

11161
1
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN



“TRATAMIENTO TÉRMICO DE LA ALEACIÓN
ZN-21 Al2. 1^o OBTENIDA POR
COLADA CONTINUA”

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN INGENIERIA
(METAL-MECANICA)

P R E S E N T A

SOCORRO CARMONA ESTRADA

ASESOR: DR. JAIME HINOJOSA TORRES

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX. 1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

111072



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVANZADA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES-CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES - Cuautitlán
Presente.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "TRATAMIENTO TERMICO DE LA ALEACION ZN-21 Al2. 1Cu OBTENIDA POR COLADA CONTINUA".

que presenta el (la) alumno (a) SOCORRO CARMONA ESTRADA

con Núm. de cuenta 8005414-0 N° Exp. 100931036

para obtener el grado de MAESTRIA EN INGENIERIA (METAL-MECANICA)

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli _____ a 18 de Diciembre de 19 98

NOMBRE DE LOS SINODALES

PRESIDENTE: DR. JAIME HINOJOSA TORRES

VOCAL: M.I. ALBERTO REYES SOLIS

SECRETARIO M.I. MARCO ANTONIO ALARCON RAMIREZ

1er. SUPL. M.I. ANA MARIA PANIAGUA MERCADO

2do. SUPL. M.I. FELIPE DIAZ DEL CASTILLO

Quiero agradecer a:

A mi esposo Carlos por el infinito apoyo y dedicación que me ha brindado siempre, y que gracias a su paciencia y amor sigo adelante

A mi hijo por ese amor que me tiene ya que es la fuerza que me empuja a esforzarme día con día.

A mis padres que en cada momento de mi vida me han apoyado

A mis hermanos por el cariño que me tienen.

A todo mi servicio social por el apoyo que me brindan día a día.

A mis amigos:
Lupita, Olea, Moisés, Miguel, Victor,
Ramón, Alicia, Juanita, Rebe, Gabo,
Jaime, Rafael, Lira, Felipe, Carlos
Gomez y a todos aquellos que siempre
han estado a mi lado.

A Jesús Cruz ya que gracias a su
apoyo pude estudiar mi maestría

Al Ing. José Luis Buenrostro “mi jefe”
por ser como es.

Al Dr. Jaime Hinojosa por la
dedicación que puso para la
culminación del presente trabajo

A mis sinodales por el tiempo que
emplearon para la revisión de la
tesis.

INDICE

INTRODUCCIÓN	I
<i>CAPITULO I</i>	
EXPERIMENTACIÓN	1
1.1. Preparación de muestras	2
1.2. Tratamiento térmico	2
1.3. Preparación de las probetas	2
1.4. Medidas de dureza	3
1.5. Microscopía por barrido electrónico	3
1.6. Rayos X	4
<i>CAPITULO II</i>	
RESULTADOS	5
2.1. Dureza	5
2.2. Rayos X	14
2.3. Microestructura	27
<i>CAPITULO III</i>	
DISCUSIÓN	31

CAPITULO IV

CONCLUSIONES	34
APENDICE I	36
APENDICE II	38
APENDICE III	40
REFERENCIAS	46

INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años se han llevado a cabo investigaciones sistemáticas acerca de nuevas aleaciones de Al-Zn. Tomando en cuenta que en México se encuentran grandes yacimientos del mineral con alto contenido de zinc, es menester hacer un uso racional de dicho mineral.

En la Universidad Nacional Autónoma de México se desarrolló la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso). Dicho material es prácticamente la aleación eutectoide del sistema Al-Zn modificada con Cu. Las propiedades mecánicas de la aleación se ven sensiblemente mejoradas con la adición de cobre, ya que tanto su dureza como su esfuerzo a la cedencia en compresión se ven aumentados. En forma básica, dicha aleación está formada por dos fases: a) la fase α que es rica en aluminio con una estructura cúbica centrada en las caras (CF); b) la fase η que es rica en zinc con una estructura hexagonal compacta (HC). En ambas fases está disuelta una cierta cantidad de cobre.

Las principales características de esta aleación son:

- Funde en el rango de 421 a 481 °C, lo que permite el uso de equipo sencillo y económico para fundirla, obteniéndose también un ahorro importante de energía.
- Su densidad es de 5.4 g/cm³; esto es, pesa el doble que el aluminio (2.7 g/cm³) y 34% menos que el acero (7.8 g/cm³).
- Su color es gris claro pero se oscurece con el paso del tiempo; sin embargo, posee buena resistencia a la corrosión a diversos ambientes debido a la formación de una película de óxido de aluminio que protege al metal base.

Se ha encontrado que la aleación Zn-22Al-Cu (% peso) se puede procesar fácilmente por medio de colada continua.

Adicionalmente, los sólidos de esta aleación obtenida mediante colada continua son susceptibles de ser sometidos a tratamiento térmico, ampliando aún más el rango de posibilidades y por ende el de aplicaciones.

El Zinalco se ha empleado en tubos y en algunas barras empleadas en las estaciones del metro, cuando se le trata adecuadamente puede ser empleado en estructuras delgadas o no muy rígidas.

Las barras de la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) fueron preparadas mediante la técnica de colada continua, empleando para ello un dispositivo de laboratorio capaz de producir barras de 3 centímetros de diámetro y 1.5 metros de longitud. El proceso de colada continua involucra un enfriamiento brusco y se utiliza con frecuencia en la producción de lingotes rectangulares para laminar placas y láminas muy delgadas, y lingotes cilíndricos para manufacturar barras para extrusión, secciones huecas, y alambres. El molde en forma de anillo que se emplea para enfriar el metal, se fabrica de una aleación de aluminio que tenga buena conductividad térmica. Estos moldes tienen una profundidad de 100 a 150 mm y sus paredes delgadas se enfrían mediante un suministro constante de agua. La base del molde se puede bajar, ya sea por medios mecánicos o hidráulicos a una velocidad que se puede controlar para adaptarse a la aleación y al tamaño de los lingotes que son variables. Al iniciar el vaciado se vierte el metal fundido dentro del molde a régimen constante. A medida que el nivel del metal líquido se acerca a la parte más alta del molde, se pone en marcha el mecanismo descendente que soporta la base a una velocidad predeterminada y la rapidez del vaciado se ajusta para mantener un nivel constante del metal dentro del molde; el casco solidificado que contiene un núcleo líquido se somete a un enfriamiento brusco mediante chorros de agua que se dirigen contra el lingote que emerge, y se continúa vertiendo metal hasta que el lingote tenga la longitud deseada,

(la cual está limitada por el recorrido del dispositivo descendente, la capacidad del horno y el número de lingotes vaciados en forma simultánea).

El objetivo de éste trabajo es el de presentar un estudio de las barras de la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) tratadas térmicamente, determinando la variación en la dureza; enfocándose en las *transformaciones de fase en estado sólido* y en los cambios microestructurales. Las técnicas que se utilizaron para el estudio fueron: medidas de dureza, microscopía por barrido electrónico y difracción de rayos X.

CAPITULO I

EXPERIMENTACIÓN

La barra de la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) fue obtenida por colada semicontinua, empleando para ello un dispositivo de laboratorio capaz de producir barras de 3 centímetros de diámetro y 1.5 metros de longitud [1]. Se hace hincapié en que el sólido así preparado se encuentra en estado metaestable, pues tanto la microestructura como las fases cristalinas son susceptibles de cambios cuando este sólido es calentado. Ver Figura 1.



Figura 1. Dispositivo empleado para la solidificación rápida de la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) mediante la técnica de colada semicontinua.

1.1 Preparación de muestras

De la parte media de las barras (zona donde la solidificación alcanza un régimen estacionario) obtenidas por colada semicontinua se cortaron y maquinaron pequeños cilindros de aproximadamente 2 centímetros de altura, pues cilindros de este tamaño son fáciles de manipular para su preparación y estudio.

1.2 Tratamiento térmico

Para el tratamiento de envejecimiento se empleó un horno eléctrico marca “Thermolyne” de 2800 cm³ de espacio útil, capaz de disipar una potencia de 2240 Watts. El controlador del horno marca “Omega” fue capaz de permitir variaciones en la temperatura de ± 5 K. Cabe aclarar que el controlador se calibró previamente empleando una mezcla de agua destilada y hielo para los 273.16 K y agua destilada en ebullición para los 376.16 K. Después de la calibración y luego de la puesta en operación del horno, cinco probetas fueron introducidas en el horno previamente calentado a 523 K, aclarando que las probetas se colocaron lo más próximo posible al termopar. Finalmente, al término de cada período preestablecido se retiró una probeta a la vez permitiendo su enfriamiento al aire. Se hace la observación que toda la operación de envejecimiento se repitió tres veces con el fin de detectar errores de procedimiento.

1.3 Preparación de las probetas

Sobre una de las caras de cada una de las probetas envejecidas se realizó un pulido especular. Para ello, el desbaste se obtuvo mediante el uso de papeles abrasivos y agua como lubricante sobre un disco rotatorio; al acabado especular se llegó mediante el empleo de alúmina en partículas de 1 y 1/4 μm en solución

acuosa sobre paño “microcloth” adherido a otro disco giratorio. La limpieza de cada una de las probetas al término del pulido se hizo con chorro de agua, rociado de metanol, secado con aire comprimido.

1.4 Medidas de dureza

Las mediciones de dureza Vickers fueron realizadas sobre las caras pulidas de cada una de las probetas empleando un durómetro marca "Wolpert". La punta del penetrador utilizado fue la pirámide de diamante de base cuadrada con un ángulo de 136° en el vértice. La carga empleada fue de 5 kg.

1.5 Microscopía por barrido electrónico

De las probetas envejecidas, después de haber servido para las mediciones de dureza, se maquinaron cilindros de 1 centímetro de diámetro y 1 centímetro de altura. A una de las caras de tales cilindros se le pulió a espejo en la misma forma como a las probetas empleadas para las mediciones de dureza. Sobre las caras pulidas de cada probeta se realizó un ataque químico con una solución de 200 g de CrO_3 + 15 g de Na_2SO_4 en un litro de H_2O , enjuague en una solución de 200 g de CrO_3 en un litro de H_2O , lavado en el chorro de agua, inmersión en metanol y secado con aire a presión [2,3]. Cabe mencionar que en la manipulación de las muestras se usaron guantes de material plástico para evitar la contaminación de las probetas, ya que se sabe que la grasa humana es difícil de evaporar presentando dificultades para obtener el vacío adecuado en la cámara portamuestras del microscopio. La observación de la microestructura a 261, 938, 1580 y 1771 aumentos se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca “JEOL” de 25 kilovoltios. La impresión de la imagen se realizó en la cámara fotográfica

integrada al microscopio, mediante el empleo de película en blanco y negro con formato de 47 x 62 milímetros especial para microscopio electrónico.

1.6 Rayos X

Discos de aproximadamente un milímetro de espesor fueron extraídos de las probetas envejecidas con ayuda de una cortadora de disco con borde de diamante marca “Isomet”. Dichos discos fueron ajustados al diámetro del portamuestras del difractor mediante un simple corte mecánico. El polvo recuperado en el corte de cada disco fue clasificado y también analizado a los rayos X. El difractor utilizado es de marca “SIEMENS” modelo D5000 y tiene acoplada una computadora PC con un programa (Difrac/AT versión 2.0) que permite controlar al difractor y capturar la información emitida por éste.

CAPITULO II

RESULTADOS

2.1 Dureza

La dureza es una cualidad de todos los materiales sólidos, varias son las causas que la originan siendo dos de las principales, en los materiales cristalinos, la escasez de sistemas de deslizamiento y la intensidad del enlace atómico. Además, si se considera que en los materiales policristalinos de interés tecnológico existen defectos como vacancias, impurezas, dislocaciones, fallas de apilamiento y límites de grano, dichos defectos también afectarán el comportamiento plástico y por ende la dureza de estos materiales. Los esfuerzos internos que son consecuencia del desplazamiento de los átomos fuera de su posición de equilibrio en la red en sitios locales o en amplios volúmenes, también producen notables cambios en la dureza. Las transformaciones de fase (transformaciones alotrópicas) debidas a cambios de temperatura y las que se dan por precipitaciones de soluto en las aleaciones sobresaturadas, también son causa de que la propiedad en cuestión sufra alteraciones.

El caso que nos ocupa, es determinar los cambios en la dureza de la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) obtenida por colada continua y envejecida a 523 K, las causas que podrían dar lugar a cambios en la dureza con el tratamiento térmico indicado anteriormente son: a) transformaciones de fase; b) cambios en la forma (crecimiento de grano); c) redistribución de soluto.

A través de la colada continua, que es una técnica, entre otras, que permite pasar rápidamente (10^3 K/s) del estado líquido al sólido, se puede alcanzar un alto grado de homogeneidad en el tamaño y forma de los granos y distribución de los aleantes. Así, aunque el contenido del o los elementos aleantes rebasen el límite de solubilidad en equilibrio, podrá obtenerse un sólido químicamente homogéneo pero metaestable y en algunos casos inestable.

La aleación Zn-22Al-2Cu (%en peso) es prácticamente la aleación eutectoide del sistema Al-Zn modificada con cobre. Los radios covalentes del Zn, Al y Cu son 0.125 nm, 0.118 nm y 0.117 nm respectivamente. Luego, la poca diferencia en los tamaños atómicos hace que la aleación sea una mezcla mecánica de dos soluciones sólidas sustitucionales de acuerdo con las reglas de Hume-Rothery; siendo tales, la solución sólida α y la solución sólida η del sistema Al-Zn. La solución sólida α es rica en aluminio y tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CF) con doce sistemas de deslizamiento; mientras que, la solución sólida η es rica en zinc y posee una estructura cristalina hexagonal compacta (HC) con únicamente tres sistemas de deslizamiento. En cuanto al cobre, el bajo contenido de cobre en esta aleación hace que éste entre en solución tanto en la solución sólida α como en la solución sólida η , y algunas veces forme parte de la fase metaestable ε (CuZn_4 o CuZn_5); sin embargo, como consecuencia de tratamientos térmicos, al cobre se le encuentra formando parte del compuesto ternario τ' ($\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$) a manera de precipitado estable lo que podría dar lugar a endurecimiento del material.

En la estructura granular que se obtuvo en esta aleación se observa que tanto en el interior de las celdas como en la zona interdendrítica la morfología

presentó una microestructura laminar; Ver Figura 6. El envejecimiento artificial realizado al sólido provocó un engrosamiento de las laminas mencionadas y seccionó los límites de las celdas, permitiéndose con dicho seccionado que se fusionaran las láminas del interior de las celdas con aquellas de la zona interdendrítica de igual composición; Ver Figura 9. Como se sabe, con el crecimiento de grano va acompañado un reblandecimiento de los materiales metálicos por el deslizamiento que se puede dar en los límites de grano; sin embargo, en este caso, el engrosamiento laminar podría provocar reblandecimiento pero no así la fusión entre láminas, ya que la fusión de láminas intracelulares con las de la zona interdendrítica elimina la posibilidad de deslizamiento de las celdas a través de sus límites. Con lo anterior, los mecanismos de deformación plástica posibles, para el material en estudio, se reducen solamente a deslizamiento de planos atómicos al interior de cada fase.

Estudios recientes en el sistema Al-Zn han evidenciado la existencia de una fase rica en zinc termodinámicamente metaestable denominada η' [4]. Dicha fase tiene una estructura hexagonal compacta (HC) y en nuestro material se observó desde el sólido obtenido directamente de la colada por lo que en este trabajo se le denominará η'_c . Aunque existen trabajos internacionales sobre la existencia de esta fase metaestable, persiste la idea de que ésta podría ser en realidad la solución sólida rica en zinc η con bajo contenido de aluminio y cobre [5]. En este trabajo se considerará la existencia de tal fase η'_c apoyándonos en la definición de lo que constituye una fase. Luego, para llegar al entendimiento de los cambios ocurridos en la dureza de la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) solidificada rápidamente por colada semicontinua y envejecida a 523 K por diferentes períodos, serán atribuidos

dichos cambios a transformaciones de fase y a cambios en la composición que se deducen por las alteraciones en la magnitud de los parámetros de celda debido a la admisión o expulsión de los elementos aleantes de las fases η'_c , ϵ , y α .

Los valores de la dureza media determinados experimentalmente en las muestras envejecidas a 523 K por diferentes períodos se muestran en la Tabla a continuación

Tabla I

Valores de la dureza media Vickers determinada experimentalmente en la probeta obtenida directamente de colada y en las probetas envejecidas a 523 K durante ½ hora, 1 hora, 3, 6 y 10 horas. La carga empleada fue de 5 kg.

Tiempo de envejecimiento (horas)	dureza Vickers media (kg./mm ²)
0	130.68
0.5	130.60
1	130.08
3	123.16
6	127.72
10	125.32

Nota: Se realizaron 10 impresiones en cada probeta.

Con objeto de resaltar los cambios en la dureza de la aleación envejecida, los valores anteriores fueron graficados. En la Figura 2 se puede observar la intensidad de los cambios y el momento en el que ocurren.

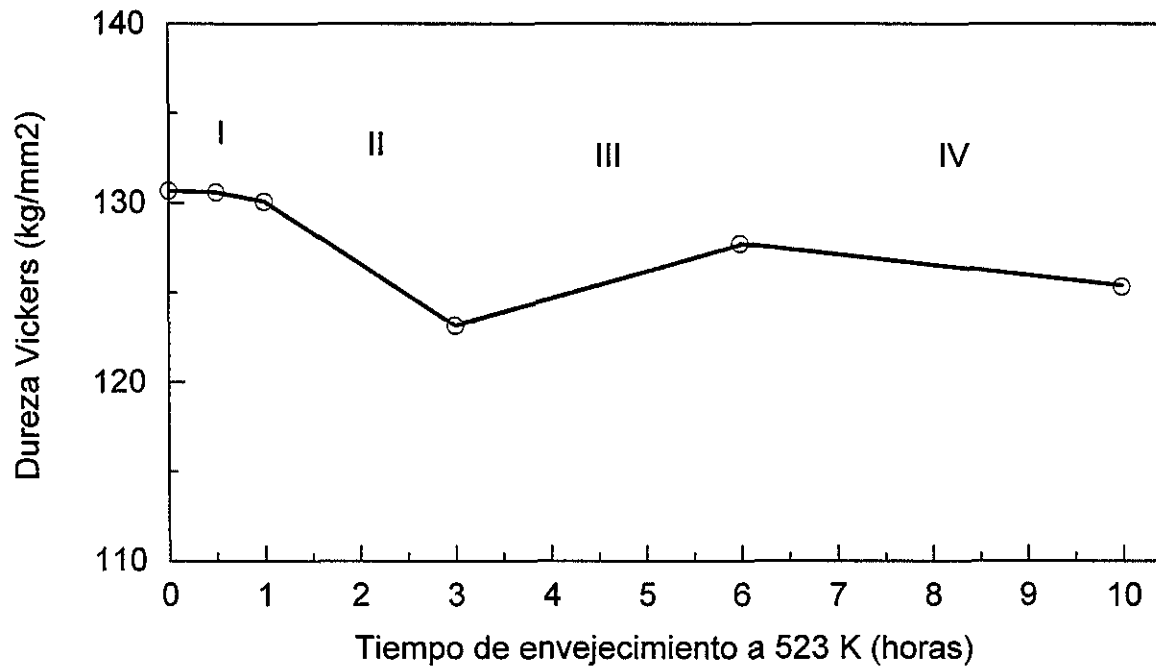


Fig. 2 Curva de dureza de la probeta sin tratamiento y de las probetas envejecidas a 523 K por diferentes periodos.

La curva de dureza mostrada en la Figura anterior presenta cuatro etapas. Luego, apoyándose en lo que establece George E. Dieter, en el Capítulo 6 del texto *Mechanical Metallurgy* (segunda edición), de que “La introducción de átomos de soluto en solución sólida en la red del átomo solvente invariablemente produce una aleación que es más dura que el metal puro” [6], los cambios de dureza observados serán atribuidos a cambios en la composición de las fases cristalinas.

2.1.1 Primer etapa

En la primer etapa, que va desde la dureza media de la probeta obtenida directamente de colada hasta la dureza media de la probeta envejecida durante una hora, se observa una disminución pequeña aproximadamente del 0.46 %. Haciendo referencia a los patrones de difracción de rayos x, durante esta etapa desaparece la fase metaestable ϵ (CuZn_4 o CuZn_5), que se detectó en la probeta obtenida directamente de colada, y aparece la fase τ' ($\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$) a la $\frac{1}{2}$ hora de envejecimiento. Además, en el patrón de difracción de la probeta envejecida $\frac{1}{2}$ hora se observa un traslape de dos picos en el intervalo $38.17^\circ < 2\theta < 38.65$, lo que puede notarse por el cambio de pendiente a $2\theta = 38.4^\circ$ de la línea lateral izquierda del pico correspondiente a la reflexión del plano (111) de la fase α . Este segundo pico observado parcialmente corresponde al aluminio Al que es termodinámicamente estable e indica que se ha dado inicio a la nucleación y crecimiento de esta fase; metalográficamente ésto se podrá observar como una segregación en las zonas ricas en aluminio lo que provocaría invariablemente endurecimiento de tales zonas por incoherencia entre el Al y la fase α . En los patrones de difracción también se observaron variaciones en la magnitud de los

parámetros de red; así, en el caso de la fase η'_c , el parámetro a cambió de 2.65 a 2.67 Å y el parámetro c cambió de 4.884 a 4.892 Å; mientras que, en el caso de la fase α , el parámetro a cambió de 4.024 a 4.038 Å. Una consulta al manual de estructuras cristalinas permite ver que la solución sólida η tiene parámetros $a = 2.66$ Å y $c = 4.92$ Å. Luego, respecto a la fase η'_c , el cambio en el parámetro c indica una tendencia a incrementar su magnitud con el envejecimiento para alcanzar el valor que posee dicho parámetro en la fase estable η ; mientras que, el parámetro a puede decirse que en esta etapa alcanzó prácticamente, por sustitución de átomos, el tamaño que tiene éste en la fase estable η . Recurriendo nuevamente a los tamaños atómicos, el que el parámetro c de dicha fase aumente significa la emisión de átomos de soluto (probablemente cobre) fuera de la celda y admisión de átomos de zinc, lo que da como resultado un reblandecimiento de esta fase. Por otra parte, el manual también permite ver que la solución sólida α estable tiene un parámetro de red $a = 4.032$ Å; luego, puesto que al final de esta primer etapa el parámetro a de la fase α alcanza un valor de 4.038 Å, dicho resultado representa una inestabilidad por sobresaturación de soluto (zinc, cobre) en dicha fase, lo que repercute en un endurecimiento de esta segunda fase. En resumen, en esta etapa, puesto que la dureza del sólido es la suma pesada de las durezas de las fases que la componen, y ya que hubo un reblandecimiento de la fase η'_c y un endurecimiento de la fase α , el resultado es que la dureza total solo tuvo una reducción del 0.46 %. Cabe aclarar que la sobresaturación de la fase α es lo que da origen a la segregación de la fase Al por descomposición de la primera.

2.1.2 Segunda etapa

En la segunda etapa, que va desde la dureza media de la probeta envejecida durante una hora hasta la dureza media de la probeta envejecida durante tres horas, se observa una caída brusca aproximadamente del 5.32%. Recurriendo nuevamente a los patrones de difracción, en el que corresponde a la muestra envejecida durante tres horas es muy claro el traslape de los picos producidos por la reflexión del plano (111) de la fase Al (pico izquierdo) y de la fase α (pico derecho) con máximos en $2\theta = 38.43^\circ$ y $2\theta = 38.50^\circ$ respectivamente. En cuanto a los parámetros de celda de las fases mayoritarias presentes, se observó lo que se describe a continuación. El parámetro de red a de la fase η'_c prácticamente no sufrió cambio; sin embargo, el parámetro de red c de esta fase aumentó de 4.892 Å a 4.894 Å, lo que implica una emisión de átomos de soluto (probablemente cobre) de la celda y admisión de átomos de zinc, dando como resultado el reblandecimiento de esta fase. En cuanto a la fase α , el parámetro de red a permaneció constante, conservándose la dureza de las fases ricas en aluminio (Al, α) durante este intervalo. Luego, en consecuencia con los resultados observados, puesto que la fase η'_c es la única que se reblandeció con el envejecimiento a tres horas como ya se explicó, el sólido mostrará un reblandecimiento general tal y como se observa en la curva de dureza.

2.1.3 Tercera etapa

En la tercera etapa, que va desde la dureza media de la probeta envejecida durante tres horas hasta la dureza media de la probeta envejecida durante seis horas, se observa endurecimiento del sólido. Nuevamente refiriéndonos a los

patrones de difracción, en el que corresponde a la probeta envejecida durante seis horas es muy clara la presencia de las fases Al y α que se manifiesta a través de los picos localizados a $2\theta=8.43^\circ$ y $2\theta=38.58^\circ$ producidos por la reflexión del plano (111) de ambas fases respectivamente. En cuanto a los parámetros de red de las fases mayoritarias presentes, los parámetros de celda tanto de la fase α como de la fase η'_c sufrieron contracciones (el parámetro de red a de la fase α disminuyó 0.09906 %, el parámetro de red a de la fase η'_c disminuyó 0.12976 %, el parámetro de red c de la fase η'_c disminuyó 0.1226 %). Tales contracciones, como se podrá notar, afectan más a la fase η'_c que a la fase α . Luego, como se mencionó anteriormente, puesto que la reducción de las dimensiones de la celda de la fase η'_c no es otra cosa que la inserción de átomos de soluto, dicha fase se endurece durante este intervalo [7]. Además, al término de este período la diferencia entre los parámetros de red de las fases Al y α es de 0.019 Å, lo que implica cierto grado de incoherencia entre dichas fases que representa una barrera para el deslizamiento de planos. De esta manera, con lo anterior expuesto, es de esperarse el endurecimiento observado en nuestro material de estudio en el intervalo analizado.

2.1.4 Cuarta etapa

Finalmente, en esta última etapa, que va desde la dureza media de la probeta envejecida durante seis horas hasta la dureza media de la probeta envejecida durante diez horas, la dureza exhibe una reducción del 1.88 %. Recurriendo al patrón de difracción de rayos x de la probeta envejecida durante diez horas, es sumamente clara la descomposición de la fase α en Al; tal aseveración puede comprobarse por la presencia de los picos localizados a $2\theta = 38.43^\circ$ y $2\theta = 38.6^\circ$

en dicho patrón y que es producida por la reflexión del plano (111) de las fases Al y α respectivamente. Refiriéndose a los parámetros de red, sólo los parámetros a de la fase α y el parámetro c de la fase η'_c sufrieron cambios. El parámetro a de la fase α alcanzó el valor de 4.032 Å que es valor que tiene en la fase α estable; mientras que, el parámetro c de la fase η'_c se redujo de 4.888 Å a 4.886 Å. Apoyándonos en el razonamiento utilizado con anterioridad, puede decirse que esta reducción de los parámetros incide en un endurecimiento de las fases (en η'_c por la admisión de soluto (probablemente Cu), en las zonas ricas en aluminio por la discordancia de los parámetros de red del Al y de α). Sin embargo, la curva de dureza muestra un reblandecimiento del material. Dicho reblandecimiento observado puede explicarse porque a las diez horas de envejecimiento la microestructura ya no muestra aspecto laminar, como podrá notarse en la micrografía correspondiente, empezando a participar en la deformación plástica el deslizamiento a través de los límites de grano. Dicho mecanismo, se sabe, es el responsable de la superplasticidad que presentan los materiales a base de Zn y Al.

2.2 Rayos x

Los patrones de difracción de rayos x que se obtuvieron al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5406$ Å) el disco de la probeta sin tratamiento térmico y los discos de las probetas envejecidas, son mostrados en el Apéndice A de esta tesis. La rapidez de barrido angular en todos los casos fue de 1 grado/min. Cabe mencionar que aunque los polvos que resultaron del corte de las probetas también fueron irradiados, solo los difractogramas correspondientes a los discos son considerados en este trabajo dadas las similitudes.

Tabla II

Ángulos 2θ y distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción del patrón obtenido al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra obtenida directamente de colada. Los planos difractantes de la fase respectiva correspondientes a cada pico también son listados así como la estructura cristalina de cada fase.

ángulo 2θ (grados)	distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$	Plano Difractante	Fase Cristalina	Estructura cristalina
36.78	2.442	(0002)	η'_c	HC
37.90	2.372	(1010)	ϵ	HC
38.80	2.319	(111)	α	CF
39.22	2.295	(1010)	η'_c	HC
42.40	2.130	(0002)	ϵ	HC
43.58	2.075	(1011)	η'_c	HC
45.03	2.012	(002)	α	CF

Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras(CF).

Tabla III

Ángulos 2θ y distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción del patrón obtenido al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra envejecida media hora a 523 K. Los planos difractantes de la fase respectiva correspondientes a cada pico también son listados así como la estructura cristalina de cada fase.

ángulo 2θ (grados)	Distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$	plano difractante	fase cristalina	estructura cristalina
36.62	2.450	(0002)	η'_c	HC
38.43	2.340	(111)	Al	CF
38.50	2.335	(111)	α	CF
38.82	2.315	(1010)	η'_c	HC
41.38	2.180	---	Al_2O_3	R
43.20	2.093	(1011)	η'_c	HC
44.02	2.055	(110)	τ'	R
44.80	2.021	(002)	α	CF

Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras (CF); Romboédrica (R).

Tabla IV

Ángulos 2θ y distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción del patrón obtenido al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra envejecida una hora a 523 K. Los planos difractantes de la fase respectiva correspondientes a cada pico también son listados así como la estructura cristalina de cada fase.

ángulo 2θ (grados)	distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$	plano difractante	fase cristalina	estructura cristalina
36.70	2.446	(0002)	η'_c	HC
38.43	2.340	(111)	Al	CF
38.58	2.332	(111)	α	CF
38.85	2.313	(1010)	η'_c	HC
41.32	2.183	---	Al_2O_3	R
43.22	2.090	(1011)	η'_c	HC
44.02	2.050	(110)	τ'	R
44.82	2.019	(002)	α	CF

Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras (CF); Romboédrica (R).

Tabla V

Ángulos 2θ y distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción del patrón obtenido al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra envejecida tres horas a 523 K. Los planos difractantes de la fase respectiva correspondientes a cada pico también son listados así como la estructura cristalina de cada fase.

ángulo 2θ (grados)	distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$	plano difractante	fase cristalina	estructura cristalina
36.70	2.447	(0002)	η'_c	HC
38.43	2.340	(111)	Al	CF
38.50	2.333	(111)	α	CF
38.85	2.312	(10 $\bar{1}$ 0)	η'_c	HC
41.36	2.181	---	Al_2O_3	R
43.20	2.090	(10 $\bar{1}$ 1)	η'_c	HC
44.00	2.056	(110)	τ'	R
44.80	2.019	(002)	α	CF

Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras (CF); Romboédrica (R).

Tabla VI

Ángulos 2θ y distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción del patrón obtenido al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra envejecida seis horas a 523 K. Los planos difractantes de la fase respectiva correspondientes a cada pico también son listados así como la estructura cristalina de cada fase.

ángulo 2θ (grados)	distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$	plano difractante	fase cristalina	estructura cristalina
36.70	2.444	(0002)	η'_c	HC
38.43	2.340	(111)	Al	CF
38.58	2.329	(111)	α	CF
38.88	2.309	(10 $\bar{1}$ 0)	η'_c	HC
41.40	2.179	---	Al_2O_3	R
43.30	2.088	(10 $\bar{1}$ 1)	η'_c	HC
44.00	2.056	(110)	τ'	R
44.80	2.017	(002)	α	CF

Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras (CF); Romboédrica (R).

Tabla VII

Ángulos 2θ y distancias interplanares correspondientes a los picos de difracción del patrón obtenido al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra envejecida diez horas a 523 K. Los planos difractantes de la fase respectiva correspondientes a cada pico también son listados así como la estructura cristalina de cada fase.

ángulo 2θ (grados)	distancia interplanar $d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$	plano difractante	fase cristalina	estructura cristalina
36.78	2.443	(0002)	η'_c	HC
38.43	2.340	(111)	Al	CF
38.60	2.328	(111)	α	CF
38.98	2.309	(1010)	η'_c	HC
41.42	2.178	---	Al_2O_3	R
43.20	2.088	(1011)	η'_c	HC
44.00	2.056	(110)	τ'	R
44.82	2.016	(002)	α	CF

Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras (CF); Romboédrica (R).

Los ángulos 2θ en que aparecieron los máximos de los picos, los planos en condición de Bragg de la fase cristalina, y, la distancia entre dichos planos calculada mediante la ley de Bragg, son mostrados en las Tablas II, III, IV, V, VI y VII a efecto de racionalizar los resultados.

En la Tabla II se puede notar que las fases η'_c , ϵ y α son las constituyentes de la barra obtenida directamente de colada como ya se mencionó; sin embargo, en las Tablas III, IV, V, VI y VII la experiencia mostró que las fases η'_c , τ' , Al y α son las que conforman el material envejecido a 523 K por diferentes periodos. Luego, de lo anterior, se destaca la transformación de la fase ϵ en la fase τ' y la segregación de Al a partir de la fase α como consecuencia del envejecimiento. La transformación $\epsilon \rightarrow \tau'$ ya ha sido observada anteriormente, encontrándose en la literatura en trabajos relativos al sistema Al-Zn-Cu [8]. Por otra parte, la segregación de Al a partir de la fase α es un resultado normal que ocurre cuando la solución sólida α (sobresaturada con Zn) es tratada térmicamente, pues, mediante dicho tratamiento se propicia que la solución sólida α alcance el equilibrio químico. Siendo consecuente con las leyes de Fick, y considerando que los potenciales químicos deberán alcanzar un estado termodinámico tal que propicie la disminución de la energía libre del sólido, es un resultado normal que el intercambio de materia mediante difusión atómica producirá dicha segregación y la transformación de fase $\epsilon \rightarrow \tau'$ al activar térmicamente dicho material.

En las Tablas III, IV, V, VI, VII también puede observarse que de un periodo de envejecimiento a otro los parámetros de celda de las fases η'_c y α sufren modificaciones; ver Figuras 1, 2, 3, 4, 5. Recurriendo nuevamente al hecho de que los radios covalentes del Zn, Al, Cu son 0.125, 0.118, 0.117nm

respectivamente, se deduce que las modificaciones que sufren los parámetros de celda de las fases η'_c y α son a consecuencia del tipo y cantidad de soluto que entra o sale de dichas fases debido a la difusión atómica. Así, es de subrayar que durante la primera media hora de envejecimiento, los parámetros de celda de las fases η'_c y α observan una tendencia lineal decreciente de poca pendiente de alcanzar los valores característicos de las fases estables; sin embargo, el parámetro c de la fase η'_c aunque finalmente también tiende a alcanzar el valor de la fase estable, lo hace siguiendo un patrón similar al del movimiento armónico amortiguado. Por otra parte, pensando en los sitios ocupados por el aluminio y el zinc, a medida que transcurre el envejecimiento las láminas de la microestructura cada vez se hacen más gruesas, las energías libres volumétrica y superficial disminuyen, y los potenciales químicos tanto de los granos ricos en zinc como de los granos ricos en aluminio se tornan cada vez más diferentes; formándose en la interface una barrera de potencial que impedirá gradualmente que átomos de un elemento ingresen a zonas constituidas por elementos de otra índole, lo que da como resultado que las dimensiones de la celda reduzcan la amplitud de sus alteraciones y frecuencia.

Finalmente, la modificación de los límites de grano debido al engrosamiento de las láminas por coalescencia y difusión, así como por las transformaciones de fase, dan como resultado alternación en la proporción de las fases a lo largo del tratamiento térmico; efecto cuya evidencia son los cambios en las alturas de los picos de difracción i.e. en la intensidad de la radiación difractada por los planos compactos de las fases respectivas. Ver Tabla VIII.

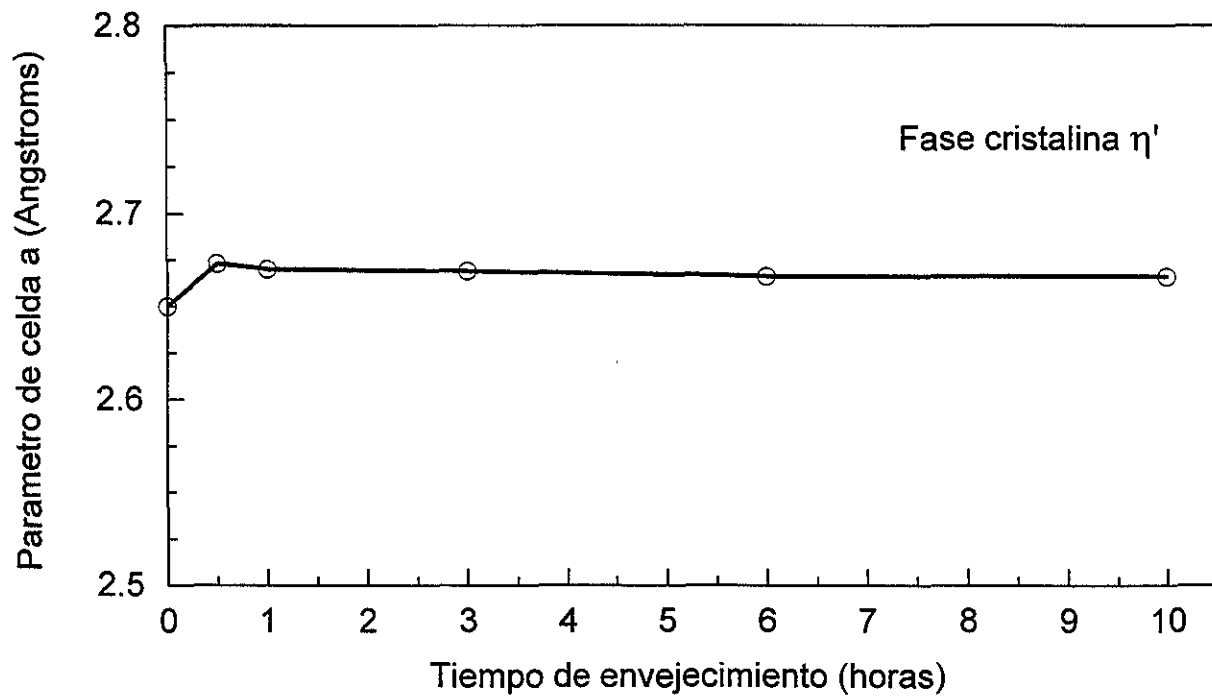


Fig. 3 Variación del parámetro de red a de la fase η'_c con el envejecimiento

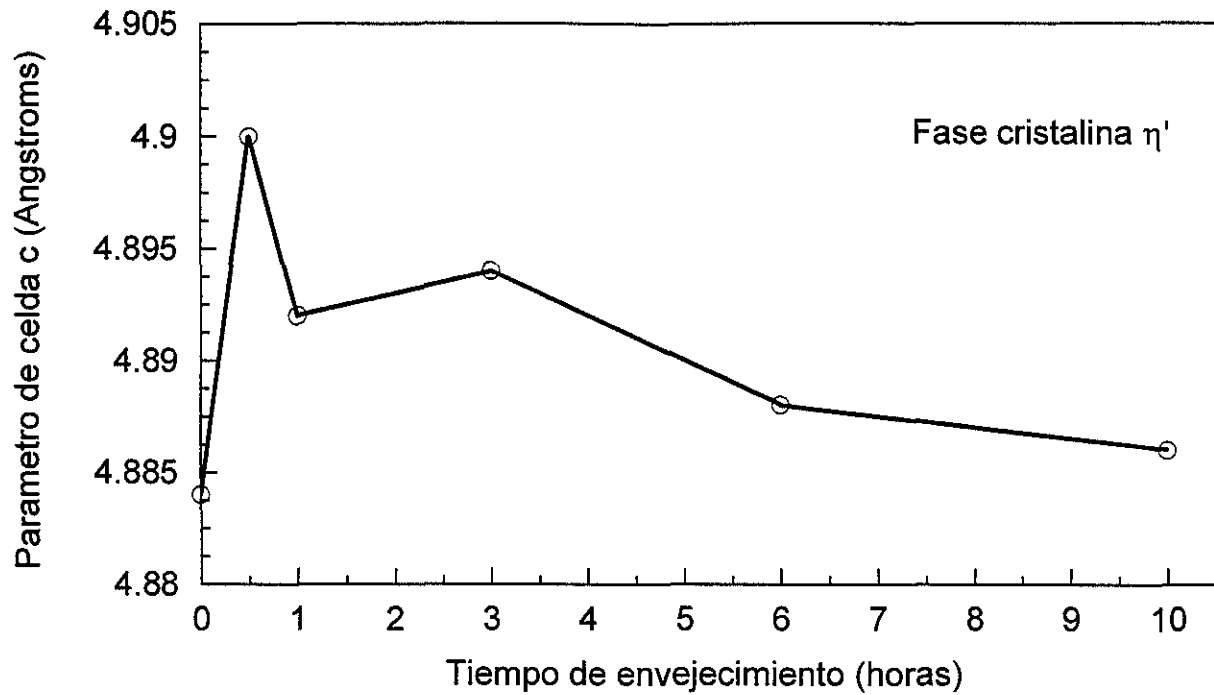


Fig. 4 Variación del parámetro de red c de la fase η'_c con el envejecimiento

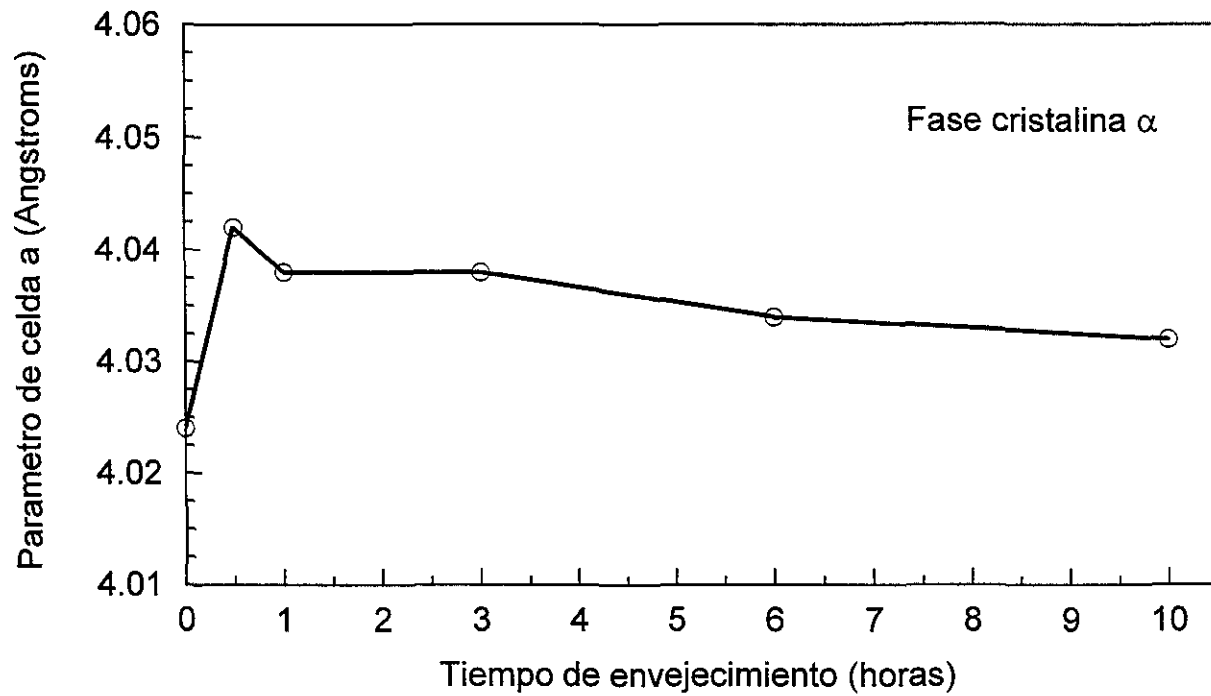


Fig. 5 Variación del parámetro de red a de la fase α con el envejecimiento

Tabla VIII

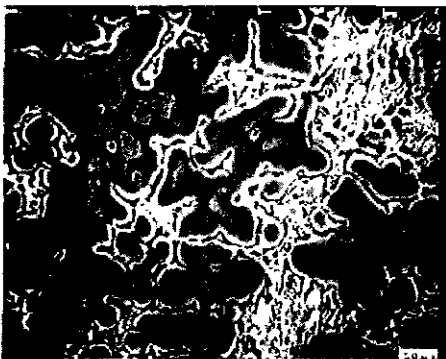
Valores de la intensidad de los picos de difracción medidos en los patrones obtenidos al irradiar con radiación $K\alpha$ de Cu la muestra sin tratamiento térmico y las muestras con diferentes tiempos de envejecimiento a 523 K. Los picos están identificados por el plano compacto de la fase cristalográfica en condición de Bragg y el correspondiente al plano (10Estructura cristalina: Hexagonal Compacta (HC); Cúbica Centrada en las Caras (CF); Romboédrica (R).0) de la fase ϵ .

envejecimiento de la muestra (horas)	$\eta'_c(0002)$ (Cps)	$\epsilon(10\bar{1}0)$ (Cps)	Al(111) (Cps)	$\alpha(111)$ (Cps)	$\tau'(110)$ (Cps)
0	1888	205		2150	
0.5	7426		>1449	2928	114
1	4339		>1260	2958	90
3	5971		>1140	2712	84
6	4060		1212	2454	54
10	3880		1522	2579	89

Intensidad: Cuentas por segundo (Cps).

2.3. Microestructura

La estructura granular de la aleación solidificada por colada continua, se encuentra constituida por brazos de dendrita equiaxiados unidos por material de composición eutéctica. Un análisis visual más profundo muestra que tales dendritas en realidad son celdas eutéctoides con microestructura laminar, y la región interdendrítica tiene el aspecto típico de los eutécticos laminares que son solidificados con una rapidez de avance de la interfase mayor que la de frente plano (Figura 6).



115 μm



10 μm

Figura 6. Micrografía obtenida con microscopio por barrido electrónico (MBE) de la probeta extraída de la barra de Zn22Al-2Cu preparada por colada continua.

En la muestra envejecida durante media hora, la microestructura de las celdas muestra transformaciones no homogéneas en su interior; esto es, dentro de la misma celda se forman zonas con láminas gruesas y zonas con láminas finas; indicando esto, que en las zonas de láminas gruesas el intercambio de materia se ha realizado más vigorosamente que en el resto de la celda. Además, también son visibles zonas donde aparecen granos de aluminio (granos oscuros) aislados inmersos en una matriz compuesta esencialmente por la fase η'_c (zonas claras) (Figura 7).



32 μm

Figura 7. Micrografía obtenida con microscopio por barrido electrónico (MBE) de la probeta extraída de la barra de Zn22Al-2Cu preparada por media hora.

En la Figura 8, que corresponde a la micrografía de la probeta envejecida por 3 horas, se puede observar que en este periodo la estructura interdendrítica pierde el aspecto laminar alcanzado por el proceso de solidificación, dando lugar a una nueva estructura a manera de red que rodea a las celdas. Dicha red está constituida primordialmente por la fase α rica en aluminio.

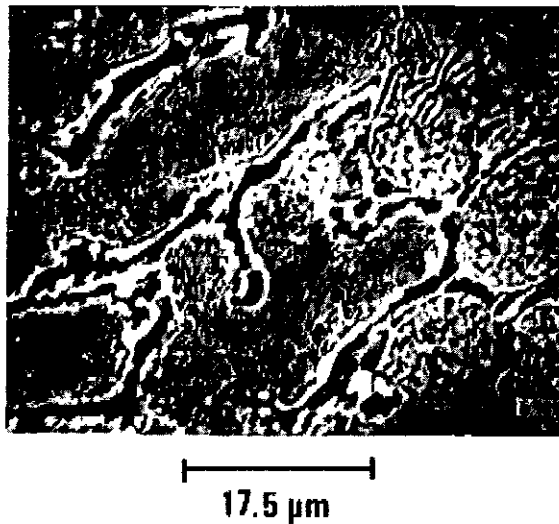


Figura 8. Micrografía obtenida con microscopio por barrido electrónico (MBE) de la probeta de Zn22Al-2Cu envejecida por tres horas a 523 K.

Finalmente, con 10 horas de envejecimiento, la estructura muestra por una parte granos aislados de aluminio (granos oscuros) inmersos en una matriz constituida por la fase metaestable η'_c , y por otra parte restos de la red rica en aluminio (fase α) (regiones de tono gris oscuro) con granos de η'_c dispersos (granos blancos); véase Figura 9.

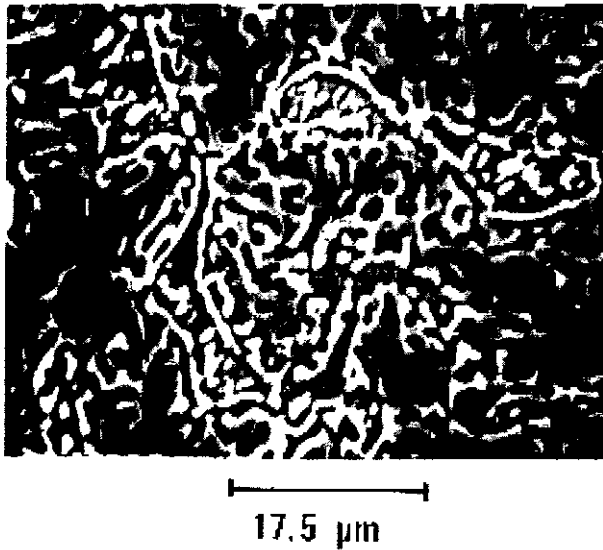


Figura 9. Micrografía obtenida con microscopio por barrido electrónico (MBE) de la probeta de Zn-22Al-2Cu envejecida por 10 horas a 523 K.

CAPITULO III

DISCUSIÓN

Los resultados encontrados en las mediciones de dureza, análisis mediante difracción de rayos x y metalografía, evidencian con claridad el alto grado de metaestabilidad que se alcanza en los sólidos de la aleación Zn-22Al-2Cu (% peso) preparados por colada semicontinua. Adicionalmente, también es un hecho, de que se dispone de un amplio período para modificar las cualidades mecánicas de tal material envejeciéndolo a 523 K; pues, tecnológicamente hablando, al sólido se le puede reblandecer sometiéndolo a envejecimiento durante 3 horas antes de llevarlo a conformado mecánico. Enseguida, una vez que a la pieza se le ha dado la forma adecuada para alguna aplicación, ésta puede ser envejecida nuevamente a 523 K durante otras 3 horas para endurecerla de nuevo. En el conformado mencionado habrá que considerar esta cualidad y adicionarla a lo que se tiene con envejecimiento puro.

Las interpretaciones dadas sobre lo que origina el cambio de dureza en esta aleación con el envejecimiento más allá de la media hora, se apoyan en la hipótesis establecida del efecto que produce la inserción de soluto en la red del solvente. Dicha inserción de soluto mediante difusión atómica es corroborada por las alteraciones de los parámetros de red detectadas por los corrimientos en 2θ de los picos de difracción de rayos x en el material irradiado. Cabe mencionar que un análisis elemental puntual con ayuda de rayos x nos daría las proporciones de Zn, Al y Cu en las diversas zonas de la microestructura, que aunado a los resultados encontrados en cuanto a las fases cristalinas, proporcionarían un conocimiento

muy amplio del estado interno de la aleación preparada mediante la técnica de colada continua y envejecida.

Sin duda alguna, el fenómeno observado puede ser campo de estudio en particular de la Física Química; pues, la cinética y transformación de fase para esta aleación, desde un punto de vista termodinámico, no han sido desarrolladas. En forma muy general se entiende que mediante el envejecimiento el material tiende a disminuir su energía libre; esto es, alcanzar un estado termodinámico de mayor equilibrio que el alcanzado con la solidificación. Conocer las trayectorias que emplea cada uno de los componentes en cada una de las fases, sería de gran interés científico.

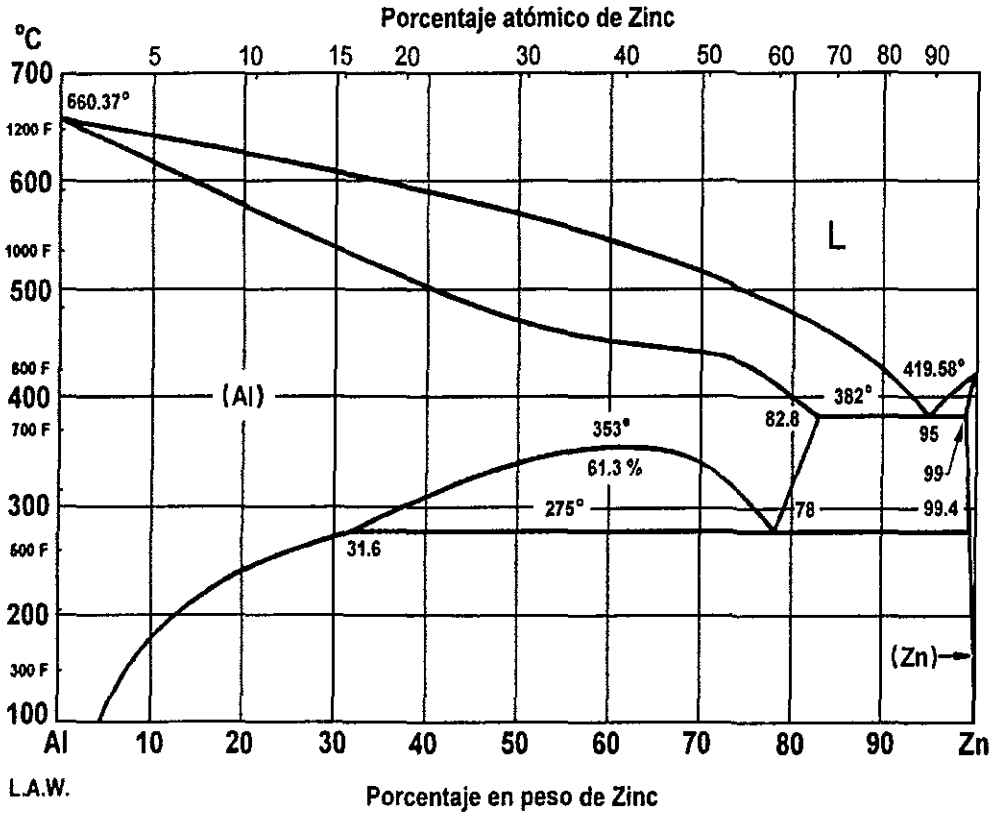
Gran parte del trabajo desarrollado en esta aleación por otros investigadores versa sobre las características del sólido preparado por los métodos tradicionales, esto es, vaciado en molde permanente o en molde de arena. Luego, las estructuras alcanzadas mediante dichas técnicas son muy diferentes de las que se tienen a través de una solidificación rápida. Consecuentemente, los valores de la resistencia máxima a la tensión, el límite elástico, la deformación a la ruptura, la densidad y el refinamiento de grano, son muy superiores cuando la aleación es preparada mediante la técnica de colada continua. Además, dado que se tiene un mucho mayor grado de metaestabilidad aplicando solidificación rápida, las transformaciones de fase y las alteraciones de los parámetros de celda distan de parecerse a lo observado cuando se emplean métodos convencionales y tradicionalistas. Por lo que sin que resulte despectivo, para que este material sea de interés tecnológico deberá marcharse en el camino de la solidificación rápida (10^3 K/s) como ya se vio y ultrarrápida (10^6 o 10^7 K/s).

Finalmente, en espera que este trabajo contribuya al conocimiento de esta aleación para su uso y mejoramiento, reiterando que el camino que hay que recorrer para entenderla plenamente aún es largo, presento este trabajo para su evaluación

por el jurado que se me nombró y lo someto a la consideración de la comunidad académica. Cabe mencionar que cuando algo nuevo aparece, existe reticencia en aceptarlo; sin embargo, la naturaleza se comporta así.

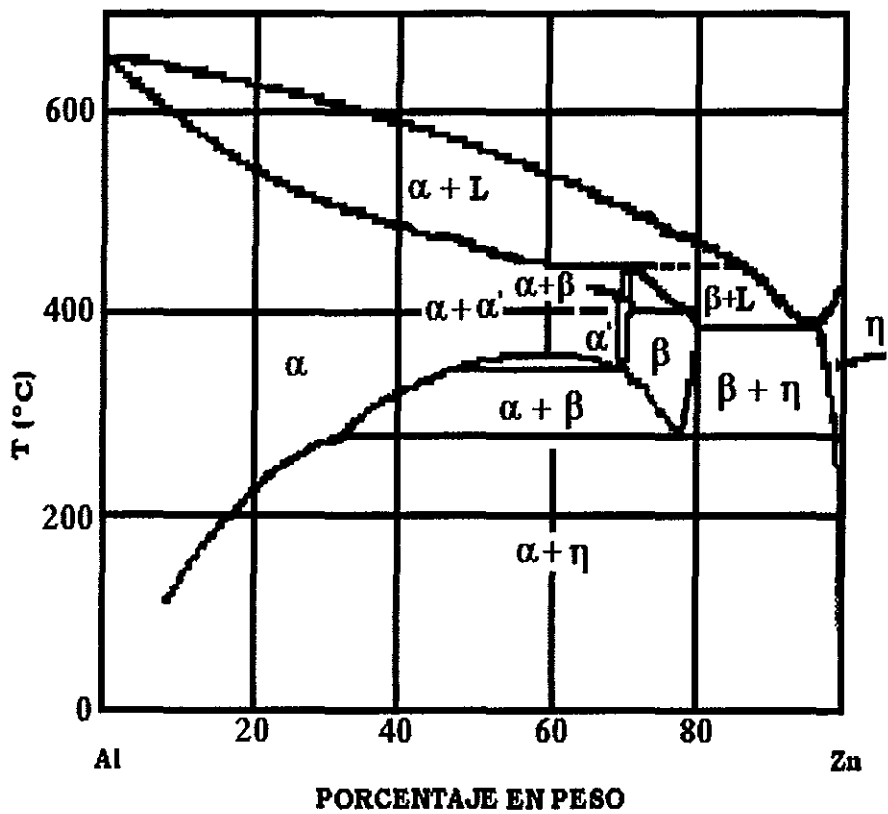
APENDICE I

Al-Zn Aluminio-Zinc



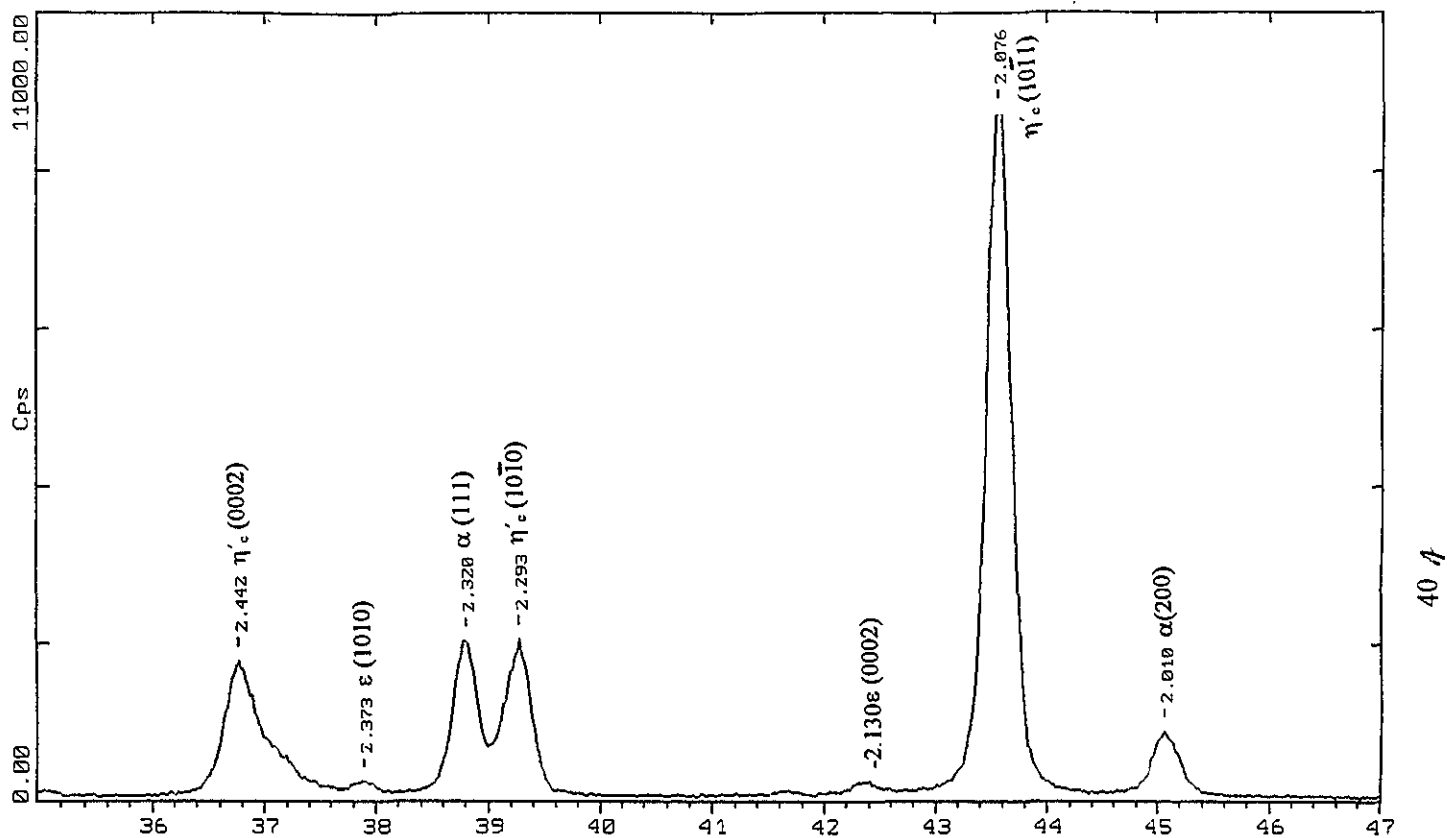
APENDICE II

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO Al-Zn (PRESNYAKOV et. al)

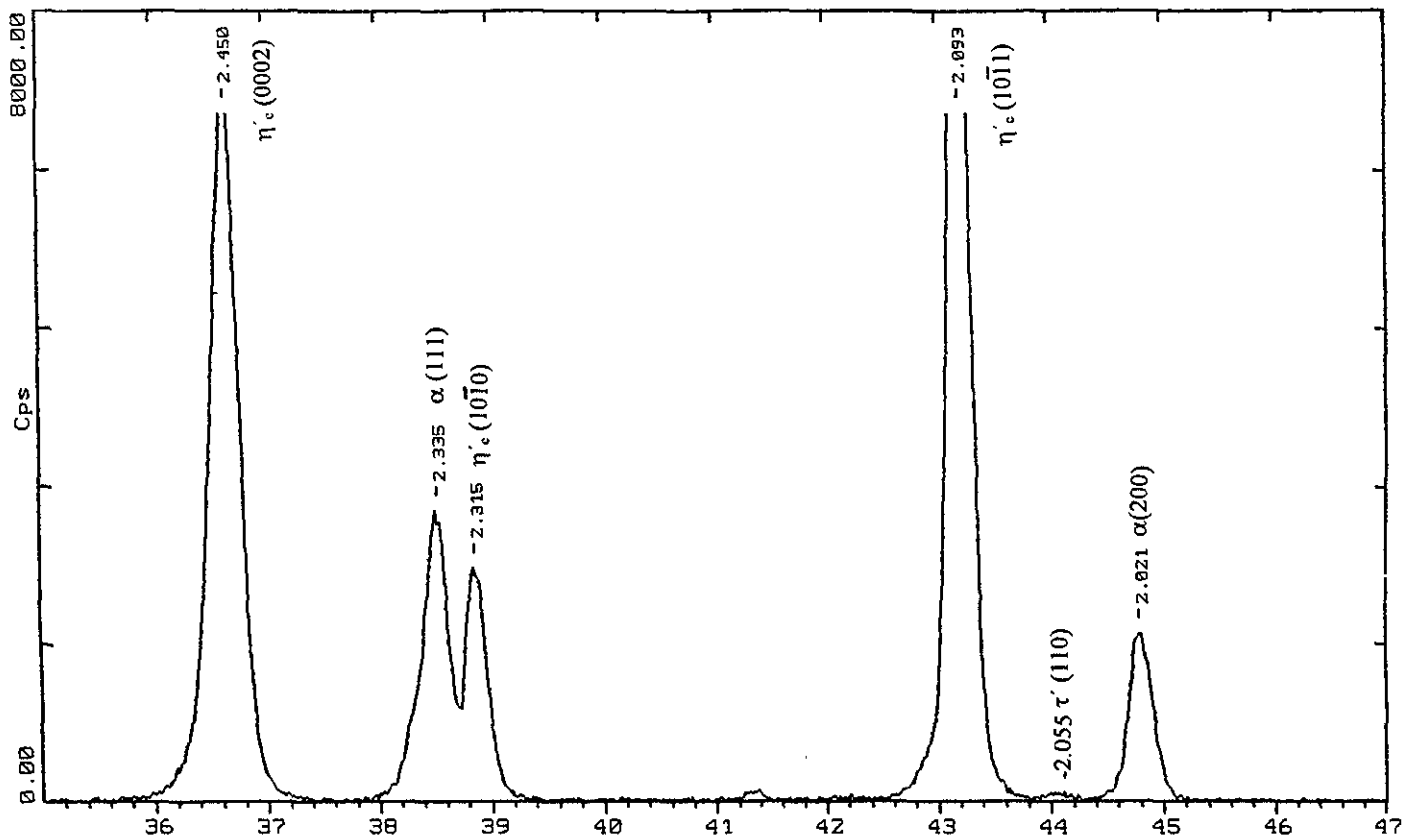


**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

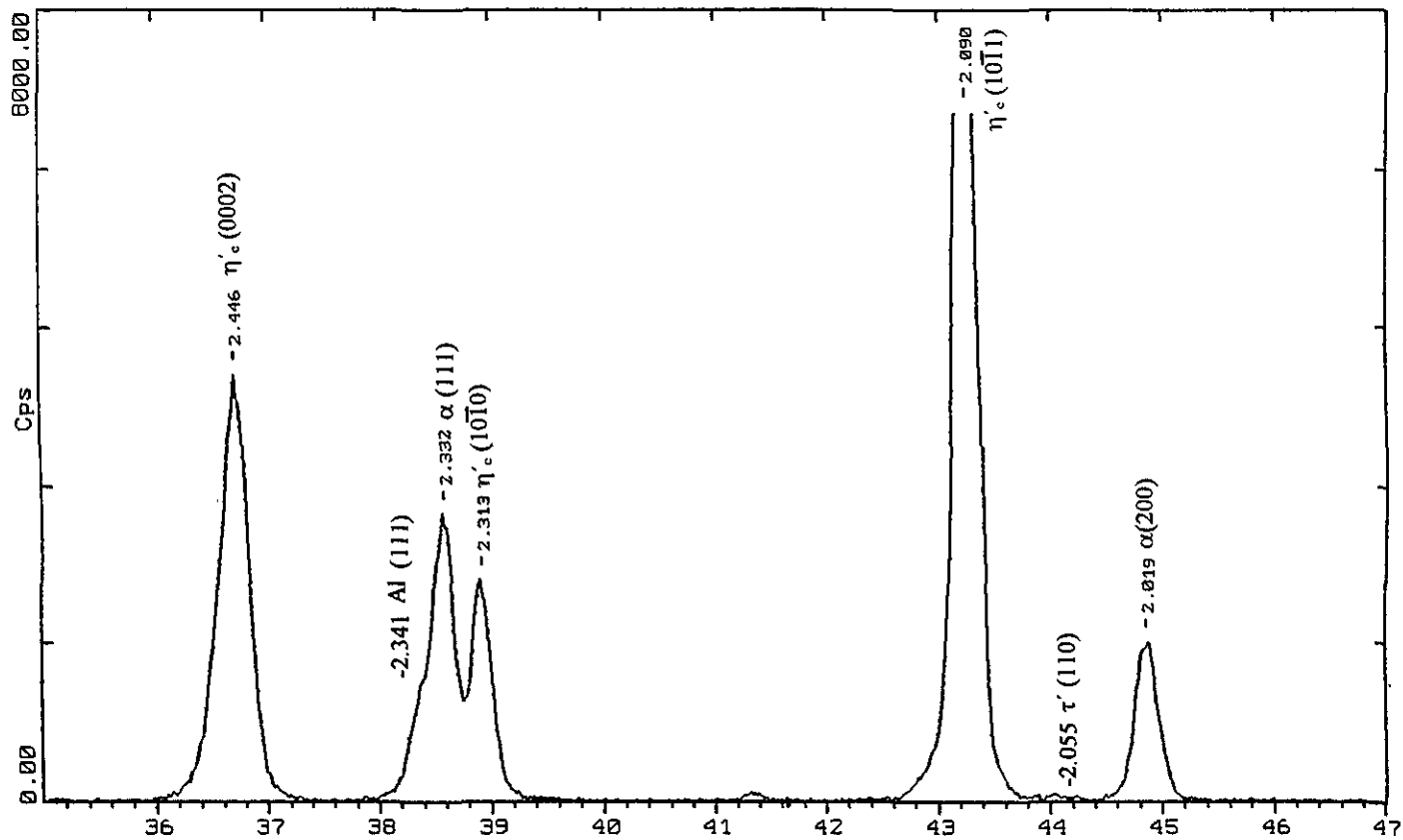
APENDICE III



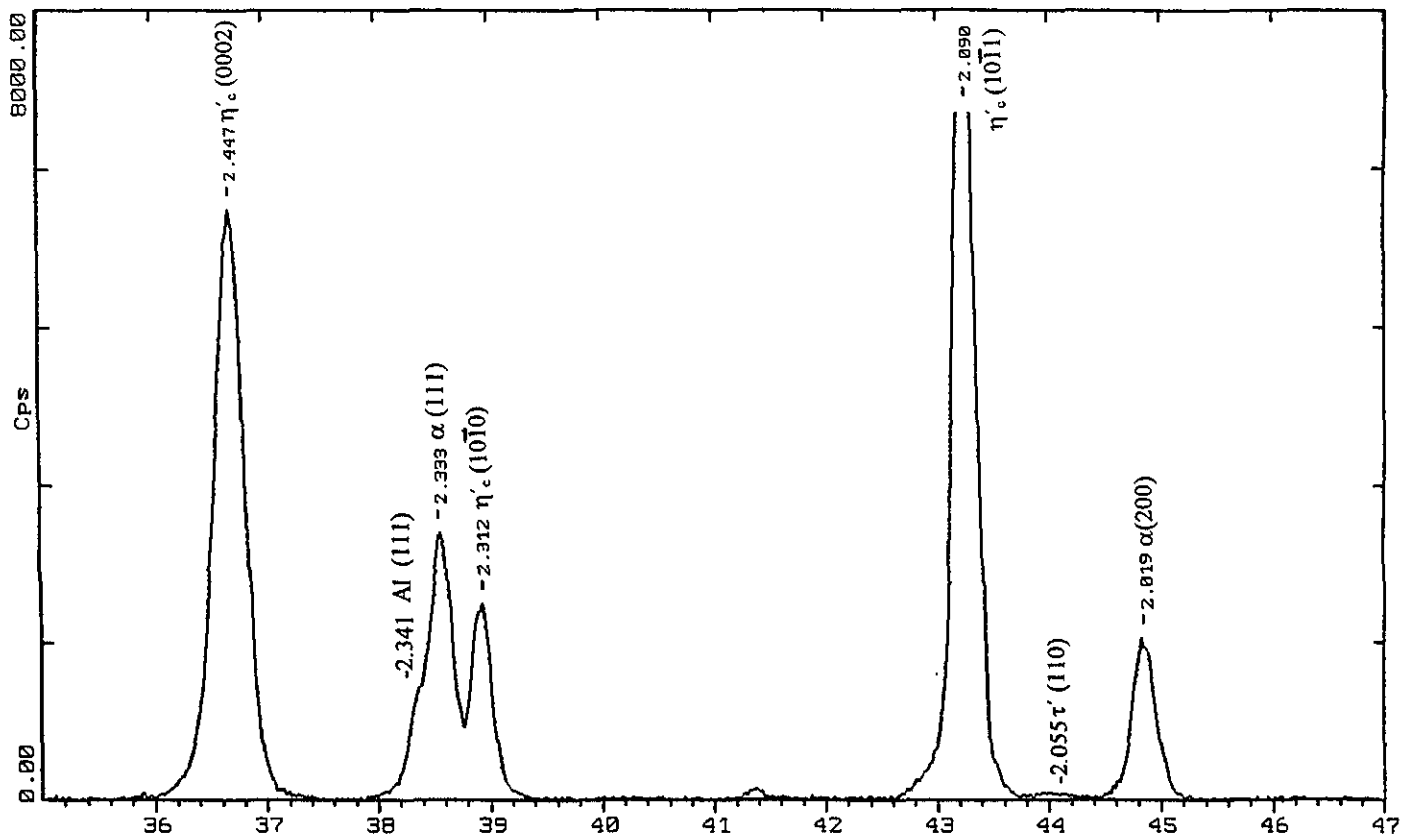
Difractograma 1. Patrón de difracción de la muestra obtenida directamente de colada.



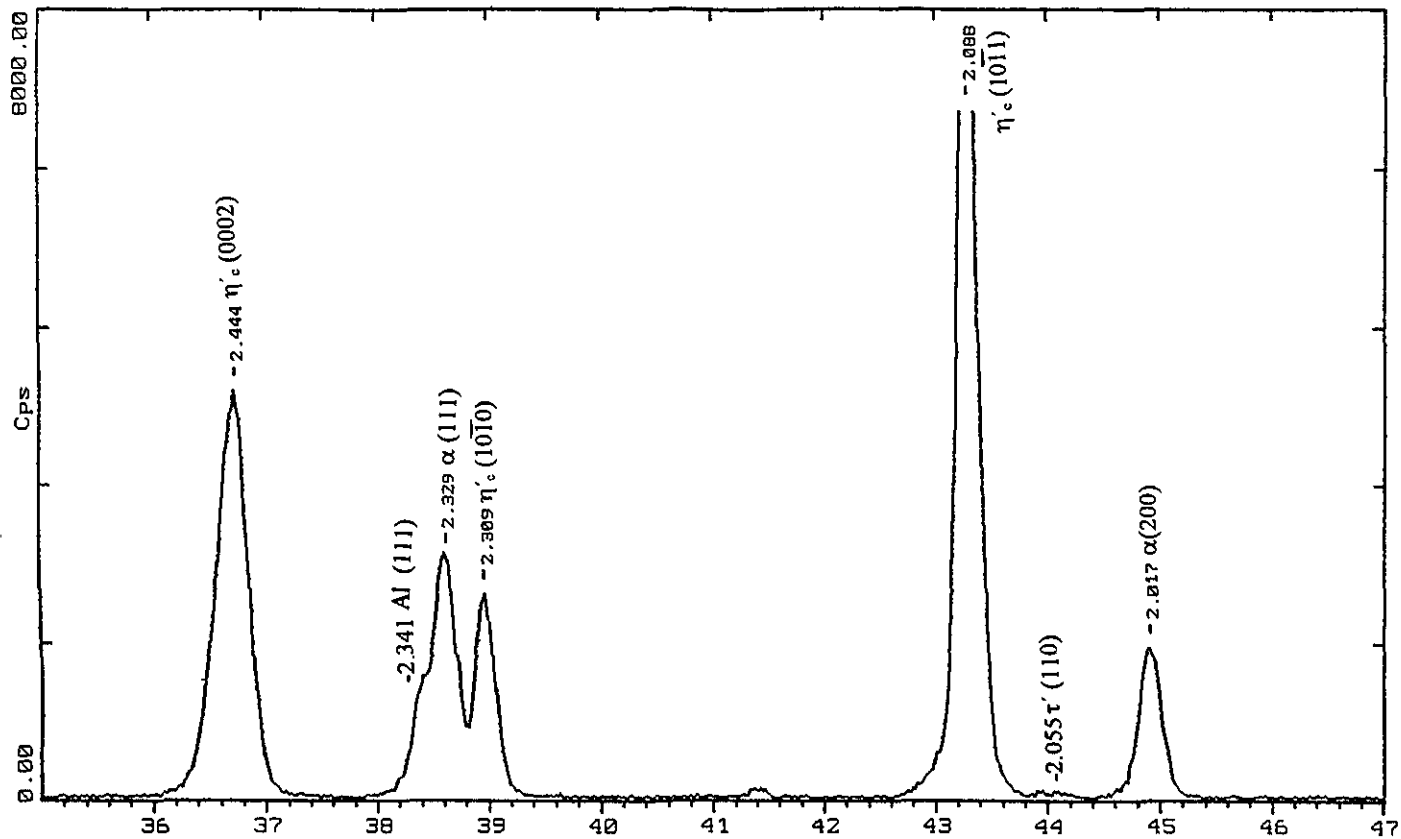
Difractograma 2. Patrón de difracción de la muestra envejecida a 0.5 horas



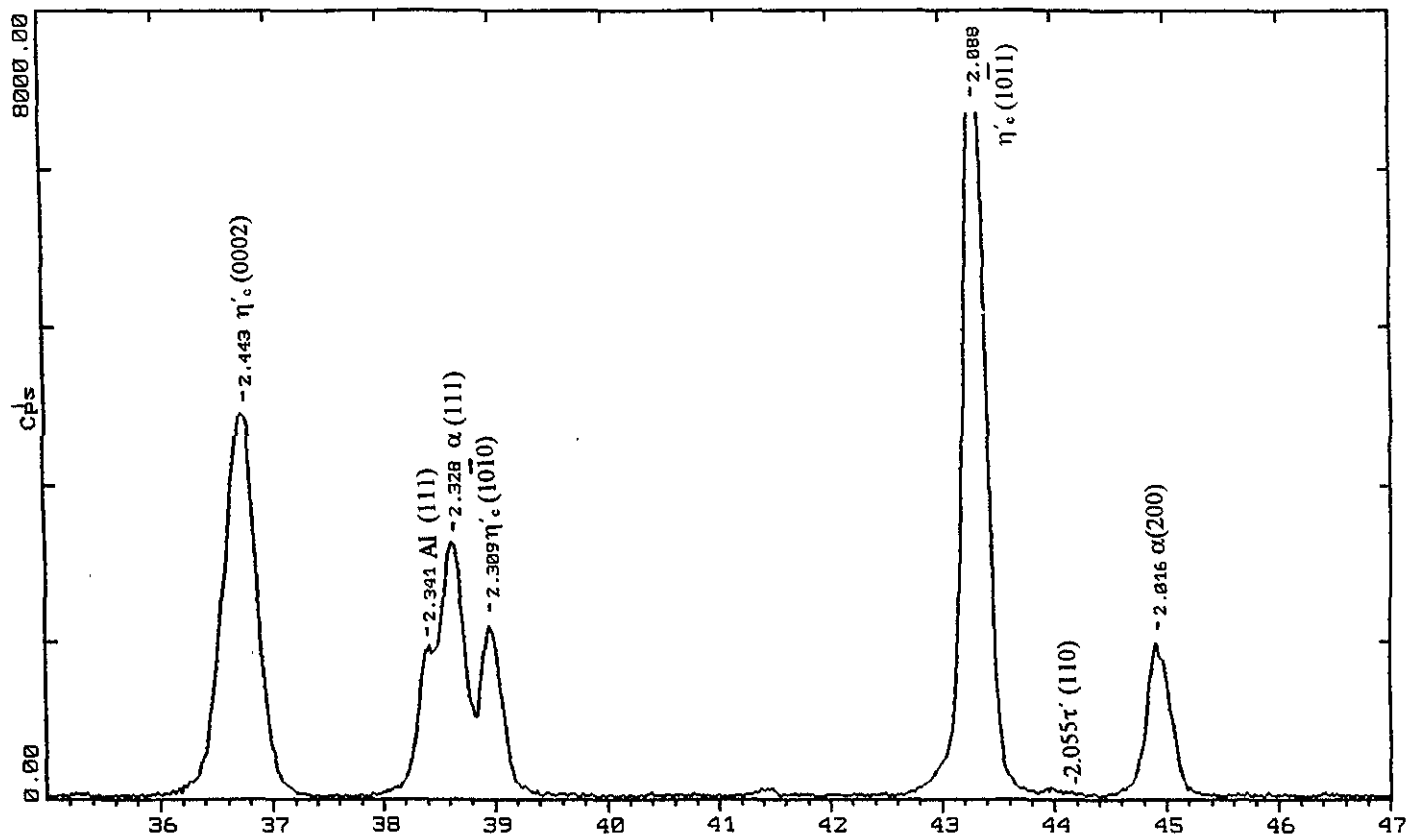
Difractograma 3. Patrón de difracción de la muestra envejecida a 1 hora.



Difractograma 4. Patrón de difracción de la muestra envejecida a 3 horas.



Difractograma 5. Patrón de difracción de la muestra envejecida a 6 horas.



Difractograma 6. Patrón de difracción de la muestra envejecida a 10 horas.

REFERENCIA

1. J. Hinojosa Torres " Microestructura y propiedades mecánicas de la aleación Zn-22% peso Al-2% peso Cu obtenida por colada semicontinua" , Revista Mexicana de Física. Volumen 37, No. 1, 1991, pág. 105.
2. Gabriel Torres V. "Microestructura y propiedades mecánicas del zinalco", Ciencia 1998, págs. 103-111
3. Yao Hua Zhu "Phase Transformations of Eutectoid Zn-Al Alloys", Advances in Science, Technology and Applications of Zn-Al Alloys", 1994, pág. 77
4. George E. Dieter "Capítulo VI"
5. Yao Hua Zhu "Complex microstructural changes in as-cast eutectoid Zn-Al alloy", Journal of Materials Science, 1994, págs 1549-1552.
6. A.A. Presnyakov, Y. A. Gotban and V. C. Cherptyakova, Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 35, No. 6, 1991, pág. 623.
7. Luis Vladez H., "Efectos del Cu en la estructura y propiedades de la aleación superplástica Zn-22%pAl" VII Congreso de la Academia Nacional de Ingeniería, Oaxaca, México 1981, págs. 259-261.
8. William Smith F. "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", 1993, págs. 110-114.
9. James F. Shackelford "Ciencia de Materiales para Ingenieros" Tercera Edición, págs. 115-119.
10. John D. Verhoeven "Fundamentos de la Metalurgia Física" Primera Edición, págs. 48-56.
11. William G. Moffat, "Ciencia de los Materiales" México 1986, págs. 95-100 y 161-163.
12. "Metallography, Structures and phase diagrams ", Metals Handbook, Vol. 8, pág. 264.
13. Smithells Metals Reference Book, Sixth Edition, Brandes, págs. 11-56
14. "Zinc and zinc alloys in Metallography and Microstructures", Vol. 9 de la 9 Th. Edition, Metal Handbook, pág. 264.
15. Paul G. Shewmon, "Transformations in metals", J. William Book Company, 1983, págs. 286-298.