of A357 cast aluminum alloy specimens subjected to different artificial aging treatment*. Materials and Design 25 (2004) 419–430.
- 106.S. ESMAEILI, D.J. LLOYD, W.J. POOLE. *Study of the kinetics of precipitation during artificial aging of Al-Mg-Si-(Cu) alloys using isothermal calorimetry method*. Aluminum S.K.Das Editor, TMS (2003) 177-185.
- 107.G.H. BRAY, M. GLAZOV, R.J. RIOJA, D. LI, R.P. GANGLOFF. *Effect of artificial aging on the fatigue crack propagation resistance of 2000 series aluminum alloys*. International Journal of Fatigue 23 (2001) S265-S276.
- 108.S. P. RINGER, W. YEUNG, B. C. MUDDLE, I. J. POLMEAR. *Precipitate stability in Al–Cu–Mg–Ag alloys aged at high temperatures*. Acta Metallurgica et Materialia 42 (1994) 1715–1725.
- 109.S. ESMAEILI, D.J. LLOYD, W.J. POOLE. *Modeling of precipitation hardening for the naturally aged Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111*. Acta Materialia 51 (2003) 3467-3481.
- 110.ESMAEILI, X. WANG, D.J. LLOYD, W.J. POOLE. *On the precipitation-hardening behavior of the Al-Mg-Si-Cu*. S. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 34A (2003) 751-763.

- 111.A.K. MUKHOPADHYAY, V.V. RAMA RAO. *Characterization of S (Al<sub>2</sub>CuMg) phase particles present in as-cast and annealed Al-Cu-Mg-Ag alloys.* Materials Science and Engineering A 268 (1999) 8-14.
- 112.L. ZHEN, S.B. KANG. *DSC analyses of the precipitation behavior of two Al-Mg-Si alloys naturally aged for different times.* Materials Letters 37 (1998) 349-353.
- 113.S. P. RINGER, T. SAKURAI, I. J. POLMEAR. *Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys.* Acta Materialia 45 (1997) 3731-3744.
- 114.L. REICH, S.P. RINGER, K. HONO. *Origin of the initial rapid age hardening in an Al-1.7 at. % Mg-1.1 at.% Cu alloy.* Philosophical Magazine Letters 79 (1999) 639-648.
- 115.S. P. RINGER, T. SAKURAI, I. J. POLMEAR. *On the origins of hardening in Al-Cu-Mg-(Ag) alloys.* Acta Materialia 45 (1997) 3731-3744.
- 116.G. LIU, G. J. ZHANG, X. D. DING, J. SUN, K. H. CHEN. *Modeling the strengthening response to aging process of heat-treatable aluminum alloys containing plate/disc- or rod/needle-shaped precipitates.* Materials Science and Engineering A 344 (2003) 113-124.
- 117.J. LENDVAI. *Precipitation and strengthening in aluminium alloys.* Materials Science Forum Vols. 217-222 (1996) 43-56.
- 118.A. DESCHAMPS, D. SOLAS, Y. BRECHET. *Modeling of microstructure evolution and mechanical properties in age-hardening aluminum alloys. Microstructure, mechanical properties and processes.* Precededings of Euromat 99, Vol. 3 (2000)121-132.
- 119.O. R. MYHR, Ø. GRONG, S. J. ANDERSEN. *Modelling of the age hardening behaviour of Al-Mg-Si alloys.* Acta Materialia 49 (2001) 65-75.
- 120.Z. GUO, W. SHA. *Quantification of precipitate fraction in Al-Si-Cu alloys.* Materials Science and Engineering A 392 (2005) 449-452.
- 121.P. HOFER, H. CERJAK, P. WARBIHLER. *Quantification of precipitates in a 10% Cr steel using TEM and EFTEM.* Materials Science and Technology 16 (2000) 1221-1225.

- 122.P. WESSELING, B.C. KO, J.J. LEWANDOWSKI. *Quantitative evaluation of  $\alpha$ -Al nano-particles in amorphous  $Al_{87}Ni_7Gd_6$  comparison of XRD, DSC, and TEM.* Scripta Materialia 48 (2003) 1537–1541.
- 123.T. KAMIYAMA, H. KIMURA, K. SASAMORI, A. INOUE. *A SAXS study of rapidly solidified Al-base amorphous alloys containing nanometer-scale precipitates.* Scripta Materialia 44 (2001)1297-1301.
- 124.F. DELMAS, M.J. CASANOVE, P. LOURS, A. COURET, A. COUJOU. *Quantitative TEM study of the precipitation microstructure in aluminium alloy  $Al(MgSiCu)$  6056 T6.* Materials Science and Engineering A 373 (2004) 80–89.
- 125.A.GARG, J. M. HOWE. *Grain-boundary precipitation in an  $Al-4.0Cu-0.5Mg-0.5Ag$  alloy.* Acta Metallurgica et Materialia 40 (1992) 2451-2462.
- 126.S. P. RINGER, K. HONO, T. SAKURAI, I. J. POLMEAR. *Cluster hardening in  $Al-Cu-Mg$  alloys.* Scripta Materialia 36 (1997) 517–521.
- 127.S. P. RINGER, K. HONO, I. J. POLMEAR, T. SAKURAI *Precipitation processes during the early stages of aging in  $Al-Cu-Mg$  alloys.* Applied Surface Sciences 94/95 (1996) 253–260.
- 128.M. KARLIK, B. JOUFFREY. *High resolution electron microscopy of Guinier-Preston (GP1) zones in  $Al-Cu$  based alloys.* Acta Materialia 45 (1997) 3251–3263.
- 129.K. M. KNOWLES, W. M. STOBBS. *The structure of  $\{111\}$  age-hardening precipitates in  $Al-Cu-Mg-Ag$  alloys.* Acta Crystallographyca B44 (1988) 207–227.
- 130.J.A. TAYLOR, B.A. PARKER, I. J. POLMEAR. *Precipitation in  $Al-Cu-Mg-Ag$  casting alloys.* Proceedings of “Point defect behaviour and diffusional processes”. University of Bristol (1976).
- 131.C. WOLVERTON. *First-principles prediction of equilibrium precipitate shapes in  $Al-Cu$  alloys.* Philosophical Magazine Letters 79 (1999) 683-690.
- 132.L. REICH, M. MURAYAMA, K. HONO. *Evolution of the  $\Omega$  phase in an  $Al-Cu-Mg-Ag$  alloy- A three dimensional atom probe study.* Acta Materialia 46 (1998) 6053-6062.

- 133.S.G FRIES, I. HURTADO, T. JANTZEN, P.J. SPENCER, K.C. HARI KUMAR.  
*Present achievements, problems and perspectives associated with a semi- empirical study Al-Mg-Cu-Si-Zn light alloy system.* Journal of Alloys and Compounds 267 (1998) 90-99.
- 134.K. MATSUDA, D. TEGURI, Y. UETANI, T. SATO, S. IKENO. *Cu-segregation at the Q/a-Al interface in Al-Mg-Si-Cu alloy.* Scripta Materialia 47 (2002) 833–837.