

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DEL EUTECTOIDE Zn-Al,  
MODIFICADO CON PLATA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

NOMBRE DEL ALUMNO: M. en Ing. Said Robles Casolco



TUTOR: Dr. Gabriel Torres Villaseñor

AÑO:2004



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.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## DEDICATORIA

**A mi esposa  
Dra. Socorro del C. Valdez Rodríguez**

Te dedico este trabajo, que será la semilla para lograr nuestros sueños y anhelos.  
Ante todo gracias por que me enseñaste a luchar ante lo adverso, a trabajar sin desfallecer y a ser la persona más feliz del mundo.  
De hecho puedo decir que soy afortunado de contar con una gran persona como tu.  
Te amo por siempre.

**A mis padres  
M. en G. Humberto J. Robles Ubaldo  
Prof. Gloria Casolco Laurel**

A quienes admiro profundamente, y quienes me dieron la oportunidad de conocer respetar y admirar desde que nací esta máxima casa de estudios.  
Gracias por su apoyo y enseñanzas; por que sus ganas de superación me dan motivos para ser como ustedes. Saben que son mi adoración y están día con día en mi mente y corazón.

**A mis hermanos  
Prof. Eduardo H. Robles Casolco  
Dj. Alain H. Robles Casolco**

A mis queridos hermanos que siempre me dan su alegría y comparten los momentos mas felices en familia.

A mi nación, y por supuesto a Dios.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Said Robles Casolco

FECHA: 31/3/05

FIRMA: 



### Agradecimientos:

Al Dr. Gabriel Torres Villaseñor. A quien estos años me ha dado su luz y sencillez, así como las facilidades para lograr este trabajo y principalmente que me dio la oportunidad de desarrollarme científicamente y académicamente, por su incalculable fuente de conocimientos y fundamentalmente por aprender más de la ciencia de materiales de quien usted a sido pionero en este país.

A Dr. José Ma. Gómez de Salazar y Dr. Javier Quiñones Diez. Por recibirme en la UCM-Madrid y confiar en el proyecto doctoral, así como creer en las patentes logradas y por su colaboración en los trabajos publicados. Por su participación como miembros tutorales externos y por el año de trabajo en su laboratorio.

Al comité tutorial: Dr. Julio A. Juárez Islas y Dr. Joan Genesca Llòngeras, quienes semestre con semestre me dieron sus valioso consejos.

A los miembros del jurado: Quienes con sus valiosas aportaciones este trabajo se concluyo exitosamente.

A la *Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química e Instituto de Investigaciones en Materiales*, Instituciones quienes estoy profundamente agradecido y personal quien me ayudo a lograr y sentirme como en casa.

A la DGEP, DGIA, CONACyT. Instituciones que me apoyaron económicamente y permitieron realizar estancias de investigación en el extranjero.

A los siguientes técnicos académicos: José Guzmán, Alfredo Maciel, Gabriel Lara, Ernesto Sánchez, Carlos Flores, Eduardo Caballero, Raúl Reyes, Leticia Baños, Iván Lee Puente, Carmen Vázquez y Lázaro Huerta.

A la Dra. Ma. Cristina Piña y Dr. Raúl Escamilla: Quienes me facilitaron equipo de computo y laboratorio.

A los técnicos del taller del IIIM, Martín Serrano e Ismael quienes siempre transformaron mis ideas y las plasmaron en equipo y herramientas que fueron útiles en mi investigación. Así, como a todos los trabajadores del taller. De igual forma a los talleres de la UCM-Madrid, quienes a pesar del tiempo y el poco presupuesto lograron realizar mi trabajo en especial a Pedro.

A mis amigos:

A todos ustedes que en estos años hemos tenido la oportunidad de poder compartir momentos inolvidables y también malos ratos, pero que de alguna forma con sus palabras me motivaron a no desfallecer en esta tarea de la investigación. Y claro una disculpa por no poner una lista, ya que seria difícil de enumerar a todos. De cualquier forma un gran abrazo y gracias.

Deseo de igual forma darle las gracias a todo el personal administrativo que de alguna forma me ayudaron a agilizar tramites y asuntos burocráticos, tanto en México y en España.

# Contenido

Lista de Tablas .....	v
-----------------------	---

Lista de Figuras.....	vi
-----------------------	----

## Capítulo I. Presentación

Resumen/Summary.....	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Motivación.....	5
1.3 Objetivos.....	7

## Capítulo II. Desarrollo Teórico

2.1. Diagrama de fases del sistema Zn-Al.....	9
2.2. Descomposición eutectoide.....	10
2.3. Diagrama de fase ternario Zn-Al-Ag.....	11
2.4. Superplasticidad.....	12
2.5. Comportamiento de la región I superplástica.....	16
2.6. Comportamiento en la región II.....	19
2.7. Comportamiento en la región III.....	21
2.8. Esfuerzo umbral.....	24
2.9. Fluencia lenta.....	25
2.10. Superplasticidad con alta rapidez de deformación (SARD) .....	27

## Capítulo III. Procedimiento experimental

3.1. Técnicas experimentales de caracterización.....	30
3.1.1. Secuencia del trabajo desarrollado.....	30
3.2. Preparación de elementos constituyentes.....	31

3.3. Composición de la aleación.....	32
3.4. Proceso de fundición, vaciado y templado.....	33
3.5. Laminación.....	34
3.6. Tratamientos térmicos.....	35
3.7. Difracción de rayos-X en las aleaciones Zn-Al-Ag.....	36
3.8. Obtención de la densidad para cada aleación.....	37
3.9. Análisis térmico diferencial de barrido (DSC).....	38
3.10. Ensayo de dureza.....	39
3.11. Ensayo de tensión a temperatura ambiente.....	40
3.12. Ensayo de tensión a temperatura de 230°C.....	42
3.13. Caracterización microestructural.....	44
3.13.1. Microscopía electrónica de barrido.....	44
3.13.2. Preparación de muestras metalográficas.....	45
3.13.3. Microscopía de fuerza atómica (MFA).....	46
3.14. Ensayo de corrosión.....	46
3.14.1. Medición del potencial de reposo.....	47
3.14.2. Obtención de las curvas de polarización.....	48
3.15. Espectroscopía de electrones Auger (AES-XPS).....	48
3.16 Colaminación.....	49
3.17 Conformado superplástico.....	50

## Capítulo IV. Resultados experimentales

4.1. Análisis microestructural de las aleaciones Zinag, en el estado de fundición.....	52
4.1.1. Efectos de la laminación.....	53
4.1.2. Análisis microestructural de las aleaciones Zinag, después de los tratamientos térmicos.....	54
4.1.3. Efectos del enfriamiento lento dentro del horno (Recocido).....	55
4.1.4. Efecto del enfriamiento al aire (Normalizado).....	56
4.1.5. Efecto del enfriamiento rápido (Temple).....	58
4.2. Caracterización de propiedades físicas y mecánicas.....	59

4.2.1. Análisis de difracción de rayos-X.....	59
4.2.2. Obtención de densidad.....	65
4.2.3. Análisis térmico diferencial de barrido.....	65
4.2.4. Ensayos de dureza.....	70
4.2.5. Ensayos de microdureza.....	72
4.2.6. Ensayo de tensión a temperatura ambiente.....	74
4.2.6.1. Ensayo de tensión en estado de laminación.....	74
4.2.6.2. Ensayo de tensión en muestras normalizadas.....	77
4.2.6.3. Ensayo de tensión en muestras recocidas.....	79
4.2.6.4. Ensayo de tensión en muestras templadas.....	82
4.2.7. Ensayos de tensión en función de la temperatura y el contenido de plata.....	87
4.2.7.1. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-1 a 230°C.....	87
4.2.7.2. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-2 a 230°C.....	90
4.2.7.3. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-3 a 230°C.....	92
4.2.7.4. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-4 a 230°C.....	93
4.2.8. Análisis de microestructural de las aleaciones después del ensayo a tensión.....	96
4.2.8.1. Región de baja deformación superplástica (I).....	96
4.2.8.2. Análisis microestructural de las aleaciones ensayadas en la región II.....	100
4.2.8.3. Análisis microestructural de las aleaciones ensayadas en la región III.....	104
4.2.9. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-1 de las regiones I, II y III.....	107
4.2.10. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-2 de las regiones I, II y III.....	109
4.2.11. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-3 de las regiones I, II y III.....	110
4.2.12. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-4 de las regiones I, II y III.....	112
4.2.13. Resultados fractográficos de las aleaciones Zinag(1, 2, 3 y 4).....	114
4.3. Análisis del comportamiento de las aleaciones Zinag en un medio corrosivo NaCl.....	123
4.3.1. Caracterización microestructural por las técnicas de SEM y AFM de las aleaciones Zinag.....	126

4.3.2. Análisis de superficie de las aleaciones Zinag.....	133
--	-----

## **Capítulo V. Aplicaciones**

5.1 Conformado superplástico (CSP), con presión de gas.....	137
5.2 Análisis del adelgazamiento del material en el (CSP).....	139
5.3 Laminado conjunto o colaminado de la aleación Zinag.....	143

## **Capítulo VI. Análisis de resultados**

6.1 Composición.....	146
6.2. Caracterización microestructural.....	147
6.3. Difracción de rayos-X.....	148
6.3. Dureza (HRF).....	149
6.4. Densidad.....	149
6.5. Ensayos de tensión.....	150
6.5.1. Modelo I (Efecto de la región I, suponiendo el efecto difusional).....	151
6.5.2. Modelo II. (consideración a la alta rapidez de la deformación superplástica).....	153
6.5.3. Modelo III. (Región de máxima deformación superplástica.....	155
6.6. Análisis de la fractura.....	156
6.7. Análisis a la corrosión.....	156
6.8. Análisis de aplicaciones.....	157

Capítulo VII Conclusiones.....	158
--------------------------------	-----

<b>Bibliografía.....</b>	<b>162</b>
--------------------------	------------

## Lista de Tablas

TABLA	PÁGINA
3.1. Valores en % peso de las aleaciones en estudio.....	32
3.2. Dimensiones de la probeta de tensión.....	42
4.1. Resultados de la densidad de las aleaciones Zinag 1-4.....	65
4.2. Resultados de las mediciones de dureza de las aleaciones Zinag 1-4.....	71
4.3. Resultados de las mediciones de microdureza de las aleaciones Zinag 1-4.....	73
4.4. Intervalos donde se efectúan las diversas regiones superplasticas.....	94
4.5. Identificación del difractograma de las tres regiones superplasticas.....	108
4.6. Identificación de la fase $\epsilon$ ( $\text{AgZn}_3$ ), por difracción de rayos-X.....	112
4.7. Numeración de las figuras de acuerdo a su rapidez de deformación y tipo de aleación.....	114
4.8. Valores del análisis de la curva de Tafel.....	126
4.9. Composición obtenida por la técnica de XPS, para las aleaciones Zinag después del ensayo de corrosión.....	134
6.1. Composición final de las aleaciones Zinag.....	146

## Lista de Figuras

FIGURA	PÁGINA
1.1. Efecto de los aleantes en la corrosión intergranular en la aleación Zn-Al.....	4
1.2. Diagrama de flujo y del trabajo experimental de la caracterización mecánica, realizado en el trabajo de tesis doctoral.....	8
2.1. Diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al.....	10
2.3. Sección isotérmica del diagrama ternario de equilibrio Zn-Al-Ag.....	12
2.4. Datos experimentales de una aleación superplástica.....	14
2.5. Comportamiento asociado a la fluencia lenta (Creep).....	18
2.6. Proceso de elevación de Gifkins.....	20
2.7. Modelo rotacional de Ashby y Verrall.....	21
2.8. Analogías deducidas por Gifkins.....	22
2.9. División de las regiones I, II y III.....	23
2.10. Curva de fluencia lenta, definida en tres etapas (Creep).....	27
2.11. Evolución de la ARDS en materiales de matriz compuesta.....	28
3.1. Elementos constitutivos de la aleación: a) zinc, b) aluminio y c) plata.....	32
3.2 Proceso de fabricación de las aleaciones Zinag (1-4). a) proceso de fusión, b) colada, c) temple en baño de hielos y d) lingote en su estado final del proceso.....	34
3.3. Proceso de laminación. a) laminación de la aleación a deformar. b) lámina del espesor deseado comparado con el lingote en estado inicial.....	35
3.4. Horno de donde se realizaron los tratamiento térmicos.....	36
3.5. Detalle el equipo utilizado de difracción de rayos-X.....	37
3.6. Balanzas empleadas para la evaluación de la densidad. a) Método de diferencia de densidades. b) Método del picnómetro.....	38
3.7. Equipo utilizado para realizar los análisis de calorimetría (DSC).....	39

3.8. Equipo empleado para la evaluación de la dureza en las aleaciones empleadas.....	40
3.9. Equipo utilizado en el ensayo de tensión a temperatura ambiente y un acercamiento de la sujeción del material a ensayar.....	41
3.10 Dibujo de la probeta usada en los ensayos de tensión.....	42
3.11. a) Vista general del equipo de tensión con el acoplamiento de calentamiento. b) detalle de la muestra después del ensayo de tensión a 230°C.....	43
3.12. Microscopio electrónico de barrido y microscopio de fuerza atómica.....	44
3.13. Esquema del equipo de corrosión, así como del montaje de la probeta a ensayar.....	47
3.14. Equipo de (XPS-Auger).....	49
3.15. Equipo utilizado para realizar el conformado superplástico.....	51
4.1. Microestructuras de colada de las aleaciones Zinag.....	52
4.2 Efectos de laminación.....	54
4.3. Microestructuras recocidas de las aleaciones Zinag. Arriba. (a) Zinag-1, (b) Zinag-2. Abajo (c) Zinag-3 y (d) Zinag-4.....	56
4.4. Microestructuras de las aleaciones normalizadas de la aleación Zinag. (a) Zinag-1, (b) Zinag-2, (c) Zinag-3 y (d) Zinag-4.....	57
4.5. Microestructuras de las aleaciones Zinag después del temple. (a) Zinag-1, (b) Zinag-2, (c) Zinag-3 y (d) Zinag-4.....	58
4.6. Difractogramas de las aleaciones después del temple.....	59
4.7. Difractogramas de las aleaciones denominadas Zinag-1.....	60
4.8. Difractogramas de las aleaciones denominadas Zinag-2.....	62
4.9. Difractogramas de las aleaciones denominadas Zinag-3.....	63
4.10. Difractogramas de las aleaciones denominadas Zinag-4.....	64
4.11. Termograma, de la aleación Zinag-1.....	66
4.12. Termograma, de la aleación Zinag-2.....	67
4.13. Termograma, de la aleación Zinag-3.....	67
4.14. Termograma, de la aleación Zinag-4.....	69
4.15. Ensayo de dureza de las aleaciones Zinag1-4, en función del tratamiento térmico y la variación de la composición.....	72



4.16. Muestras de tensión de las aleaciones Zinag en estado de laminación.....	75
4.17. Resultados de las cuatro aleaciones en el estado de laminación. (abajo) rapidez de deformación vs. esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs. deformación.....	76
4.18. Aleaciones después del ensayo de tensión con tratamiento térmico de normalizado.....	77
4.19. Resultados de las cuatro aleaciones después de ser tratadas térmicamente por normalizado. (abajo) rapidez de deformación vs. esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs. deformación.....	79
4.20. Aleaciones posteriores al ensayo de tensión con tratamiento térmico de recocido.....	80
4.21. Resultados de las cuatro aleaciones posterior al ensayo de tensión en muestras recocidas térmicamente. (abajo) rapidez de deformación vs. esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs. deformación.....	82
4.22. Probetas previamente templadas y ensayadas a temperatura ambiente de las aleaciones Zinag.....	83
4.23. Resultados de las cuatro aleaciones posterior al ensayo de tensión en muestras templadas térmicamente. (abajo) rapidez de deformación vs. esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs. deformación.....	85
4.24. Resultados de tensión a temperatura de 230°C de la aleación Zinag-1(izq.). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión(der.).....	89
4.25. Resultados de tensión a temperatura de 230°C de la aleación Zinag-2(izq.). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión(der.).....	91
4.26. Resultados de tensión a temperatura de 230°C de la aleación Zinag-3(izq.). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión(der.).....	93
4.27. Resultados de tensión a temperatura de 230°C de la aleación Zinag-4(izq.). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión(der.).....	95
4.28. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-1.....	97
4.29. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-2.....	98

4.30. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-3.....	99
4.31. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-4.....	100
4.32. Evolución microestructural en la aleación Zinag-1, en la máxima deformación (región II).....	100
4.33. Evolución microestructural en la aleación Zinag-2, en la máxima deformación (región II).....	101
4.34. Evolución microestructural en la aleación Zinag-3, en la máxima deformación (región II).....	102
4.35. Evolución microestructural en la aleación Zinag-4, en la máxima deformación (región II).....	103
4.36. Evolución microestructural en la aleación Zinag-1, en la máxima rapidez de deformación (región III).....	104
4.37. Evolución microestructural en la aleación Zinag-2, en la máxima rapidez de deformación (región III).....	105
4.38. Evolución microestructural en la aleación Zinag-3, en la máxima rapidez de deformación (región III).....	106
4.39. Evolución microestructural en la aleación Zinag-4, en la máxima rapidez de deformación (región III).....	106
4.40. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-1.....	109
4.41. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-2.....	110
4.42. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-3.....	111
4.43. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-4.....	113
4.44. Fractografía de la muestra de la región I de la aleación Zinag-1.....	115
4.45. Fractografía de la muestra de la región I de la aleación Zinag-2.....	116
4.46. Fractografía de la muestra de la región I de la aleación Zinag-3.....	116
4.47. Fractografía de la muestra de la región I de la aleación Zinag-4.....	117
4.48. Fractografía de la muestra de la región II de la aleación Zinag-1.....	117
4.49. Fractografía de la muestra de la región II de la aleación Zinag-2.....	118
4.50. Fractografía de la muestra de la región II de la aleación Zinag-3.....	119

4.51. Fractografía de la muestra de la región II de la aleación Zinag-4.....	119
4.52. Fractografía de la muestra Zinag-1, que corresponde a la región III.....	120
4.53. Fractografía de la muestra Zinag-2, que corresponde a la región III.....	121
4.54. Fractografía de la muestra Zinag-3, que corresponde a la región III.....	121
4.55. Fractografía de la muestra Zinag-3, que corresponde a la región III.....	122
4.56. Curva de tafel, para las aleaciones Zinag.....	124
4.57. Representación del cambio de potencial de las aleaciones Zinag.....	125
4.58. Micrografías de las aleaciones Zinag, después del ensayo de corrosión.....	127
4.59. a) Análisis de fase, b) Análisis de topografía, c) Análisis en 3D de la topografía y d) Perfilometría de la aleación Zinag-1, después de la corrosión.....	128
4.60. a)Análisis de fase, b)Análisis de topografía, c)Análisis en 3D de la topografía y d)Perfilometría de la aleación Zinag-2, después de la corrosión.....	129
4.61. a)Análisis de fase, b)Análisis de topografía, c)Análisis en 3D de la topografía y d)Perfilometría de la aleación Zinag-3, después de la corrosión.....	130
4.62. a)Análisis de fase, b)Análisis de topografía, c)Análisis en 3D de la topografía y d)Perfilometría de la aleación Zinag-4, después de la corrosión.....	132
4.63. Variaciones encontrados de los espectros de AES.....	136
5.1. Muestra la evolución del conformado superplástico de la aleación Zinag.....	138
5.2. Comportamiento del CSP en la evolución de la lámina.....	141
5.3. Distribución de fuerzas, relacionando la tensión superficial.....	143
5.4. Arreglo de las capas de la colaminación Zinag/Aluminio.....	144
5.5. Lámina colaminada de Aluminio-Zinag-Aluminio.....	145
6.1 Muestra la red cristalina de las fases presentes.....	149
6.2. Representación de granos de Zn, Al y Ag.....	152
6.3. Movimiento del flujo granular en la región (HRDS).....	154

## RESUMEN

En el presente trabajo se investigó la caracterización y comportamiento mecánico de nuevas aleaciones eutectoides base zinc, aluminio modificadas con plata. El objetivo principal se basó en identificar la influencia de la plata en los fenómenos involucrados con los procesos metalúrgicos empleados. Con los resultados experimentales se obtuvo la información necesaria para determinar la composición adecuada para establecer criterios de la aleación con mejoras a las propiedades mecánicas superplásticas, y así poder desarrollar procesos de innovación tecnológica basados en la interpretación de los mecanismos de deformación. Asumiendo que la plata, constituye en las aleaciones un refinamiento microestructural; las aplicaciones están orientadas a productos laminados, conformados superplásticos y como materia prima estructural para la industria metal mecánica.

Las técnicas empleadas fueron Microscopia Electrónica de Barrido, Microscopia de fuerza atómica y ensayos de tensión principalmente.

## ABSTRACT

In the present work the eutectoid Zn-Al alloy modified with several amounts of silver, were studied and characterized under different techniques, to determine their structure and mechanical behavior of these new eutectoid alloys based on zinc. The goal was to identify the influence of the silver in the phenomena involved in conventional metallurgical processes. The experimental results, gave the necessary information to determine the suitable composition and best mechanical properties of the alloy, with improvements in the superplastic and mechanical properties, to be able to develop processes of technological innovation based on the results of the deformation mechanisms. Silver induces microstructural refinement enhancing the superplastic properties. The applications are directed to rolled products, superplastic forming and as raw material for the metal industry.

Atomic Force and Scanning electron microscopy were used as well as tensile test.

## CAPITULO 1

### 1.1 Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías en México, tiene actualmente una gran importancia debido a la necesidad de aplicaciones científicas, industriales y comerciales de materiales estructurales. Esta necesidad se enfoca en la innovación de materiales que puedan desplazar a los actualmente utilizados. Un ejemplo de materiales usados por excelencia durante siglos es la familia de los aceros. Sin embargo, es importante sustituir dada su naturaleza, debido a que sus propiedades mecánicas no satisfacen los actuales requerimientos industriales. Este estudio se enfoca principalmente en el desarrollo de un nuevo material estructural denominado "Zinag". Esta aleación es la combinación de tres elementos (Zn, Al y Ag), de los cuales el zinc y la plata son materia prima nacional de primer nivel de explotación. El concepto del desarrollo de la aleación en este estudio tiene principalmente el mismo concepto a su antecesor, la aleación Zn-Al-Cu.

La aleación Zn-Al-Cu, en nuestro país se ha investigado por más de tres décadas, fundamentalmente nace con el fin de desarrollar aplicaciones en el proceso de forja, laminación, conformado superplástico y sus diversas aplicaciones en piezas de fundición. La idea principal del estudio de este material consistió en la preocupación por desarrollar una aleación mexicana que pudiera dar un mayor y mejor uso de la materia prima nacional, en este caso del Zn y del Cu, y que pudiera competir con las aleaciones base aluminio que son de importación. Así nace la idea del estudio e investigación de la aleación denominada Zinalco®.

El objetivo principal de la investigación que se plantea en este trabajo doctoral depende fundamentalmente de agregar al sistema eutectoide Zn-Al un tercer elemento como es la plata. Al adicionar un tercer elemento éste causará mejoras al sistema ternario, las cuales actúan de manera importante en dos aspectos fundamentales a) Comportamiento mecánico, y b) resistencia a la corrosión (ver figura 1.1).

El comportamiento mecánico de las aleaciones, se analizó específicamente en la evolución de la caracterización superplástica en función de la temperatura, considerando a

la plata como un elemento por naturaleza maleable y de gran ductilidad, que producirá efectos favorables en el comportamiento superplástico de la aleación base Zn-Al.

Por otra parte, una vez alcanzado el objetivo propuesto de obtener un material con óptimas propiedades superplásticas, es importante analizar su comportamiento a la corrosión por metodologías estándares y así poder emplear criterios para asegurar con gran confiabilidad un material con óptimas condiciones mecánicas y de resistencia a medios agresivos y al ambiente.

De igual forma, es un objetivo de este trabajo el desarrollar una nueva aleación que pueda ser competitiva en el mercado, con propiedades mecánicas que puedan ser explotadas en nuevas aplicaciones industriales y con un menor costo de producción, ya que una de las propiedades fundamentales de este material es la superplasticidad, propiedad que actualmente tiene un auge a nivel mundial en la producción metalmecánica. El motivo principal es tener una variación en la composición para analizar el comportamiento de cada una de las aleaciones con base a cada ensayo y caracterización en particular. Con el fin de proponer una aleación que contenga el mejor comportamiento mecánico, se estudiaron cuatro aleaciones en estudio con composiciones teóricas del 0.5, 1.0, 2.0 y 4.0% en peso de plata modificando a la aleación eutectoide Zn-Al.

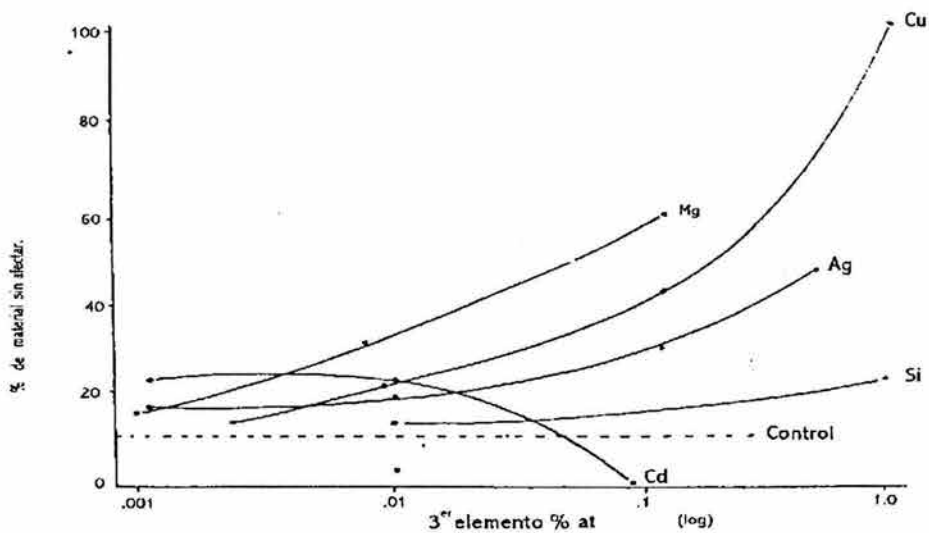


Figura 1.1 Efecto de los aleantes en la corrosión intergranular de la aleación eutéctica Zn-Al. El % de material sin afectar se mide dividiendo la sección de la muestra después de la corrosión entre la sección antes de la corrosión.

Con base a lo anterior el trabajo se integró de la siguiente forma. El primer capítulo enuncia los conceptos generales y la motivación de la investigación. El segundo capítulo introduce al lector de manera breve en los antecedentes básicos del sistema Zn-Al y principalmente en los conceptos que atañen al comportamiento superplástico que caracteriza a la aleación en estudio.

El capítulo tercero está constituido por la descripción del trabajo experimental, así como la presentación de los equipos y técnicas utilizados en el trabajo desarrollado. En el capítulo cuarto están concentrados los resultados experimentales y se da una discusión de cada uno de los resultados para determinar el comportamiento de las cuatro aleaciones en estudio. Esto con el fin de proponer una aleación con mejoras mecánicas y resistentes a diferentes procesos de corrosión. En el último capítulo se presenta un resumen y discusión y análisis de los resultados del capítulo anterior, con el fin de tener conclusiones sobresalientes del trabajo terminado.



## 1.2. Motivación.

Las aleaciones zinc- aluminio han sido de gran interés en las anteriores décadas debido a sus aplicaciones estructurales, su comportamiento microestructural y a su controvertido diagrama de fases que aún está en estudio [1-13]. A pesar de que México es uno de los países que produce más zinc en el mundo, desafortunadamente un porcentaje mayor al 75% de la producción se exporta como mineral enriquecido o como lingote que se vende como materia prima a precios muy bajos, debido a que no tiene ningún valor agregado, de esta forma las empresas mineras no son competitivas a las variaciones en los precios internacionales de los metales, por lo cual actualmente este metal beneficia más a los consumidores que a los productores.

Por otra parte, en nuestro país el aluminio es un producto de importación, ya que la materia prima (alúmina) para la obtención del aluminio primario es importada de EEUU. Esto, aunado a que la energía eléctrica es más costosa en México, da por resultado un costo mayor al aluminio transformado en México comparado con el obtenido en los EEUU.

Con este panorama histórico, que hasta la fecha continua siendo un problema en nuestro país, en los años 70's del siglo pasado se comenzó a estudiar al sistema Zn-Al en la región eutectoide con el fin de generar aleaciones que transformen a dichos materiales y dejen de ser considerados materiales sin un valor agregado. Dichos estudios se realizaron en el IIM-UNAM con resultados notables. Sin embargo, la línea de investigación de las aleaciones zinc-aluminio tomó un nuevo alcance con las mejoras mecánicas de la aleación al agregar un tercer elemento que en este caso fue el cobre. Los beneficios de la nueva tecnología de aleaciones Zn-Al-Cu dieron inicio a desarrollos de investigación básica y aplicada a nivel industrial.

Considerando lo antes mencionado, en México existe otro metal precioso como es la "Plata", con una producción a nivel mundial de 2,196 toneladas anuales y con un nivel de exportación del 79% vendida a precios de materia prima, dio la pauta para desarrollar con este metal una aleación que pueda alcanzar los niveles de investigación básica tal como lo ha tenido el desarrollo de las aleaciones Zn-Al-Cu denominadas Zinalco®. El principal argumento para realizar dicha modificación del tercer elemento de cobre por plata, fue que la temperatura de fusión de la plata es menor en cuanto al cobre, propiedades físicas y



químicas, así como su propiedades mecánicas y su excelente ductilidad característica de este elemento. La principal motivación de realizar aleaciones con este elemento agregado es la necesidad de transformar la aleación eutectoide Zn-Al como material estructural y darle un valor inducido por este metal precioso.

De igual forma, dado el panorama de desarrollo artesanal en nuestro país, es importante tener nuevas aleaciones estructurales resistentes a los agentes corrosivos y que además tengan una apariencia vistosa al consumidor. Es por ello que la investigación tiene entre sus puntos de interés, poder dar a conocer nuevas técnicas de aplicación de este material, ya que tomando en cuenta que el punto de fusión de una aleación base zinc es del orden de 450°C, esta capacidad de manejo de la aleación y producción podrá estar al alcance de los artesanos mexicanos para trabajar y elaborar piezas con equipos básicos y aplicar la aleación óptima en composición y propiedades mecánicas para competir con otros materiales existentes en el mercado. Es decir, el trabajo experimental de esta investigación está basado en muestras que fueron elaboradas con materia prima con grados de pureza comercial y principalmente con procesos de producción sencillos considerando esta justificación.

Por otra parte, el interés que ha surgido por la incorporación de nuevas aleaciones de fabricación nacional para estudios de biocompatibilidad con implantes en el cuerpo humano, esta aplicación a sido un punto más de interés para la realización de estas aleaciones. De esta forma se espera que la aleación tenga un alcance importante en el desarrollo de investigación básica de este campo del conocimiento. Por lo que surge la intención de poder dejar un estudio inicial para que algunos grupos de investigación se interesen por la aleación que cumpla con las normas requeridas para realizar pruebas de compatibilidad *in vitro* e *in vivo* aplicando implantes de la aleación desarrollada.

Finalmente se espera que la aleación tenga un alcance como material superplástico, dado al grado de conformabilidad ya que al desarrollar la caracterización a nivel laboratorio será más fácil extrapolar los resultados y aplicar el desarrollo de la investigación a nivel industrial. En la figura 1.2 se muestra el diagrama de flujo de la metodología empleada en el desarrollo de la presente tesis doctoral.

### **1.3 Objetivos**

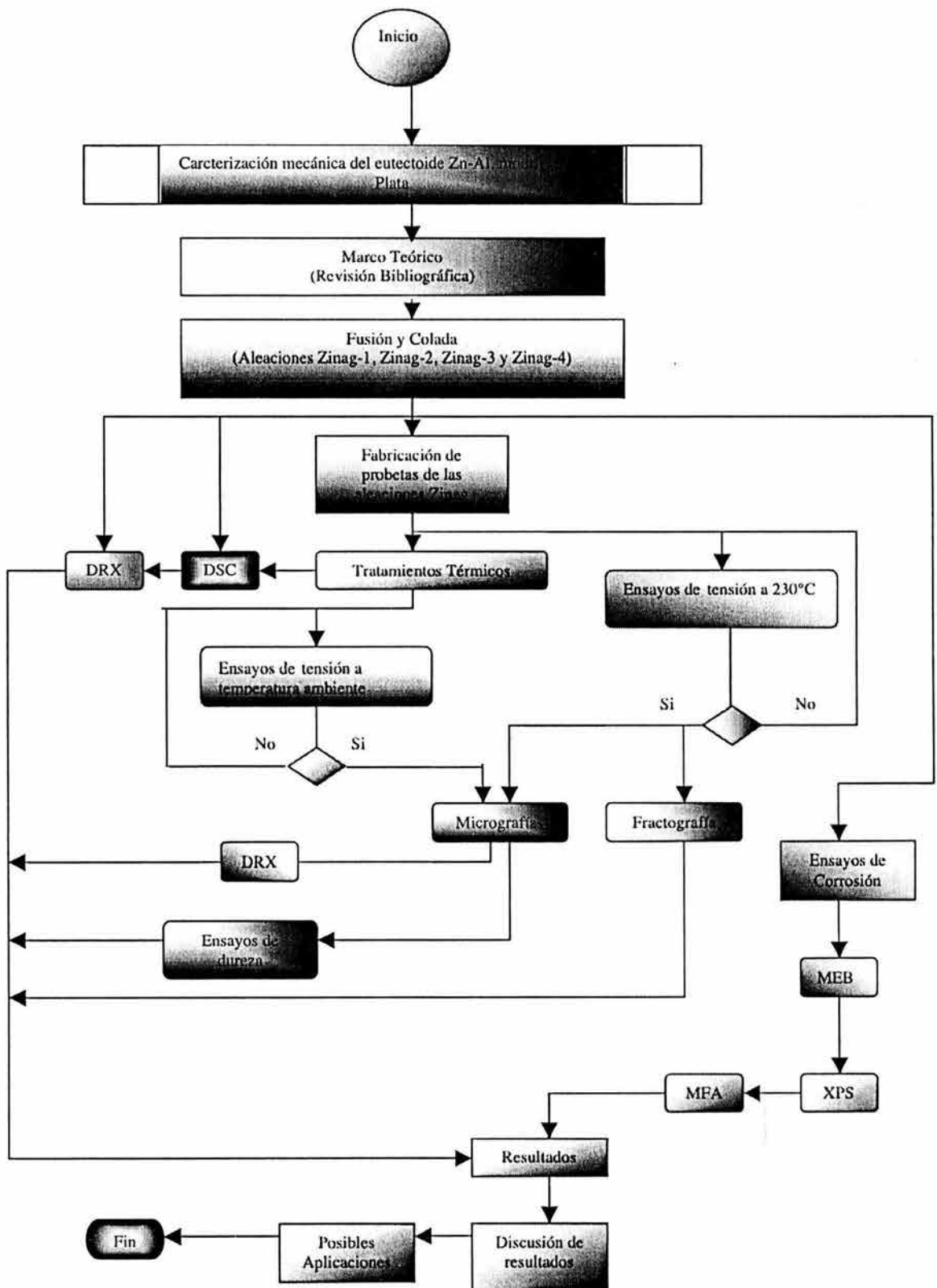
Explorar el efecto de la presencia de diferentes cantidades de plata, sobre el comportamiento superplástico de las aleaciones zinc aluminio.

Explicar las causas que originan los comportamientos observados experimentalmente.

Establecer las condiciones de temperatura y rapidez de deformación que correspondan a una mayor superplasticidad de las aleaciones bajo estudio.

Establecer el efecto de diferentes cantidades de plata sobre la microestructura de colada y la obtenida de laminación en caliente bajo condiciones controladas.

Analizar el comportamiento de las aleaciones ante un medio corrosivo.



## CAPÍTULO II

### Antecedentes

#### 2.1. Diagrama de fases del sistema Zinc-Aluminio.

Las aleaciones denominada Zinag, parten de una aleación Zn-Al modificada con Plata, estas aleaciones tiene un comportamiento microestructural cercana a composición eutectoide Zn-22%pAl [15-27]. De acuerdo al diagrama mostrado en la figura 2.1. A temperaturas menores a la temperatura eutectoide ( $\approx 277^{\circ}\text{C}$ ), la aleación esta constituida por dos fases estables ( $\alpha$  y  $\eta$ ).

La fase  $\alpha$ , es una solución sólida rica en aluminio cuya estructura se basa en la estructura de éste (fcc). La fase  $\eta$ , es una solución sólida rica en zinc basada en la estructura del zinc (hcp). Al calentar la aleación por encima de la temperatura eutectoide, las fases  $\alpha$  y  $\eta$  se transforman en una fase única, con la misma estructura que el aluminio, esta fase de alta temperatura tiene un parámetro de red semejante al del aluminio a temperatura ambiente ( $4.049 \text{ \AA}$ ), manteniendo la estructura ordenada de éste con una estequiometría ZnAl. Al elevar la temperatura de la aleación Zn-Al por encima del eutectoide, se cruza por una región de dos fases antes de llegar a la región de una sola fase.

En el diagrama 2.1, se observa la presencia de una reacción peritética durante la solidificación de las aleaciones con alto contenido de zinc. Esta reacción peritética expresada como  $\text{liq} + \alpha \rightarrow \beta$ , se se lleva a cabo a una temperatura aproximada de  $443^{\circ}\text{C}$ , provoca en las reacciones con contenidos mayores de zinc (60%, en peso)

, la presencia de la fase primaria  $\alpha$  que se encuentra segregada en el centro de las dendritas de la fase  $\beta$ . Esta fase primaria  $\alpha$ , es difícil de eliminar, debido que al homogenizar la composición química debe de enriquecer su contenido de zinc tomándolo de la fase  $\eta$ , sin embargo como ambas fases están físicamente separadas por un cerco de fases  $\alpha + \eta$  en equilibrio, que provienen de la descomposición eutectoide de la fase  $\beta$ , las distancias que deben moverse los átomos para homogenizar la composición química son demasiado grandes.

## 2.2. Descomposición eutectoide.

De acuerdo con Sandoval. [27], los tratamiento térmicos en la aleación Zn-Al, aceleran las reacciones que dan lugar a los cambios de microestructuras conocidas, de tal forma que se puede eliminar la diferencia en la concentración. Las reacciones sólido – sólido que tienen lugar en el sistema Zn-Al son las reacciones celulares, la descomposición espinodal y la descomposición eutectoide [28-34]. Las reacciones celulares se presentan en las aleaciones Al-Zn sobresaturadas [35-75]; la descomposición espinodal es característica de aleaciones hipoeutectoides [64] y la transformación eutectoide es particular de ese punto.

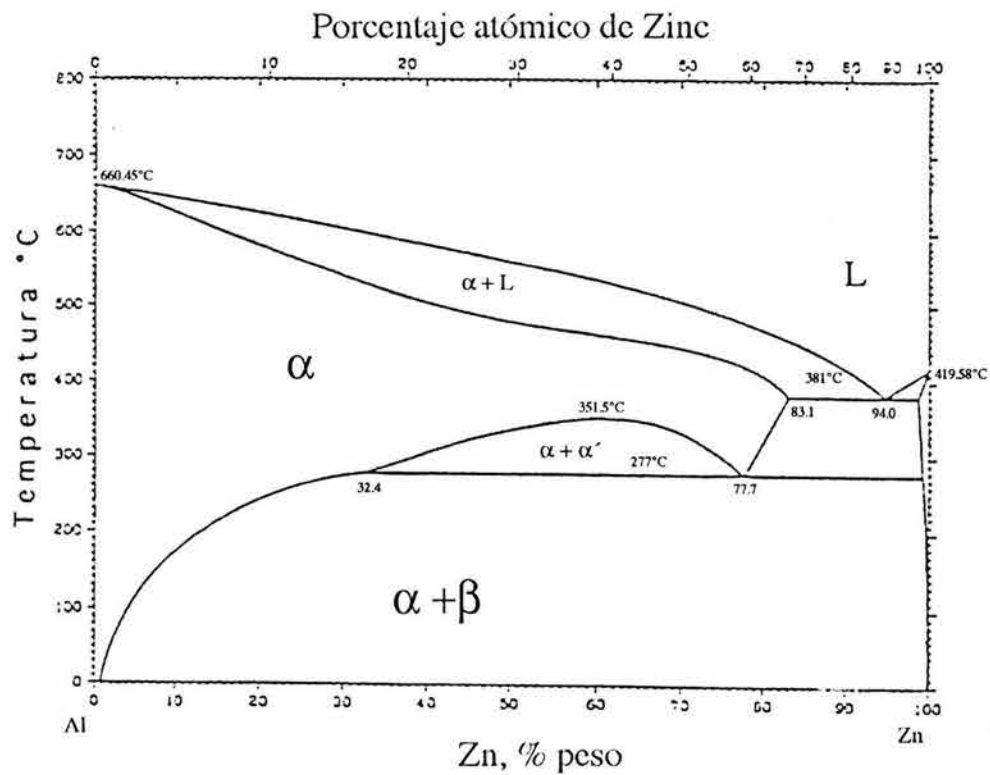


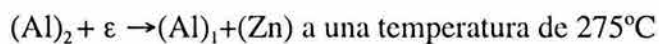
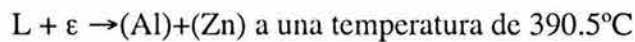
Figura 2.1. Diagrama de equilibrio del sistema Zn-Al.

### 2.3 Diagrama de fase ternario Zn-Al- Ag.

De acuerdo al diagrama de fases ternario Zn-Al-Ag (fig. 2.3) se determina que al adicionar plata en cantidades menores de 1%p, para modificar la aleación eutectoide Zn-22%pAl, este se disuelve totalmente dentro de la fase  $\eta$ , rica en zinc y que no da lugar a la formación de nuevas fases. Al agregar cantidades mayores de 1%p dentro del sistema binario Zn-Al en la región rica en Zn, se transforma una fase que contiene plata, que esta designada por ( $\epsilon$ ).

La fase ( $\epsilon$ ), es un compuesto intermetálico de plata y zinc con una estequiometria cercana al  $\text{AgZn}_3$ , su estructura es hexagonal compacta [75].

La cantidad relativa de una u otra fase, esta gobernada por la composición química y por la temperatura, de esta forma se localizan dos reacciones de equilibrio reportadas, estas reacciones son las siguientes:



Para las aleaciones que se estudiaron en la presente investigación se tiene que a cantidades mayores de 0.5%p se presenta la solución sólida  $\epsilon$ , la presencia de esta fase tiene su origen inducido por el proceso de fundición y principalmente que durante la solidificación de las aleaciones en composición mayor a 0.5%p de plata se mantuvo una alta velocidad de enfriamiento (templado), que provocó que la última porción del líquido solidificara como un eutéctico ternario formado por las fases  $\alpha+\eta+\epsilon$  y la fase  $\epsilon$ , formada de esta manera se conservará a temperatura ambiente como fase metaestable.

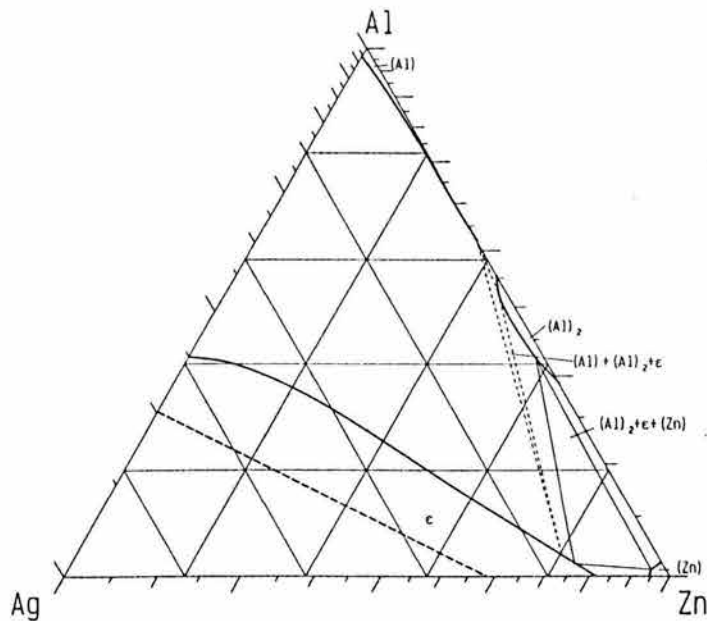


Figura 2.3. Sección isotérmica del diagrama ternario de equilibrio Zn-Al-Ag.

## 2.4 Superplasticidad

Al someter cualquier material a una prueba de tensión éste generalmente por producto de la deformación se va endureciendo cada vez más, ocasionando la fractura rápida del material, la deformación alcanzada rara vez es mayor a un 80% (aún bajo condiciones especiales). Sin embargo, es suficiente para las múltiples aplicaciones estructurales y comerciales conocidas.

Por otra parte existen algunos materiales policristalinos, bajo ciertos rangos de rapidez de deformación y de temperatura, que pueden alcanzar deformaciones de varios por cientos sin fracturarse, a esta propiedad se le llama *superplasticidad* y a los materiales con dicha propiedad se les conoce como materiales *superplásticos*.

Existen numerosas investigaciones que han reconocido dos requerimientos significativos para lograr la superplasticidad estructural. El primero, un tamaño de grano pequeño y estable, típicamente menor a  $10 \mu\text{m}$ . El segundo es una temperatura de ensayo del orden mínimo de  $0.5 T_m$ , donde  $T_m$  es la temperatura absoluta de fusión del material [76].

En general, las elongaciones de muy alto nivel son observadas sobre un rango limitado de rapidez de deformación intermedia y a niveles de rapidez de deformación baja y alta, se presenta un decremento en el efecto superplástico.

La estructura superplástica óptima tiende a ser definida experimentalmente por las aleaciones bifásicas eutécticas y eutectoides, éstas contienen una dispersión fina de una segunda fase que actúa como un refinador de grano [77]. La Fig. 2.4 muestra un ejemplo característico de datos experimentales obtenidos a partir de una aleación superplástica. Estos resultados fueron obtenidos sobre la aleación eutectoide Zn-22%Al con un tamaño de grano  $d = 2.5 \mu\text{m}$  y sobre un rango de temperaturas absolutas (T) de 423 K a 503 K [16]. Las curvas más bajas muestran la variación del esfuerzo de flujo con la rapidez de deformación  $(\dot{\epsilon})$ , y las curvas de la parte superior presentan la elongación total a la falla  $\Delta l/l_0(\%)$ , donde  $\Delta l$  es el incremento en longitud y  $l_0$  es la longitud inicial de prueba.

La relación entre  $\sigma$  y  $(\dot{\epsilon})$  definen una curva sigmoideal, dividiendo el comportamiento en tres regiones distintas. La deformación superplástica, con elongaciones elevadas a la falla del material, ocurren sobre un rango de rapidez de deformación intermedia en la región II y se presenta una disminución en los niveles de elongación a la falla para la región I de rapidez de deformación baja, y en la región III de rapidez de deformación elevada.



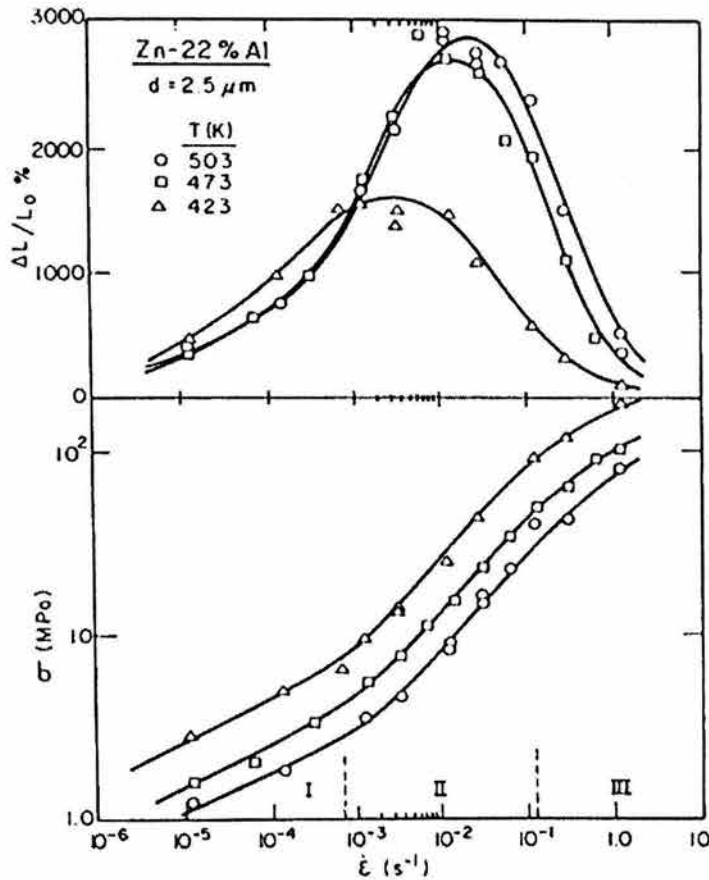


Figura 2.4. Datos experimentales de la aleación superplástica Zn-22%Al.

La deformación superplástica es un proceso controlado por difusión en el cual la rapidez de deformación puede ser expresada usando la ecuación estándar para mecanismos en fluencia lenta (creep) a temperatura elevada:

$$\dot{\epsilon} = \frac{ADGb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n, \quad (2.1)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $D = D_0 \exp(-Q/RT)$  donde  $D_0$  es el factor de frecuencia,  $Q$  es la energía de activación y  $R$  es la constante de los gases,  $G$  es el módulo de corte,  $b$  es el vector de Burgers,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $A$ ,  $p$  y  $n$  son constantes. El exponente del esfuerzo es el recíproco de la sensibilidad de la rapidez de deformación

$$n = \left( \frac{\partial(\ln \dot{\epsilon})}{\partial(\ln \sigma_{d,T})} \right),$$

$$m = \left( \frac{\partial(\ln \sigma)}{\partial(\ln \dot{\epsilon})} \right),$$

y

$$p = \left( \frac{-\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln d} \right)_{\sigma,T},$$

el exponente para el inverso del tamaño de grano. Para seleccionar cualquier material y las condiciones de ensayo, los parámetros críticos en la Ec. (2.1), son los valores de  $n$ ,  $Q$  y  $p$ . Sin embargo, diferentes mecanismos de creep y superplasticidad han sido desarrollados teóricamente, y cada mecanismo generalmente predice valores específicos de  $n$ ,  $p$  y  $D$ .

En la fig. 2.4, los valores de  $m$  son alrededor de 0.22 y 0.50 en las regiones I y II respectivamente, y  $m$  decrece nuevamente en la región III. Esto es consistente con la correlación anticipada, sugerida teóricamente [78-81] y demostrada experimentalmente [24], entre el valor de  $m$  y la ductilidad total a la falla.

Numerosos experimentos han establecido que la contribución del deslizamiento de borde de grano a la elongación total es muy alta (aproximadamente del 50%-70%) en la región II, pero ésta decrece en las regiones I y III [83].

El comportamiento descrito experimentalmente en la fig. 2.4 es usualmente interpretado en términos de transiciones entre diferentes procesos controlados por la rapidez. La región III correspondiente a niveles de esfuerzo elevado se asocia con la deformación de creep a temperatura elevada tal como en la elevación de dislocaciones, las regiones II y I están asociadas con tamaños de grano muy pequeño y materiales superplásticos, y a niveles de esfuerzo muy bajos, existe una transición para un exponente del esfuerzo  $n = 1$  y una fluencia lenta por difusión (creep difusivo) asociada a los procesos de Nabarro-Herring [84] o Coble [85]. Existe una limitada evidencia experimental para la

transición de la región I a la fluencia lenta por difusión (difusion-creep) con  $n = 1$  a rapidezces de deformación muy bajas [86,87].

## 2.5 Comportamiento en la región I superplástica.

El comportamiento de fluencia lenta (creep) de aleaciones superplásticas en la región I (nivel de esfuerzo bajo), y los datos experimentales obtenidos en esta región, muestran diversas características distintivas. Estas incluyen (a) un exponente de esfuerzo de 3 a 5, (b) una energía de activación más alta que la energía de activación para difusión de borde de grano,  $Q_{gb}$  que caracteriza a la región II, y (c) un decrecimiento en ductilidad. En adición a estas características, ha sido demostrado que la región I representa una región verdadera de flujo y que ésta no es una consecuencia de la ocurrencia del concurrente crecimiento de grano [88,89], sino de una bien definida región I, con valores elevados del exponente de esfuerzo,  $n$  y la energía de activación para la fluencia lenta, fue observado en experimentos de fluencia lenta involucrando crecimiento de grano despreciable [90].

En análisis recientes de flujo superplástico, la presencia de región I a esfuerzos bajos fue atribuida a (1) la operación de procesos de esfuerzo umbral [91], que son insensibles a la temperatura [92], (2) la emergencia de un nuevo mecanismo [93] de deformación tal como deslizamiento de borde de grano puro controlado por barreras inherentes en la estructura de borde de grano. Además, estas dos explicaciones no son consistentes con el incremento en la energía de activación en la región I; por ejemplo el proceso de deformación basado sobre deslizamiento de borde puro [94], que requiere una energía de activación, la cual es igual a 0.2 de aquella para difusión de red y la cual es mucho más baja que la reportada para la región I ( $Q > Q_{gb}$ ).

Recientemente, dos nuevos intentos fueron hechos para explicar la región I en términos de la presencia y actividad de átomos de impureza. Primeramente, Gifkins extendió su modelo de donde se explica que los granos emergen [93-95] para la región II (la región superplástica) postulando que a esfuerzos bajos, la migración de borde de grano, la cual resulta en el rodamiento de los granos emergentes, viene ha ser controlado por obstáculos de impureza y que bajo esta condición, éste controla el comportamiento de fluencia lenta (creep) en la región I. Segundo, Mohamed [94] sugirió, sobre las bases de un

análisis de flujo superplástico a esfuerzos bajos, que las características de fluencia lenta en la región I, pueden ser una consecuencia de un esfuerzo umbral, el cual decrece fuertemente con el incremento de temperatura y cuyo origen está relacionado a la segregación de átomos de impureza, en los bordes y su interacción con dislocaciones de borde.

El concepto de atribuir la región I a procesos controlados por átomos de impureza, conduce a la siguiente predicción: en una aleación superplástica de pureza muy elevada, el contenido de átomos de impureza puede ser insignificante y, como un resultado, la región I ( $n \geq 3$  y  $Q > Q_{gb}$ ) podría no ser observada; es decir, la región II (la región superplástica), donde  $n \approx 2$  y  $Q \approx Q_{gb}$ , dominaría el rango completo de rapidezces de deformación [97].

Las investigaciones de Ashby y Verrall [90] atribuyen la región I a un esfuerzo umbral, debido a fluctuaciones en el borde de área. Más recientemente, Raj y Ghosh [96, 97] demostraron que una relación sigmoideal entre  $\sigma$  y  $(\dot{\epsilon})$  puede ser alcanzada si existe una distribución en tamaños de grano y ocurren diferentes procesos de deformación en los granos finos y gruesos para cualquier nivel de esfuerzo seleccionado.

Otros experimentos recientes realizados por Chaudhury y Mohamed [98,99] en la aleación eutectoide Zn-22%Al, han establecido que la ocurrencia de la región I, es dependiente sobre el nivel de impurezas en la aleación. Cuando el nivel de impurezas es reducido a 6 p.p.m. la región I es eliminada y la región II se extiende sobre diversas órdenes de magnitud de rapidez de deformación. Estos resultados son consistentes con la propuesta de que la región I a un nivel de rapidez de deformación bajo, es debido a un esfuerzo umbral dominado por impurezas [100,101].

La presencia de un esfuerzo umbral  $\sigma_0$  puede ser demostrada por linealidad graficando  $\dot{\epsilon}$  elevado a la potencia de  $1/n$  vs  $\sigma$  para datos obtenidos en las regiones I y II, como se ilustra esquemáticamente en la fig. 2.5. Utilizando este procedimiento ha sido demostrado que  $\sigma_0$  es cero para la aleación eutectoide Zn-22%Al con un nivel de pureza elevado, donde se tiene ausencia de la región I, pero  $\sigma_0$  es finito para muestras con menor pureza donde se tiene clara evidencia por la presencia de la región I [97-98]. Esto anticipa que este esfuerzo umbral ( $\sigma_0$ ) está asociado con la segregación de átomos de impureza en los bordes de grano y el consecuente efecto de esta segregación sobre el movimiento de dislocaciones en los bordes. Es claro a partir de estos experimentos que la energía de

activación presenta un aumento en la región 1, es alcanzada por la fuerte dependencia del esfuerzo umbral sobre la temperatura [97-99]. Sin embargo, las investigaciones realizadas por Prasad *et al.* [100], para caracterizar el comportamiento asociado a la fluencia lenta (creep), a niveles de esfuerzo bajo (véase fig. 2,5) en la aleación superplástica eutectoide Zn-22%Al, han determinado que cuando la porción lineal del gráfico de rapidez de creep contra el esfuerzo es extrapolado precisamente a una rapidez de deformación cero, ésta pasa a través del origen en todos los casos, indicando con ello la ausencia de esfuerzo umbral (véase Fig. 2.5 [100]). Esta observación es contradictoria al comportamiento recientemente reportado por Chaudhury y Mohamed [35,38].

En un detallado estudio del efecto de impurezas sobre el flujo superplástico en la aleación Zn-22%Al, Chaudury y Mohamed [99-98] observaron que las características de la deformación son gobernadas por la pureza de la aleación. Un esfuerzo umbral significativo ha sido observado con dos grados de nivel de impurezas en la aleación: 180 y 100 p.p.m. Mientras que a un nivel de impurezas de 6 p.p.m. no se observa evidencia de esfuerzo umbral [98], contrario a estas observaciones la no evidencia de esfuerzo umbral ha sido encontrada por N. Prasad *et al.* [100] en la aleación comercial Zn-22%Al con un contenido de impurezas relativamente grande.

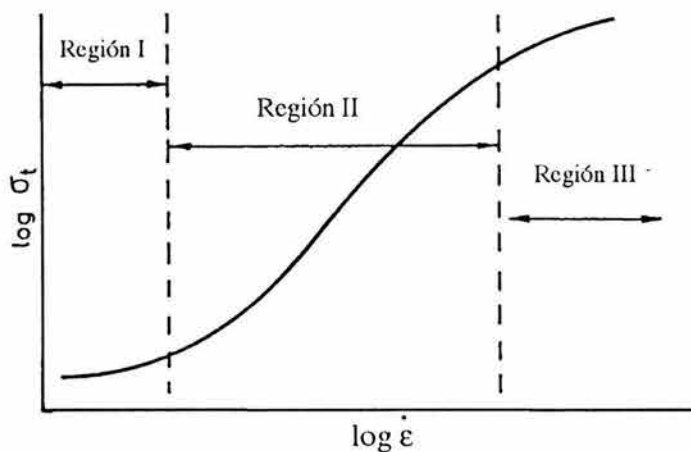


Figura 2.5. Comportamiento asociado a la fluencia lenta (Creep).

## 2.6 Comportamiento en la región II.

La región II superplástica, denominada como el intervalo superplástico, por que ocurre en esta zona la máxima deformación en la cual presenta baja energía de activación, sus rangos de rapidez de deformación son comúnmente entre ( $10^{-4}$  a  $10^{-3}\text{s}^{-1}$ ) los valores del exponente de esfuerzo ( $n$ ) y el tamaño de grano ( $p$ ) son ambos cercanos a dos.

Los modelos propuestos caen dentro de dos tipos distintos, basados sobre el movimiento de dislocación y flujo difusional, respectivamente [62]. Muchos de los modelos geométricos de la deformación superplástica (SP) consideran el deslizamiento de borde de grano como el mecanismo dominante del flujo superplástico. Los modelos pueden clasificarse en dos grupos de acuerdo a la naturaleza del deslizamiento de borde de grano [DBG ó GBS (grain-boundary sliding)]. Los modelos del primer grupo consideran el DBG de granos individuales con diversos tipos de mecanismos de acomodamiento, por ejemplo, migración de borde de grano, acomodamiento difusional, acomodamiento de dislocación y emergencia de granos, a partir de planos adyacentes vecinos.

Una combinación de los mecanismos de acomodamiento ha sido sugerida por Gifkins. Se tiene evidencia experimental de algunos de estos modelos, describiendo realísticamente el reordenamiento de granos y del cambio de forma de grano durante la deformación superplástica. La principal desventaja de esta aproximación es que ésta no puede proveer una explicación para la acumulación de deformación a nivel macroscópico (nivel del volumen completo deformado).

El modelo propuesto por Gifkins para la región II incorpora diferentes eventos. Éste incluye: (a) la ocurrencia de deslizamiento de borde entre cuatro granos y la creación de una fisura (boquete), (b) la emergencia de un grano central a partir del plano inferior para el deslizamiento de acomodamiento (llenando el boquete) y (c) el redondeamiento del grano emergente así como el curvamiento de otros bordes mediante la migración de borde de grano (MBG), un proceso del cual se asume que es rápido y como resultado, no controla el comportamiento de fluencia lenta (creep) en la región II. Gifkins ha sugerido que el modelo de emergencia de grano puede también explicar la presencia de la región I, si la MBG fuese controlado por obstáculos de impurezas a nivel de esfuerzo bajo. Auspiciado por esta condición, el comportamiento en fluencia lenta de una aleación superplástica a esfuerzos bajos será caracterizada por una energía de activación, correspondiente a la difusión de

impurezas, la cual sería mayor que la energía de activación de difusión de borde de grano,  $Q_{gb}$  (que caracteriza a la región II), y un exponente de esfuerzo alto. Estas dos características están en acuerdo con aquellas definidas para la región I.

Mientras la versión extendida del modelo de emergencia de grano es atractiva y cualitativamente predice otras interesantes características para la región I, se presentan dos problemas asociados a este modelo. Primero, la ocurrencia de emergencia de grano es debatible, aunque Gifkins argumenta que la emergencia de grano no es un prerequisite. Segundo, la predicción de un exponente de esfuerzo alto a nivel de esfuerzos bajo, se basa sobre los resultados de la dependencia de la velocidad de MBG sobre la fuerza conductora en muestras no deformadas de Al (monocristales y monofases). Esto no es ciertamente conocido, pero de todos modos estos resultados pueden ser aplicables a la situación de MBG en muestras deformadas de materiales superplásticos (estructura de grano fino y dos fases) [97].

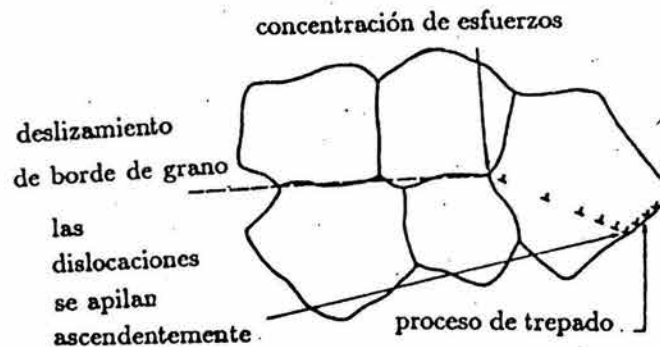


Figura 2.6. Proceso de elevación de Gifkins.

Los modelos basados en el movimiento de dislocaciones presentados por Gifkins, Mukherjee y Arieli tienden a ser variantes del modelo presentado por Ball y Hutchison (fig. 2.6) [102]. En este modelo, grupos de grano en razonable alineamiento deslizan como unidad para crear una concentración de esfuerzos sobre un obstáculo, y esto genera



dislocaciones, las cuales se apilan ascendentemente en el borde de grano adyacente. Todos estos modelos predicen en la región II un valor de  $n = 2$ ,  $p = 2$  y  $Q = Q_{gb}$

El modelo basado sobre flujo difusional desarrollado por Ashby y Verrall [90] tiene una ventaja adicional sobre los modelos de dislocación, porque éste provee una descripción topológica del proceso superplástico fig. 2.7, en el cual se retiene la forma equiaxial de granos a elongaciones elevadas sin crecimiento de grano.

Los modelos del segundo grupo asumen que el fenómeno tiene lugar mediante el deslizamiento de borde de grano cooperativo de un grupo de granos a lo largo de las superficies de corte, lo cual consiste de deslizamiento de bordes de grano. Simultáneamente el DBG de granos ó corte de granos secuencial es considerado en modelos de corte rígido o modelos de corte secuencial, respectivamente. El deslizamiento progresivo de granos asumido en los modelos de corte secuencial puede ser tratado en principio como un resultado del movimiento de dislocaciones celulares (fig. 2.7) [101].

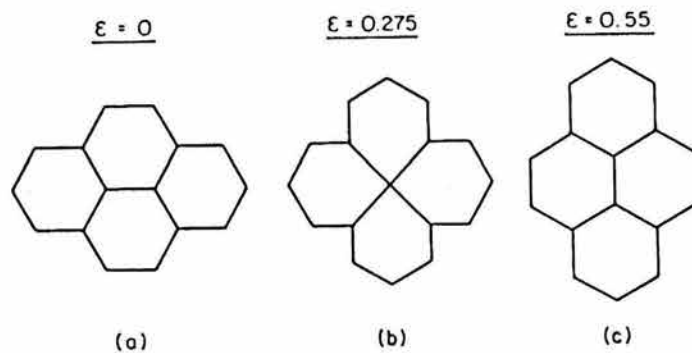


Figura 2.7. Modelo rotacional de Ashby y Verrall

### 2.7 Comportamiento en la región III.

La fluencia lenta (creep) de metales a temperaturas elevadas generalmente tiene un movimiento por el deslizamiento y elevación de dislocaciones. Cuando el proceso de elevación es controlado por rapidez, el exponente del esfuerzo es cercano a 5 y se desarrolla una subestructura tal que cada grano se divide interiormente en subgranos, con un tamaño promedio de  $\lambda$ . Experimentalmente se ha definido que la densidad de dislocación en cada subgrano es muy baja. En condiciones normales de fluencia lenta, para metales con un



tamaño grande (por ejemplo,  $d > \lambda$ ), la estructura de estado estacionario se representa en el lado izquierdo de la fig. 2.8. Sobre el deslizamiento de borde de grano, se ha sugerido que cada grano en un policristal consiste de una cáscara exterior en la cual la deformación es preferencial, y una región interior donde el comportamiento es diferente. Por analogía Gifkins introdujo los términos núcleo (core) y manto (mante) para describir estas dos regiones, y del manto se definió subsecuentemente que tiene un espesor igual a la separación entre los ápices y puntos medios de los lados del grano, cuando el grano es rotado entorno a su centro. A partir de esta definición el ancho del manto se relaciona linealmente al tamaño de grano. Esta situación se ilustra en la fig. 2.8 para  $d > \lambda$ . Como el tamaño de grano es reducido en dirección del régimen superplástico,  $d \leq \lambda$  la deformación es gobernada exclusivamente por el comportamiento del manto.

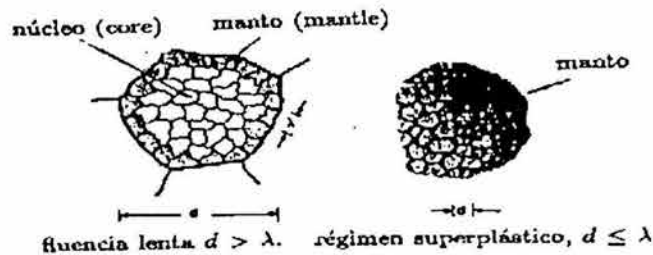


Figura 2.8. Analogías deducidas por Gifkins

En este campo es conocido que en la fluencia lenta de metales, el tamaño de subgrano promedio varía inversamente con el esfuerzo de corte  $\tau$  a través de una relación de la forma,

$$\frac{\lambda}{b} = \alpha \left( \frac{\tau}{G} \right)^{-1}, \quad (2.2)$$

donde  $\alpha$  es una constante, teniendo un valor cercano a 10. Entonces basándose en el concepto de la fig. 2.8 se anticipa que se tiene una transición a partir de la región III, a la deformación superplástica en la región II a un tamaño de grano donde  $d \approx \lambda$ .

Esta propuesta es soportada por el mapa de mecanismos de deformación mostrado en la fig. 2.9, para la aleación eutectoide Zn-22%Al a 503 K. El mapa normalizado para el tamaño de grano respecto al vector de Burgers  $d/b$ , y el esfuerzo de corte en relación al módulo de corte  $\tau/G$ , muestra las regiones I, II y III, las predicciones teóricas de Nabarro-Herring y Coble para la fluencia lenta por difusión y la línea dada por la Ec. (2.2) con  $\lambda$  igual al tamaño de grano. Las líneas sólidas sobre el mapa delimitan áreas en tamaño de grano-esfuerzo, donde un tipo de comportamiento específico es dominante. Una inspección sobre el diagrama muestra que la línea que separa las regiones II y III, está en acuerdo con la predicción de la Ec. (2.2) para la situación donde  $d = \lambda$  [82-83].

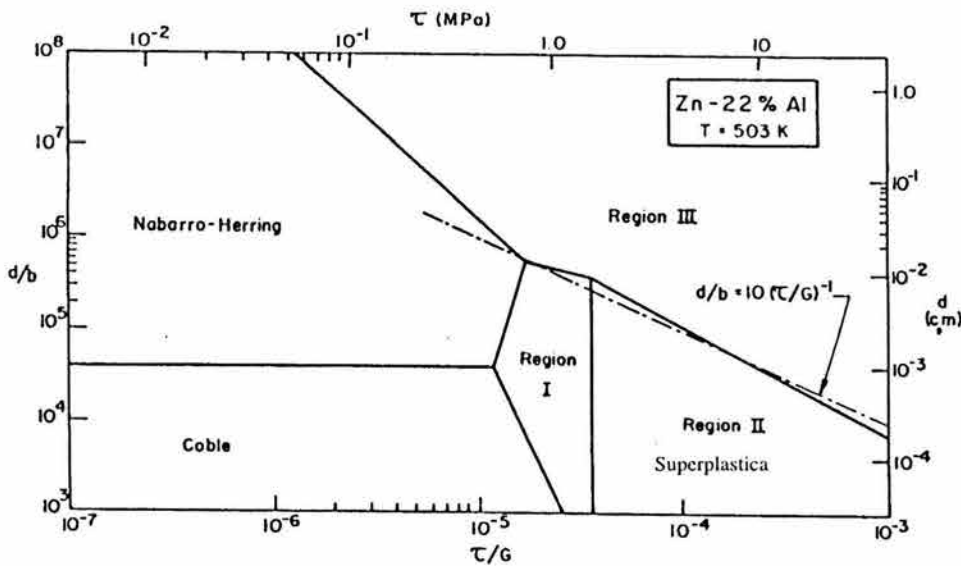


Figura 2.9. División de las regiones I, II y III.

## 2.8 Esfuerzo umbral.

Fue sugerido previamente [91] que la región I, no puede ser una consecuencia de un proceso de deformación separado, pero puede tener lugar debido a la existencia de un esfuerzo umbral,  $\tau_0$  lo cual significa que un esfuerzo efectivo  $\tau_e (= \tau - \tau_0)$ , más que el esfuerzo aplicado,  $\tau$  es el responsable de la rapidez de fluencia lenta observada. Diversas y diferentes fuentes de la existencia de  $\tau_0$  para el flujo superplástico han sido propuestas, incluyendo fluctuaciones en el área de borde de grano, ineficiencia de bordes como fuentes y pilas de vacancias y anclamiento de dislocaciones de borde por las paredes de grano. El esfuerzo umbral definido por estas fuentes es incorporado en el desarrollo de dos teorías de superplasticidad que explican correctamente, el incremento en el valor del exponente del esfuerzo en la región I, pero falta para informar sobre la energía de activación elevada que se denota en esta región.

Una reexaminación reciente [64] del fenómeno, plantea 2 sugerencias: Primero, la falla del concepto de un esfuerzo umbral que considere que un valor de energía de activación elevado en la región I, es debido a la insensibilidad de los procesos de esfuerzo umbral previamente propuestos [60] a la temperatura; estos procesos indican para  $r_0$  que la dependencia en temperatura es esencialmente la misma que aquella que se presenta para el módulo de corte. Segundo, cualquier proceso de esfuerzo umbral no satisfactorio para la región I tiene que exhibir una muy fuerte dependencia sobre la temperatura. Fue postulado [64] que tal requerimiento sobre la naturaleza de los procesos de esfuerzo umbral, puede ser conocida mediante un modelo cuyos detalles son los siguientes: (a) el movimiento apropiado de dislocaciones de borde produce deslizamiento de borde, el cual juega una regla dominante en los procesos de deformación superplástica, (b) los átomos de impureza pueden ser segregados en los bordes, (c) tal segregación ocurre preferencialmente en las dislocaciones de los límites, resultando un anclaje de dislocaciones, y (d) bajo las condiciones de una fuerte unión entre átomos de impureza y las dislocaciones, y la muy baja movilidad de átomos de impureza, un esfuerzo umbral tiene que ser excedido antes que las dislocaciones de los límites puedan romper lejos de la atmósfera de impurezas y producir el deslizamiento.

La sugerencia de atribuir el esfuerzo umbral para el flujo superplástico a la fuerte segregación de átomos de impureza en dislocaciones de los límites, conduce a diversas predicciones respecto al comportamiento de aleaciones superplásticas de pureza elevada contra aquellas de un grado comercial a niveles de esfuerzo bajo e intermedio, la dependencia del esfuerzo umbral sobre la temperatura y la descripción en ambas regiones I y II por una simple ecuación de rapidez.

## 2.9 Fluencia lenta.

La fluencia lenta es la deformación en función del tiempo que ocurre en un material sujeto a esfuerzo constante sobre un período prolongado. Algunos materiales como el plomo, cobre y zinalco (Zn-21%Al-2%Cu) presentan fluencia lenta a temperatura ambiente si el esfuerzo es lo suficientemente alto, el fenómeno es normalmente asociado con la capacidad de carga a temperaturas elevadas. El entendimiento de los mecanismos de fluencia lenta inicia con una representación macroscópica de la deformación de fluencia lenta (creep) acumulada, con el tiempo  $t$ , a un esfuerzo  $\sigma$  y temperatura  $T$ .

Cuando  $\sigma$  y  $T$  son constantes bajo condiciones de esfuerzo uniaxial, la curva de fluencia lenta define tres etapas (véase fig. 2.10): Creep primario (OA) es un periodo de endurecimiento por trabajo en el cual la rapidez de creep  $d\epsilon_c/dt$  decrece con el tiempo (también se conoce como creep transitorio). Como resultado, el material se endurece al deformarse, tanto como el esfuerzo interno se incrementaron la densidad de dislocaciones.

Creep Secundario (AB), en esta región se da un balance entre el endurecimiento por trabajo y el ablandamiento térmico. Posteriormente, un proceso de recuperación es activado por la energía con la estructura de dislocación. El resultado es que en la región AB, la rapidez de creep es constante y el material ni se endurece ni ablanda. Esta región secundaria normalmente forma la base del diseño ingenieril, para la transformación o utilización de los materiales. Creep Terciario (BC) tiene lugar como resultado del encuellamiento, fractura e inestabilidad metalúrgica. Esta región se caracteriza por un incremento en la rapidez de creep culminando en la fractura en el punto C.

La rapidez de creep secundario es dependiente de la temperatura. Para un esfuerzo constante, en la fig. 2.10 se presenta una familia de curvas definidas por la aplicación de las

temperaturas absolutas  $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ . Se puede observar que conforme la temperatura se incrementa, la proporción relativa del tiempo de vida útil, desarrollado en la región secundaria ( $t_{AB}$ ) y terciaria ( $t_{BC}$ ) se altera de manera compleja. Esto puede ser expresado en una función simple:  $\epsilon_c = \epsilon_c(t, T)$ .

La rapidez de creep secundario también es dependiente del esfuerzo aplicado. Para una temperatura constante  $T$ , se define una familia de curvas para diferentes niveles de esfuerzo aplicado:  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3 > \sigma_4$  fig. 2.10, denotándose cambios substanciales en la rapidez de creep de cada una de las regiones: primaria, secundaria y terciaria. Por lo tanto la deformación se define como una función:

$$\epsilon_c = \epsilon_c(t, \sigma).$$

Además, la dependencia de la rapidez de creep secundario sobre la temperatura

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_s(T)$$

es únicamente definida por la energía de activación térmica, necesaria para los procesos de recuperación de dislocación de trepado y deslizamiento cruzado. Este proceso se puede representar por una expresión tipo Arrhenius

$$\dot{\epsilon}_s = D \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.3)$$

donde  $D$  es una constante,  $R = 1.98 \text{ cal/mol}$  ( $8.29 \text{ J/mol}$ ) es la constante característica de los gases y  $Q$  es la energía de activación de creep. Ésta puede ser determinada a partir de un gráfico  $\dot{\epsilon}_s$  vs.  $1/T$  como se ilustra en la fig. 2.10 [63]. Una medición de la energía de activación para el flujo superplástico provee información importante en dirección de elucidar la naturaleza de los procesos de deformación.

En la mayoría de los experimentos reportados a la fecha, una energía de activación aparente para el flujo superplástico,  $Q_a$ , ha sido determinada a partir de una de las dos siguientes relaciones.

$$Q_a = -R \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{d, \sigma}, \quad (2.4)$$

$$Q_a = \frac{R}{m} \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \frac{1}{T}} \right)_d, \quad (2.5)$$

Se debe hacer notar que  $Q_a$  no es igual en ambas ecuaciones, ya que éstas no incorporan la dependencia del módulo de corte sobre la temperatura. Por lo tanto, ambas se relacionan de la siguiente manera

$$Q_a = \left( \frac{1}{m} \right) Q \dot{\epsilon}, \quad (2.6)$$

donde  $m$  es la sensibilidad a la rapidez de deformación o recíproco del exponente del esfuerzo

$$m = 1/n \quad (2.7) \quad [44].$$

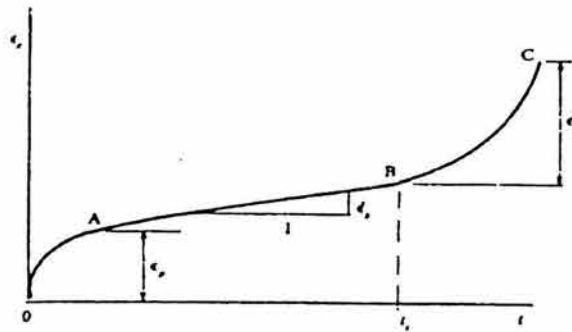


Figura 2.10. Curva de fluencia lenta, definida en tres etapas (Creep)

## 2.10. Superplasticidad con alta rapidez de deformación (SARD)

La superplasticidad es un fenómeno considerado como “lento” ya que ocurre normalmente en rangos de rapidez de deformación de  $(10^{-4}$  a  $10^{-3} \text{ s}^{-1})$ , para acelerar el fenómeno es necesario disminuir el tamaño de grano y aumentar la temperatura experimental de prueba. De tal forma que la rapidez de deformación bajo condiciones de esfuerzo y temperatura

constante varía inversamente proporcional al tamaño de grano así se tiene una función que se expresa de la siguiente forma:

$$E_{o,r} \propto 1/d^n$$

Esta relación significa que si se disminuye el tamaño de grano, y la rapidez de deformación aumenta a tiempos más cortos como se observa en la figura 2.11, en donde se observa el corrimiento a la derecha en las curvas de rapidez de deformación contra el esfuerzo y la rapidez de deformación contra deformación del material.

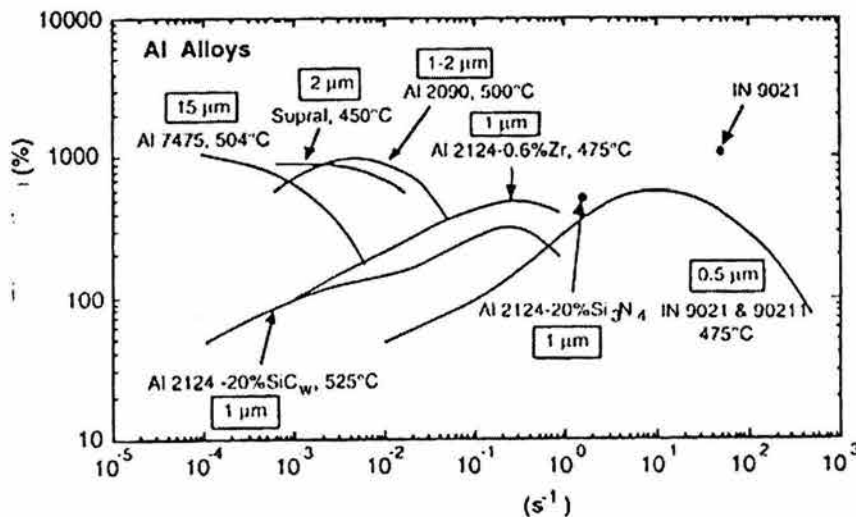


Figura 2.11. Evolución de la SARD en materiales de matriz compuesta

Sin embargo, los avances recientes en SARD, es muy atractivo para los usos comerciales porque la formación altas rapidezces de deformación superplastica ya que puede conducir a la alta productividad en la fabricación de productos con formas complicadas. Las aleaciones en las cuales han sido observados estos comportamientos por lo que se encuentran fundamentalmente en aleaciones aleadas mecánicamente y compuestos de matriz metálica.

Existen evidencias que sugieren la presencia de una fase líquida que resulta de las condiciones del ensayo de tensión en la cual para este comportamiento se observa la presencia de regiones con alto punto de fusión causado por la segregación del soluto, que puede ser el responsable de la SARD.

Las diferencias en los mecanismos asociados con la superplasticidad convencional consisten, en que se presentan esfuerzos umbrales causados por el tamaño, forma y composición de las partículas, el acomodamiento de los granos por el mecanismo de resbalamiento, contribuye significativamente al proceso de la deformación. La fusión incipiente tiene un efecto remarcable en el cual es posible obtener grandes deformaciones por el movimiento de puntos triples en la frontera de lo grano.

Los avances de la tecnología de los proceso para los materiales de grano ultra fino es posible su obtención debido a los diferentes tipos de refinamiento de grano.

- a) Recristalización dinámica.
- b) Tratamiento termomecánico.
- c) Consolidación del polvo amorfo o nanocristalino.
- d) Aleación mecánica.
- e) Deposición física de vapor.



## *CAPÍTULO III*

### **Procedimiento Experimental**

#### **3.1 Técnicas experimentales de caracterización**

Se expondrá, a modo de resumen, la metodología de caracterización que fue empleada en la presente investigación para la realización de los ensayos experimentales, posteriormente se detalla cada una de las técnicas empleadas en la presente investigación.

##### **3.1.1 Secuencia del trabajo desarrollado.**

1. Fusión y tratamiento termomecánico del las cuatro aleaciones a investigar, las cuales se les denominó con el nombre de ZINAG. Dicho nombre relaciona simbólicamente a los tres elementos constitutivos de la aleación (Zn – Al - Ag).

2. Tratamientos térmicos de las aleaciones en sus cuatro composiciones. Este estudio tiene la finalidad de conocer la evolución de su estructura de acuerdo a las distintas composiciones y así analizar los cambios de acuerdo a la variación del contenido de plata.

A cada uno de los estados de tratamiento térmico se les denominó de la siguiente forma:

I.- Enfriamiento rápido en agua con hielo	Temple
II.- Enfriamiento al aire	Normalizado
III.- Enfriamiento lento dentro del horno	Recocido
IV.- Sin tratamiento	Estado de laminación

3. Caracterización de propiedades físicas y mecánicas:

3.1. Análisis de difracción de rayos - X.

3.2. Determinación de la densidad de cada aleación.

3.3 Análisis térmico diferencial (DSC)

3.3 Ensayo de dureza en las cuatro aleaciones y en los cuatro estados post-tratamiento térmico.

3.4. Ensayo de tensión a temperatura ambiente de las cuatro aleaciones, en sus cuatro modalidades: a) Laminación, b) Temple, c) Recocido y d) Normalizado.

3.5. Ensayo de tensión a temperatura de 230°C solamente del estado de laminación, para las cuatro composiciones de las aleaciones ZINAG. Una vez terminado los ensayos de tensión se procedió a realizar la caracterización microestructural y de fractura de los tres regiones superplásticas.

3.6. Análisis del comportamiento de las aleaciones Zinag en un medio corrosivo cloruro de sodio (NaCl).

3.7. Análisis de resultados de las siguientes técnicas:

I. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

II. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).

III. Espectroscopia de Electrones Auger (EEA-XPS).

4. Posibles aplicaciones: Este análisis revisa esencialmente el comportamiento de las aleaciones en procesos de trabajo mecánico y su viabilidad para ser comercializados en un futuro.

4.1. Colaminación.

4.2. Conformado superplástico.

### **3.2 Preparación de elementos constituyentes.**

Las aleaciones fueron preparadas con los siguientes elementos y diferentes grados de pureza: zinc (Zn), aluminio (Al) y plata (Ag). El grado de pureza del zinc electrolítico de 99.995%, aluminio es del tipo comercial 99.9%, ambos materiales se adquirieron en forma de lingotes, la plata se adquirió en forma de granalla con un grado de pureza del 99.9% (Figura 3.1). De acuerdo al estado inicial del zinc y el aluminio, es necesario cortar en piezas aproximadamente de 5 cm, para facilitar su manejo en los pasos subsecuentes a la preparación de fusión.

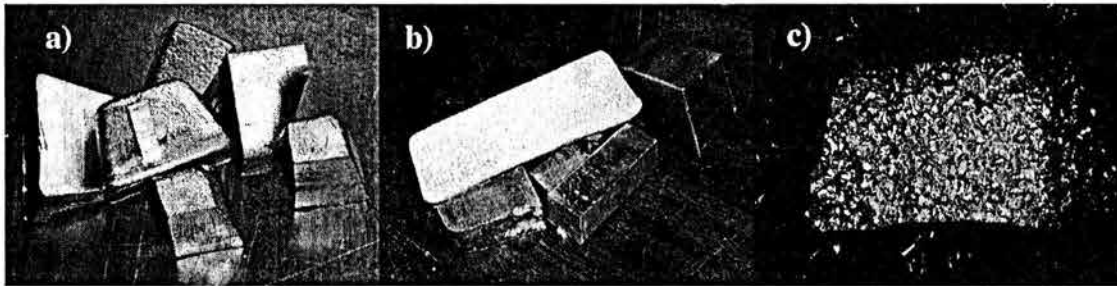


Figura 3.1. Elementos constitutivos de la aleación. a) zinc, b) aluminio y c) plata.

### 3.3 Composición de la aleación.

La preparación de la aleación consiste en una limpieza superficial de los elementos a fundir, el siguiente paso consiste en cortar los elementos de tal manera que se facilite su manejo para ser pesados en cantidades requeridas en la formación de cuatro aleaciones denominadas ZINAG. Esta denominación consiste básicamente en la composición en orden ascendente en porcentaje en Plata (Tabla 1). Las aleaciones se realizan partiendo del diagrama binario Zinc – Aluminio en la región eutéctica y analizando el diagrama de fases ternario Zinc – Aluminio – Plata, de tal manera que con base a ello se obtenga un parámetro mínimo y máximo de estudio en función del tercer aleante como es la plata. Finalmente obteniendo los pesos correctos de cada elemento se procede al proceso de fusión.

	<b>ZINAG-1</b>	<b>ZINAG-2</b>	<b>ZINAG-3</b>	<b>ZINAG-4</b>
	<b>(% peso.)</b>	<b>(% peso.)</b>	<b>(% peso.)</b>	<b>(% peso.)</b>
Zn	77.45	77.06	76.17	74.54
Al	22.04	21.93	21.68	21.21
Ag	0.5	1.0	2.14	4.24

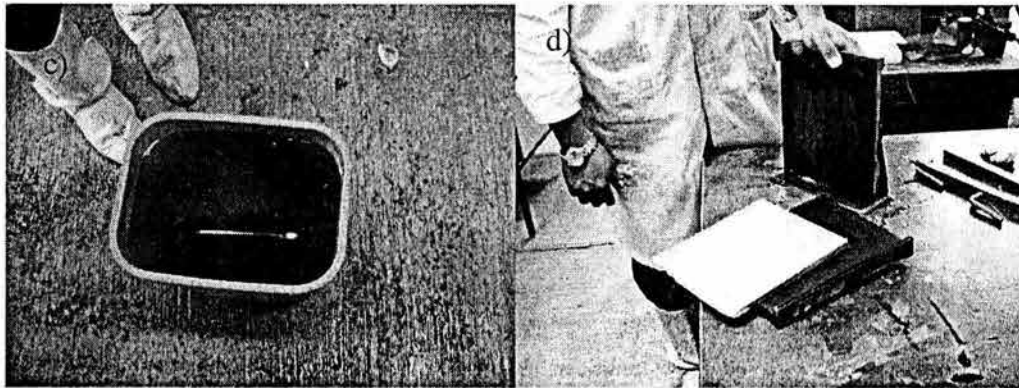
Tabla 1.1 Valores en por ciento en peso de las aleaciones en estudio.

### 3.4 Proceso de fundición, vaciado y templado.

El equipo de fundición consiste en un crisol en el cual se depositan los componentes a fundir, utilizando un horno del tipo mufla de atmósfera libre. El proceso de fundición, se desarrolla del siguiente procedimiento:

- a) Introducir el aluminio a una temperatura de 750°C.
- b) A fusión total del aluminio se agregó la plata, sumergiendo las proporciones correctas de inmediato con el fin de evitar la oxidación.
- c) A continuación se procedió a la agitación una vez que ambos elementos se encontraban en estado líquido con el fin de inducir la homogeneización de ambos materiales.
- d) Una vez en dicho estado se agregó el zinc bajando la temperatura del horno a una temperatura de 500°C, realizando el proceso de agitación repetidas veces, hasta la fusión completa.
- e) El proceso de vaciado consistió en precalentar la lingotera de acero inoxidable por un tiempo de 15 minutos a una temperatura de 300°C, de tal forma que una vez precalentada la lingotera se realizó la colada de la aleación, por medio de decantación, de manera que se asegure el llenado de la lingotera sin atrapar aire, consecutivamente se realizó un templado sin agitación, con la finalidad de evitar que existan rechupes y mantener una estructura microestructural de grano fino [Fig. 3.2 (a, b, c y d)].





*Figura 3.2. Se muestra el proceso de fabricación de las aleaciones Zinag(1-4). a) proceso de fusión, b) colada, c) temple en baño de hielos y d) lingote en su estado final del proceso.*

### **3.5 Laminación.**

El procedimiento de laminación de los lingotes de las aleaciones Zinag 1-4, se realizó partiendo de un espesor de 20 mm, la laminación en caliente fue a una temperatura de 350°C debido a que existe un refinamiento de grano, producto de la recristalización.

El porcentaje de deformación fue del 94.5%, por lo que el espesor final fue de 1.1mm para todos los lingotes. Es importante mencionar que los últimos pasos de laminación se hicieron a temperatura ambiente con la finalidad de evitar la recristalización. Por último, una condición importante en el proceso depende de los giros a 90° por cada paso de laminación; esta etapa es determinante ya que rompe la textura del material obteniendo una estructura final sin orientación preferencial de laminación (Figura 3.3).

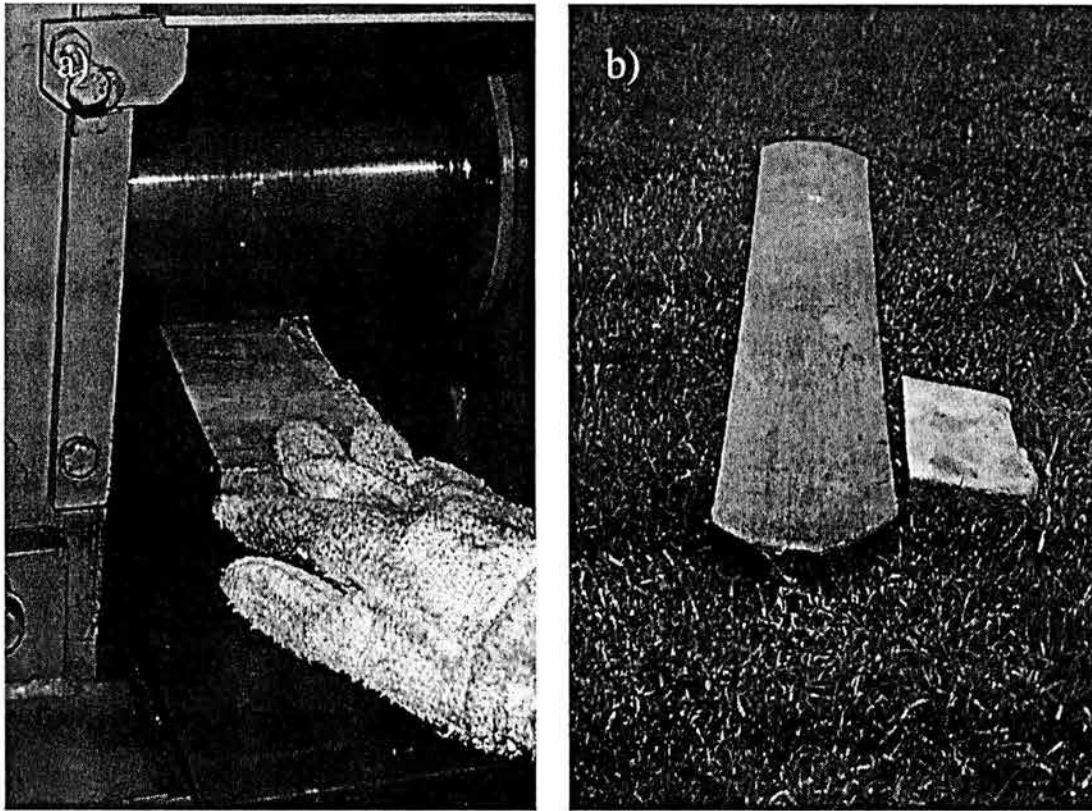


Figura 3.3. Proceso de laminación. a) laminación de la aleación a deformar. b) lámina del espesor deseado comparado con el lingote en estado inicial.

### 3.6 Tratamientos térmicos.

Concluido el proceso termomecánico, se obtuvo una microestructura promedio para cada aleación, de igual forma se obtuvieron láminas con el mismo espesor y principalmente con el mismo número de pasos de deformación, lo cual es importante ya que este parámetro es fundamental para el desarrollo de la microestructura.

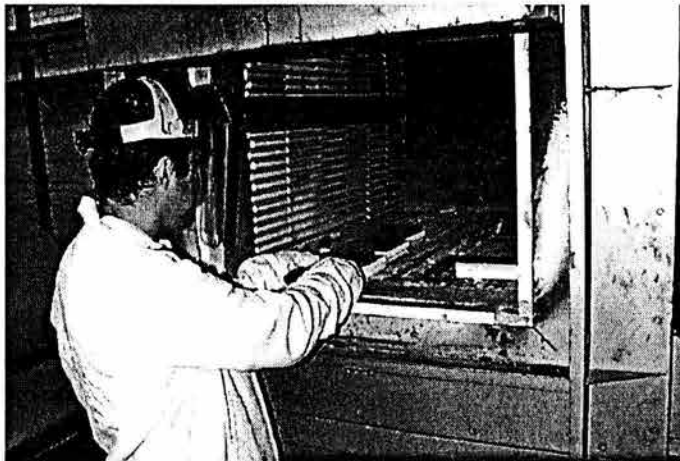
Posteriormente a las láminas de cada aleación se les realizaron los siguientes tratamientos térmicos descritos a continuación.

a) Homogeneización del material a 350°C → Temple

b) Homogeneización del material a 350°C → Normalizado

c) Homogeneización del material a 350°C → Recocido

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno tipo mufla de fabricación nacional (figura 3.4), las muestras se calentaron con el horno; a una temperatura de 350° y se dejaron una hora a esta temperatura en el interior del mismo, transcurrido este tiempo se realizaron los tratamientos térmicos antes mencionados.

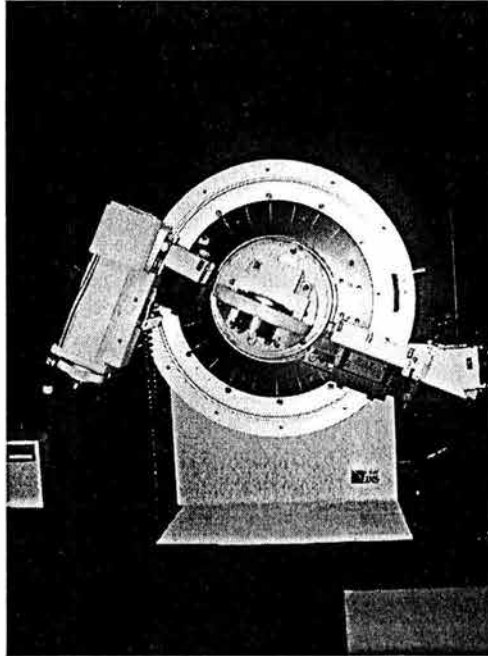


*Figura 3.4. Se muestra el horno de donde se realizaron los tratamiento térmicos de las aleaciones.*

### **3.7 Difracción de rayos X, en las aleaciones Zn - Al - Ag.**

Con el fin de caracterizar las fases presentes en las diferentes aleaciones, se llevaron a cabo análisis de difracción de rayos-X, en las aleaciones al variar su estado microestructural. Se realizaron dos análisis importantes. El primero consistió en el estado de fundición de las cuatro aleaciones y consecutivamente después del ensayo de tracción. A su vez también se efectuaron análisis a las aleaciones con tratamientos térmicos, con el fin de conocer el efecto de la temperatura en las aleaciones base. El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 con 30kV y 20mA, a una velocidad de barrido 2°/s, con un ángulo 2θ/min y una radiación de CuKα.(ver fig. 3.5.). Los difractogramas obtenidos se manipularon con un software (powder data file) identificando las fases presentes.



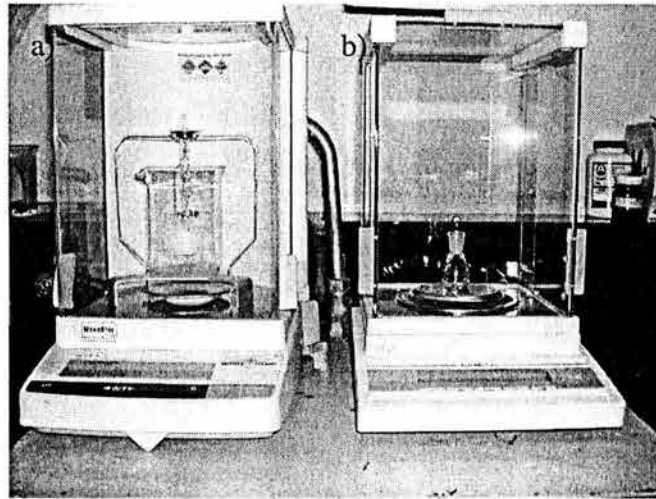


*Figura 3.5. Equipo de difracción de rayos-X utilizado.*

### **3.8 Determinación de la densidad para cada aleación.**

La determinación de la densidad se obtuvo por dos métodos. Los métodos empleados fueron: picnómetro y por diferencia de densidades. Para cada método se realizaron 10 ensayos con la finalidad de garantizar una media estadística de los valores obtenidos, para cada aleación en estudio en dos distintos estados ( polvos y estado sólido).





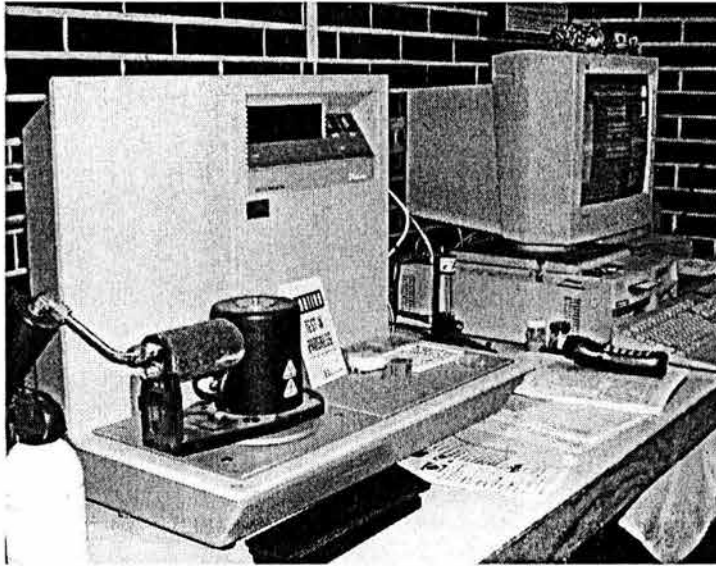
*Figura 3.6. Balanzas empleadas para la evaluación de la densidad. a) Método de diferencia de densidades. b) Método del picnómetro.*

### **3.9 Análisis térmico diferencial de barrido (DSC)**

Los análisis térmicos de las muestras de la aleación de interés se realizaron con un equipo Du Pont Thermal Analyst 2100 (ver fig. 3.7), en un rango de temperatura de 20 a 500°C y con una rapidez de calentamiento de 20°C/min consecutivamente el tiempo de enfriamiento se determinó a 20°C.

Inicialmente se analizaron muestras del estado de fusión, sucesivamente se tomaron probetas para ser analizadas por esta técnica posteriores al estado de laminación para las cuatro composiciones.

Las dimensiones de cada muestra son de 2mm x 1.5 mm.



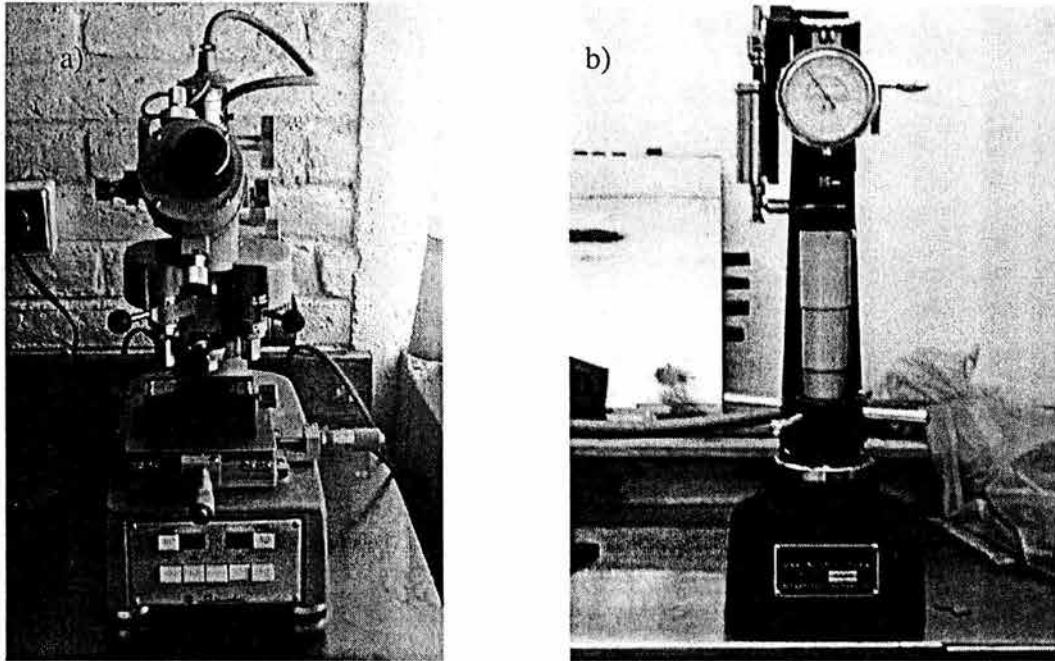
*Figura 3.7. Equipo utilizado para realizar los análisis de calorimetría (DSC).*

### **3.10 Ensayo de dureza.**

Los métodos empleados fueron con microdurómetro y durómetro. Para el caso de las mediciones con el microdurómetro del tipo Vickers, se empleó una carga de 100g y un tiempo de 30s, con un indentador piramidal. La metodología para la toma de lecturas de dureza del tipo Rockwell HRF, con esfera de 1/16" de diámetro, con un tiempo de penetración de 30 s y con una carga de 60 Kgf. Los equipos empleados fueron un microdurómetro Shimadzu 3077 (fig. 3.8a), y un durómetro Mizawa Seiki Sersakusho (fig. 3.8b).

Se realizaron ensayos de aleaciones con sus cuatro características (laminación, normalizado, temple y recocido):

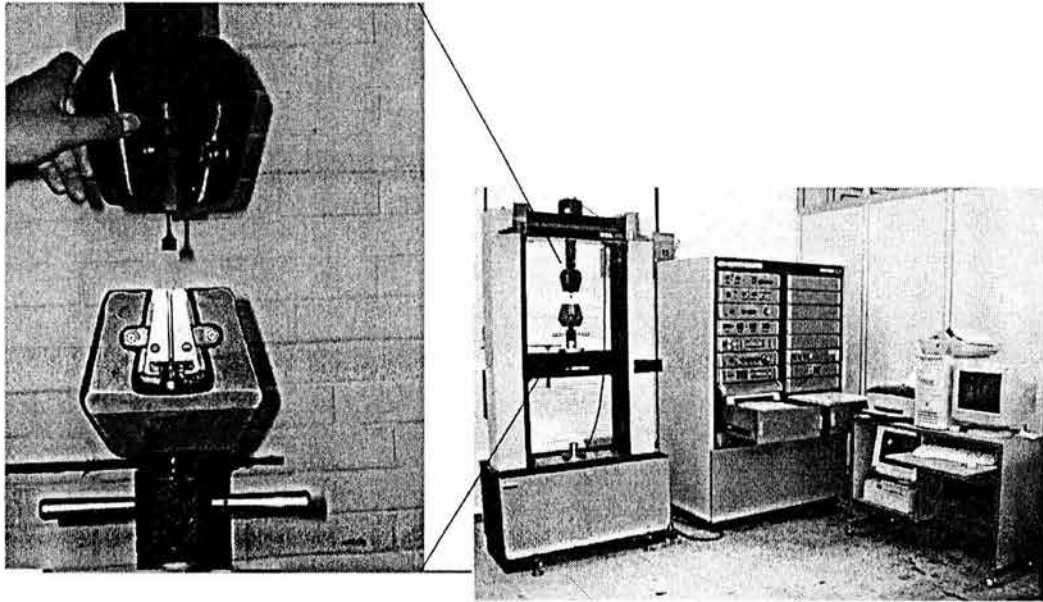
- a) Para cada aleación de acuerdo a su composición, después en el estado de colada.
- b) Mediciones de temperatura después de ser tratadas térmicamente.
- c) Análisis de la influencia de laminación con relación a la variación de la dureza del tipo Rockwell HRF.
- d) Mediciones de dureza al finalizar el ensayo de tensión a 230°C de las cuatro composiciones.



*Figura 3.8. Equipos empleados para la evaluación de la dureza, a) microdurómetro, b) durómetro.*

### **3.11 Ensayo de tensión a temperatura ambiente**

La prueba de tensión es muy importante ya que a partir de ella se generan las curvas de esfuerzo vs. rapidez de deformación, necesarias para la caracterización de las propiedades superplásticas aleaciones en estudio. En los ensayos de temperatura ambiente se obtuvieron resultados con un equipo de ensayos Universales marca Instron modelo 1125.



*Figura 3.9. Equipo utilizado en el ensayo de tensión a temperatura ambiente y un acercamiento de la sujeción del material a ensayar.*

El procedimiento realizado fue el siguiente:

- a) Calibración del equipo.
- b) Sujeción por medio de mordazas de las probetas a ensayar.
- c) Ensayos a temperatura ambiente en el rango de rapidez de deformación de  $1 \times 10^{-6}$  a  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

La fabricación de las probetas se realizó según la norma ASTM E8M-8, las cuales fueron troqueladas en los talleres del IIM-UNAM, para cada una de las laminas de cada aleación de acuerdo a sus composición, que a su vez fueron devastadas con lija grado 600, con la finalidad de quitar defectos y rebabas que pudieran ocasionar alguna propagación de grieta inducida por la deformación tensil.

Las medidas estandarizadas por la norma se muestran en la tabla 1.2, que corresponden a la figura 3.10 a y b.

Los ensayos a temperatura ambiente, se realizaron con las probetas de la figura 3.10a.

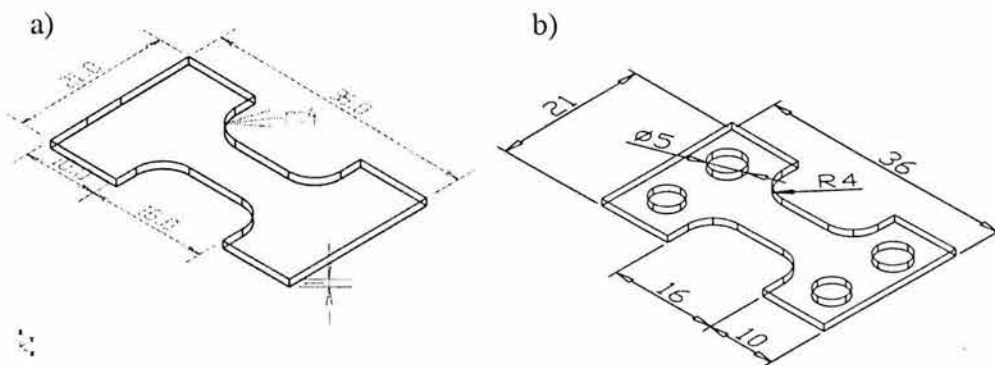


Figura 3.10 Dibujos de la probeta usada en los ensayos de tensión

Nomenclatura	Dimensiones en: (mm)
Longitud Total	36.0
Espesor	1.0
Radio de curvatura	4.0
Ancho	21.0
Área de deformación total	16.0
Dim. de sujeción	10.0
Diámetro de perforación	5.0

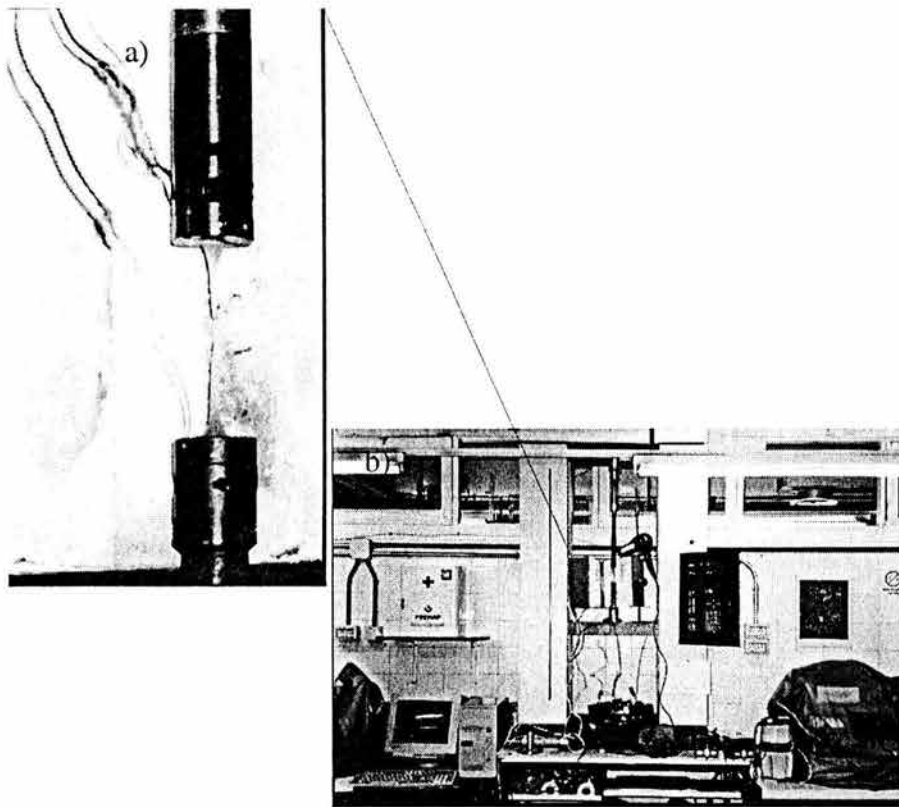
Tabla 1.2 Mediciones de la probeta de tensión

### 3.12 Ensayo de tensión a temperatura de 230°C

En este ensayo se realizaron dos variantes importantes a consecuencia de la temperatura de ensayo:

a) Modificaciones en la sujeción de las probetas a ensayar, ya que se realizaron dos perforaciones simétricas en el área de sujeción en ambos extremos, para evitar el resbalamiento de las aleaciones al ser ensayadas a la temperatura deseada (fig. 3.10b).

b) Rediseño de mordazas a consecuencia del resbalamiento de las muestras a ensayar, así como colocación de termopares en las áreas cercanas a las mordazas y en la zona central de la muestra a ensayar, con el objeto de poder controlar la temperatura y homogenizar el sistema. Los equipos usados fueron controladores de temperatura del tipo Eurotherm, así como un horno de la serie Chesa; Máquina Universal del tipo Adamel Lomargy, el cual está acoplado por un sistema de control y registro informático, como se muestra en la figura 3.11. Es importante hacer hincapié en el intervalo de rapidez de deformación empleada en los ensayos que fue de  $1 \times 10^{-4}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$  a la temperatura de  $230^\circ\text{C}$ , esta temperatura se tomó en ambas mordazas de cada extremo cercana a la pieza a ensayar.

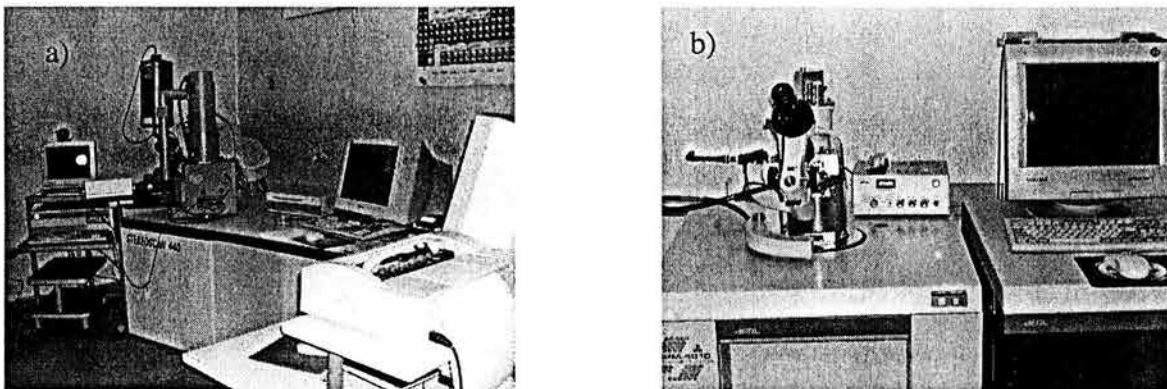


*Figura 3.11. a) Detalle de la muestra después del ensayo de tensión a  $230^\circ\text{C}$ .  
b) Vista general del equipo de tensión con el acoplamiento de calentamiento.*

### 3.13. Caracterización microestructural

La caracterización microestructural y de formación de imágenes de alta resolución se realizaron bajo diferentes condiciones en las aleaciones, es decir, para la obtención de microestructura se prepararon muestras por los métodos metalográficos después de los estados de colada, de los tratamientos térmicos y después de los ensayos de tensión, utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido.

Con el fin de obtener información necesaria después de la picadura del ensayo de corrosión se procedió a utilizar la técnica de microscopia de fuerza atómica, para este caso en particular no se utilizó ninguna técnica especial de preparación. En las figuras 3.12 a y b, se muestran ambos equipos



*Figura. 3.12. a) Microscopio electrónico de barrido, b) Microscopio de fuerza atómica.*

#### 3.13.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Con el objeto de determinar la estructura de los materiales en cada una de las etapas a las que estará sometido cada aleación, se procedió a utilizar un Microscopio Electrónico de Barrido, Marca Leica modelo: Steroscan 440, conectado a un detector Oxford Pentafet de Si con una ventana de Be y resolución de 163 eV, para realizar el análisis químico con el soporte de software de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS). En la figura 3.12 a. se muestra el equipo mencionado.

El procedimiento que se describe a continuación (3.13.2), define paso a paso la preparación de las muestras para ser analizadas por MEB.



Para el caso de la obtención de fractografías no se necesitó una preparación previa para la obtención de imágenes, para este caso en particular solamente se cuidó que el material se mantenga libre de contaminaciones del medio ambiente u otros agentes. En este estudio es importante aclarar que el detector utilizado fue el de electrones secundarios.

### **3.13.2. Preparación de muestras metalográficas.**

Terminados los tratamientos térmicos, laminación y ensayos de tensión, se prepararon muestras para ser observadas en un microscopio electrónico de barrido (MEB). El análisis se centró principalmente en la determinación de la evolución microestructural durante cada proceso (análisis microestructural a la tensión, corrosión y colaminación), comprobando la influencia de los diferentes parámetros que afectan a las cuatro aleaciones en estudio, la localización de nuevas fases, el cambio de la morfología en los granos de acuerdo a sus fases o la presencia de defectos tales como cavidades, porosidades, agrietamientos, etc. El estudio se practicó siempre en zonas planas, para ello se seleccionaron muestras que representaban cada uno de los parámetros a observar.

La preparación de las muestras se realizó tomando la siguiente secuencia:

- a) Corte de las muestras mediante un disco abrasivo, empleando abundante refrigeración.
- b) Con el objeto de mejorar la manipulación de las muestras, éstas se embebieron en una resina de tipo poliéster (método no empleado en todas las muestras, en general se manipularon las muestras sin montaje)
- c) Desbaste progresivo en papel abrasivo grado: 320, 400, 500 y 600, refrigerando con agua.
- d) Pulido en un disco giratorio con alúmina de 1 a  $0.5\mu\text{m}$ .
- e) Limpieza de las muestras pulidas, en un baño de ultrasonido con acetona.



### **3.13.3. Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)**

Esta técnica se utilizó para conocer principalmente los tamaños de partículas a nivel nanométrico, así como la topografía de las superficies de los materiales de acuerdo a los dos tipos de modos de contacto entre la muestra y el detector.

Se utilizó un equipo Jeol modelo (JSPM-4210), bajo condiciones normales de presión y temperatura con un modo de corriente alterna conectado a un cantilever base silicón (CSC21/25-NSC 15/25) ultra-sharp que fue usado para el estudio de los modos de fase, los cuales se analizaron por medio de un software de procesamientos para obtener imágenes en tres dimensiones de la topografía del material, así como el procesamiento de la perfilometría de la superficie de fase. La figura 3.12 b muestra el equipo utilizado.

### **3.14. Ensayo de corrosión**

Las muestras de la aleación Zinag 1-4, fueron cortadas y preparadas a partir de lingotes de fundición para los ensayos de corrosión. El tamaño de las muestras consistió en un cubo de 1 cm de arista, con un barreno con rosca de 1/8" en una de las caras del cubo. Cinco caras del cubo se recubrieron con pintura dejando libre una sola cara para que se realizara el ensayo de corrosión. La cara del cubo que fue expuesta al ensayo de corrosión previamente fue pulida a espejo como se plantea con anterioridad en la sección 3.13. La medición de la corrosión se realizó en una solución de NaCl 0.5M (29.22g/l). A temperatura ambiente usando un equipo potenciostato/galvanostato PG-3EV, acoplado a una computadora y una celda de corrosión que consiste en un matraz de cinco bocas, utilizando un litro de solución de NaCl 0.5M. El sistema de electrodos está formado por la muestra (Zinag) como electrodo de trabajo, un electrodo auxiliar de grafito y un electrodo de referencia, el electrodo de referencia es del tipo ESC (electrodo saturado de calomelanos), en la figura 3.13. se muestra un esquema del equipo mencionado.

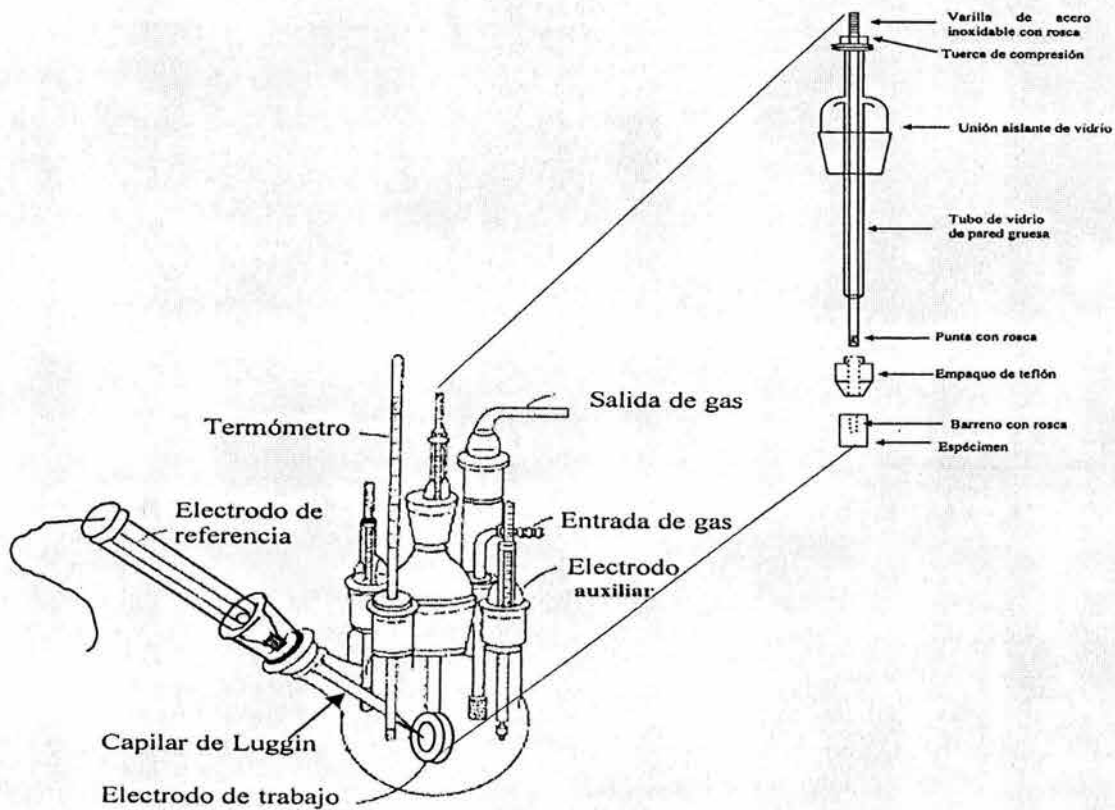


Figura 3.13. Esquema del equipo de corrosión, así como el detalle del montaje de la probeta a ensayar.

### 3.14.1. Medición del potencial de reposo.

Una vez instalado el equipo de medición PG-3EV, se mide el potencial de reposo ( $E_{rep}$ ) que adquieren las probetas de la aleación Zinag, respecto del electrodo de referencia al ser introducidas al electrolito. La evaluación del material de reposo respecto al tiempo para obtener la información posible sobre los cambios ocurridos en las superficie de las muestras. Una vez terminados los ensayos se obtuvieron las gráficas del potencial contra el tiempo. El potencial de reposo de las cuatro aleaciones tiene un tiempo aproximado de 60 minutos, terminado este tiempo se tiene la información necesaria para polarizar la muestra, cuando se requiere conocer la tasa de corrosión mediante el método de extrapolación de Tafel. Cabe recordar que el potencial de reposo corresponde al potencial de corrosión que

asume la muestra al ser introducida al electrolito. El concepto de  $E_{rep}$  depende cuando  $i=0$  en la curva de polarización.

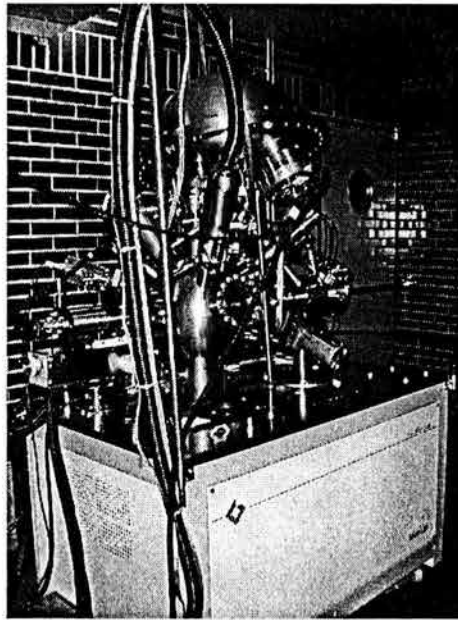
### **3.14.2. Obtención de las curvas de polarización.**

La caracterización de la muestra (Zinag), se realiza mediante su relación corriente – voltaje, obtenida a través de la polarización hecha con la fuente de poder del equipo PG-3EV, el voltaje aplicado a las muestra fue desde 1800 hasta  $-200\text{mV}$  con una velocidad de barrido de  $10\text{mV/s}$ , la corriente establecida en la celda de corrosión fue medida por el equipo y monitoreada con el equipo de computo integrado. Con los resultados obtenidos de los ensayos se obtienen las gráficas correspondientes del potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , con el fin de conocer el valor de  $i_{corr}$  a través del método de extrapolación de Tafel y de esta forma calcular la tasa de corrosión.

### **3.15. Espectroscopia de electrones Auger (AES-XPS).**

Es importante aclarar que cada muestra a examinar debe de tener una limpieza en la que es importante que se sometan a un baño ultrasónico en alcohol isopropílico durante 15 minuto, evitando contaminación externa. A continuación las muestras se prepararon para introducir las al sistema de alto vacío (UHV), y se realizan la adquisición de datos.

El análisis elemental y de estructura química se hizo con Espectroscopia de Electrones Auger, AES (Auger Electron Spectroscopy) y espectroscopia de fotoelectrones por rayos X, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).



*Figura 3.14. Equipo de XPS – Auger.*

Se uso un equipo Multilab de VG Microtech ESCA-2000 con un analizador hemisférico de electrones CLAM4MCD para cuantificar la energía de los electrones Auger y fotoelectrones.

El análisis por AES, realiza una detección de los espectros considerando los siguientes niveles atómicos ZnLMM, AlKLL, AgMNN, OKLL y CKLL, usando 5kV a  $200\mu\text{A}$ .

El objetivo fundamental del empleo de esta técnica, es establecer una relación del proceso de corrosión y las multicapas protectoras que intervienen en el proceso de pasivación de las aleaciones Zinag, de esta forma con la ayuda de esta técnica es posible cuantificar la composición de cada elemento en las capas de erosión inducido por el efecto de la picadura en el medio empleado (NaCl).

### **3.16 Colaminación**

Los metales recubiertos pueden obtenerse por distintos procesos, el principal método de manufactura usado es un proceso de unión por laminado continuo en el cual dos o más láminas pueden ser unidas. Dicho proceso comprende la creación de una unión metalúrgica entre dos o más materiales por aplicación de presión y temperatura en dos operaciones

diferentes. La operación de limpieza activa las superficies, la unión por laminado ocasiona que las dos superficies limpias se junten y, a causa de las grandes deformaciones se origina que el área de la interfase aumente por lo menos el 50%.

La producción de láminas colaminadas se desarrolló de la siguiente manera:

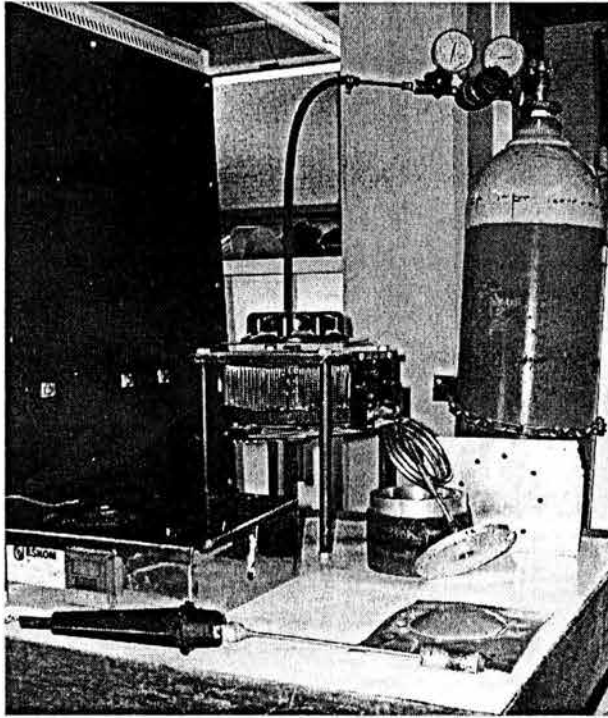
- a) Limpieza superficial de ambas caras del material a colaminar.
- b) Unión en forma de paquete de aluminio de 0.39 mm, con soldadura de punto en los extremos con las aleaciones denominadas Zinag 1 –4.
- c) Calentamiento a una temperatura de 350°C, en un horno del tipo mufla, por un tiempo de 60 minutos.
- d) Laminación con una velocidad de los rodillos de 35 metros por minuto (MPM), y con una deformación del material del 50%, sucesivamente se hicieron dos pasadas en los rodillos de laminación teniendo una deformación plástica en cada pasada un 24% de para obtener el espesor requerido.

### **3.17 Conformado superplástico**

La realización de las pruebas por el método de conformado superplástico consistió en el siguiente equipo:

- a) Integración de un sistema de calentamiento en un molde de aluminio.
- b) Sistema de presión (gas argón).
- c) Termopar de contacto con carátula digital.
- d) Arillo de sujeción y tortillería.
- e) Láminas de diferentes espesores de las aleaciones Zinag, que variaron de 1.0mm a 0.7mm.
- f) Cronómetro
- g) Equipo de seguridad.

Una vez integrados dichos elementos se procedió a implementar la lamina en el molde por medio de tornillería, para realizar pruebas a presión, en la figura 3.15 se muestra el equipo utilizado. Para este método se emplearon presiones de 20 MPa hasta 60MPa.



*Figura 3.15. Equipo utilizado para realizar el conformado superplástico*

## CAPÍTULO IV

### Resultados Experimentales

#### 4.1 Análisis microestructural de las aleaciones Zinag, en el estado de fundición

Las figuras 4.1 (a, b, c y d), muestran la microestructura de las aleaciones Zinag en sus cuatro composiciones, las cuales se realizaron bajo las mismas condiciones de colada. La estructura resultante de solidificación está formada por un arreglo dendrítico. Este crecimiento de la estructura dendrítica en las aleaciones Zinag es principalmente determinado por las condiciones de temperatura y velocidad de enfriamiento para cada composición en particular.

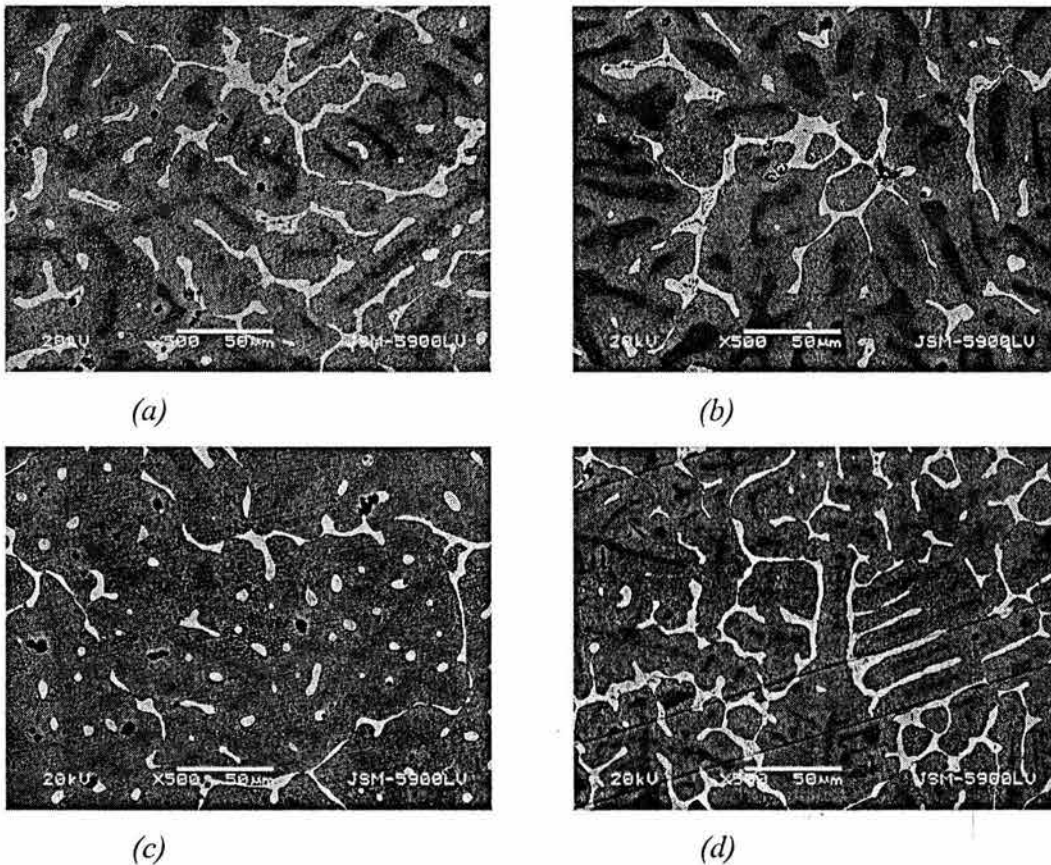


Figura 4.1 Microestructuras de colada de las aleaciones a) Zinag-1, b) Zinag-2, c) Zinag-3 y d) Zinag-4.

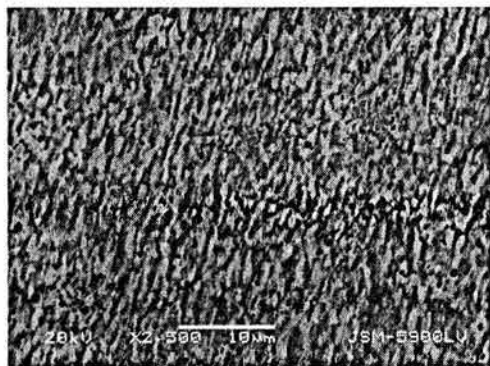


La formación dendrítica está constituida por un arreglo de fases que está dado por la mezcla de fases  $\alpha + \eta$  cuya formación se inicia durante la solidificación. En las estructuras resultantes no se observa la presencia de la fase  $\epsilon$ , a pesar de que la aleación Zinag-4 sugeriría que la presencia de esta fase es obligada. Sin embargo, se encuentra detectada la fase intermetálica en el análisis de R-X.

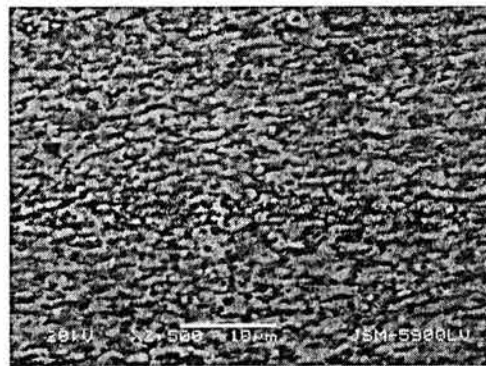
El efecto de solidificación en un molde permanente se observa notoriamente en la obtención de los lingotes y de igual forma en la eliminación de porosidades y cavidades dentro del material, este efecto es inducido principalmente por el aire atrapado dentro del lingote al solidificar la parte superior del mismo, esta presencia de porosidades es debido a la concentración en la parte superior del lingote, dada estas condiciones de fundición es importante cortar mecánicamente esta sección y desecharla para que sea usado el lingote para diferentes procesos como el termomecánico para garantizar una estructura donde no exista la presencia dendrítica de fundición.

#### 4.1.1 Efectos de laminación

Al someter una aleación a una deformación plástica, el número de dislocaciones aumenta considerablemente, reflejándose esto en un cambio de propiedades mecánicas y transformándose la microestructura original resultante del estado de colada. En las figuras 4.2 ( a, b, c y d) Se muestran las imágenes obtenidas por MEB de muestras de laminación en caliente, donde es posible distinguir ligeramente el efecto de la orientación de laminación.

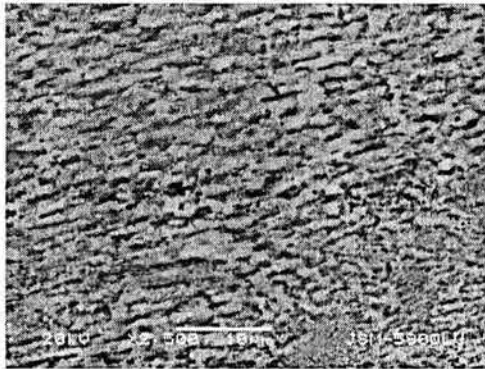


(a)

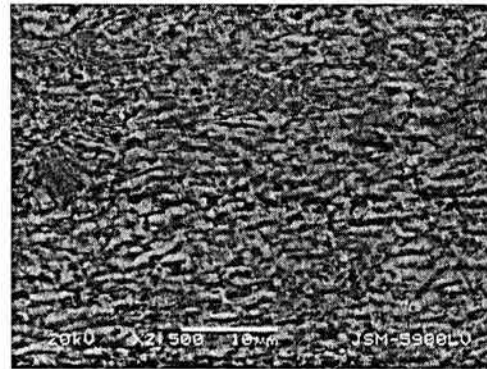


(b)





(c)



(d)

*Figura 4.2 Microestructuras de las aleaciones denominadas Zinag después de la laminación: (a) Zinag-1, b) Zinag-2, c) Zinag-3 y d) Zinag-4.*

Una característica importante de las microestructuras de las aleaciones Zinag laminadas es el tamaño de grano fino menor a  $5\mu\text{m}$ . Así se observa la formación de zonas claras de la concentración de zinc. Esto indica que la laminación en caliente facilita la difusión del zinc propiciando gránulos sin morfología definida ricos en este elemento. En la matriz se determinó un aumento a la concentración de aluminio por efecto de la laminación, ya que al realizar este proceso ésta libera al aluminio que se encontraba en solución con la plata y el zinc formando estos dos elementos la fase  $\epsilon$  ( $\text{AgZn}_3$ ), y el aluminio la fase  $\alpha$ , pero con mayor concentración en la matriz.

Es importante enfatizar que la fase  $\epsilon$ , no produce cambios en la estructura típica de una aleación basada en el eutectoide, esto es el resultado de que el contenido de la plata es tan pequeño que el efecto sólo influirá en el comportamiento mecánico y en el refinamiento del grano después del tratamiento termomecánico.

#### **4.1.2. Análisis microestructural de las aleaciones Zinag, después de los tratamientos térmicos.**

Para las cuatro composiciones de las aleaciones denominadas Zinag, se analizó sus comportamientos después de los distintos tratamientos térmicos que fueron planteados en el apartado 3.1.1, de manera que las microestructuras y propiedades mecánicas resultantes de

cada aleación serán características para cada composición y tratamiento térmico. Para conocer las morfologías representativas de cada material se realizaron micrografías con la ayuda del microscopio electrónico de barrido (MEB). Resultados que se muestran a continuación.

#### **4.1.3. Efectos del enfriamiento lento dentro del horno(Recocido)**

En las microestructuras de las cuatro composiciones que se presentan en la figura 4.3a, b, c y d, se observa que esta compuesta por laminillas alternadas de fases  $\alpha + \eta$  con un espacio entre las laminillas de cada fase menor a  $1\mu\text{m}$ , este fenómeno solamente se observa en las aleaciones Zinag-1 y Zinag-2, en contraste las aleaciones Zinag-3 y Zinag-4 se analizó que el espacio de las laminillas es mayor a  $1\mu\text{m}$ , además existe la aparición más pronunciada de la fase  $\alpha$  primaria la cual se distingue por estar formada como gránulos oscuros. En la aleación Zinag-4, es notoria la formación de granos de la fase  $\eta$ . En general esta morfología se obtiene como resultado de una transformación de fase, la cual es común en las aleaciones que se descomponen por transformación eutectoide sujetas a un tratamiento térmico en la cual la temperatura desciende paulatinamente.

Es posible observar que las colonias de perlita están formadas por laminillas de fase alternadas, muestran que las regiones oscuras es la fase  $\alpha$  rica en aluminio, un análisis de la región clara podemos concluir que es la fase  $\eta$  rica en zinc. Por otra parte la fase  $\epsilon$ , se encuentra localizada en la micrografía 4.3d que esta señalizada con una flecha, para esta composición y tratamiento térmico se distingue claramente. De igual forma las fases se identificaron con microanálisis mediante energía dispersiva de rayos- X (EDX) en el MEB, garantizando de manera puntual y con mediciones estadísticas la cantidad en peso de cada elemento.

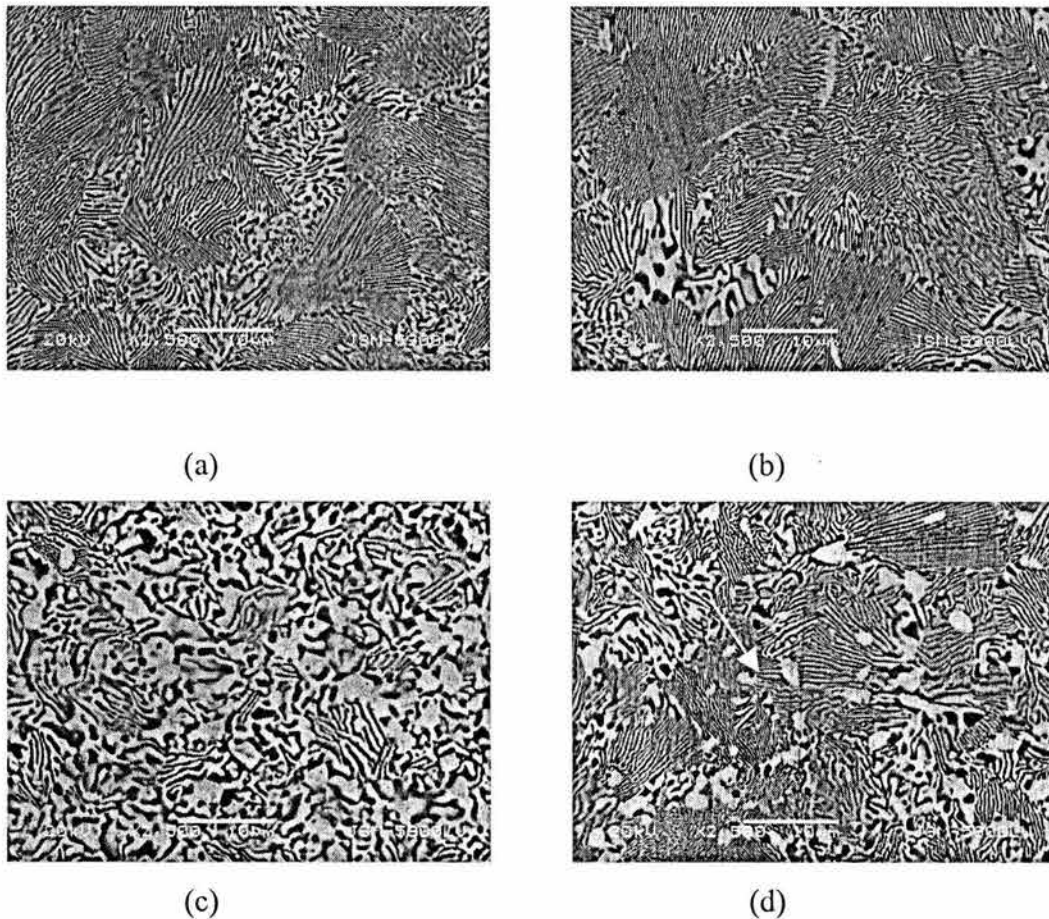
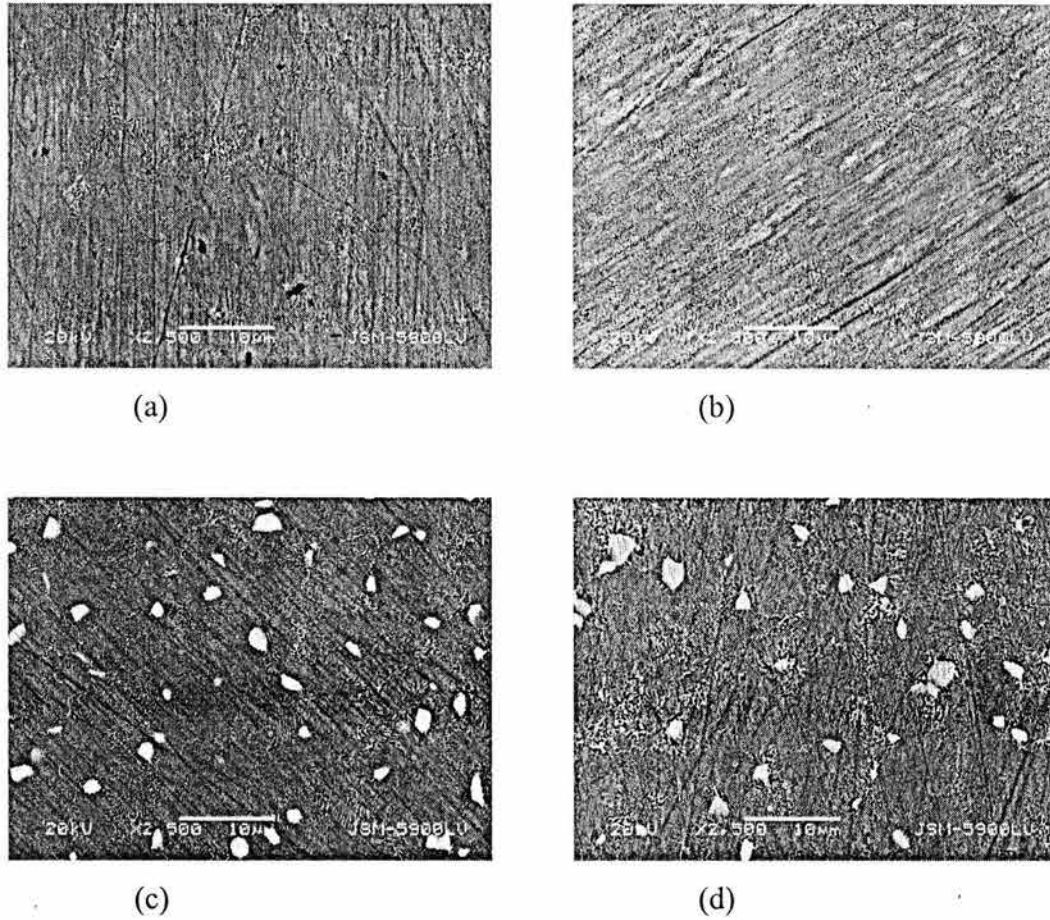


Figura 4.3. Microestructuras recocidas de las aleaciones Zinag. a) Zinag-1 y b) Zinag-2. c) Zinag-3 y d) Zinag-4.

#### 4.1.4. Efecto del enfriamiento al aire (normalizado)

El tratamiento de las aleaciones fue el siguiente: Se dejaron homogenizar las muestras a una temperatura de 350 °C en un horno de tipo mufla, se mantuvieron durante 1 hora a esta temperatura y se apagó el horno. Las muestras se sacaron y se dejaron enfriar a la temperatura ambiente para ser analizadas por MEB.

Los resultados que la estructura está compuesta principalmente por las fases  $\alpha$  y  $\eta$ , en las aleaciones Zinag-3 y Zinag-4, es notorio visualizar un inicio semejante a la estructura recocida, para estos casos es una característica determinar un espaciado interlaminar.



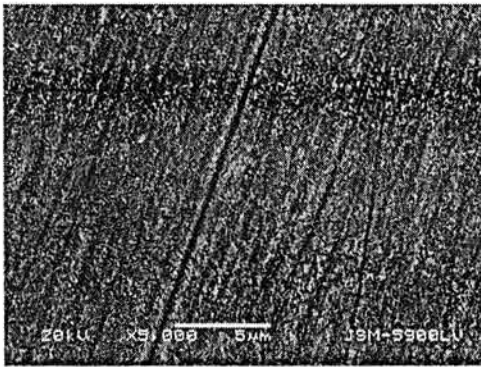
*Figura 4.4. Microestructuras de las aleaciones normalizadas de la aleación Zinag. a) Zinag-1, b) Zinag-2, c) Zinag-3 y d) Zinag-4*

Los cambios microestructurales que influyen a las aleaciones después del tratamiento térmico se distingue que en las aleaciones Zinag-3 y Zinag-4, presentan un comienzo significativo de precipitación en la matriz de gránulos blancos ricos en fase  $\epsilon$ . Comparando este efecto en las aleaciones Zinag-1 y Zinag-2 esta transformación es difícil de distinguir, es decir a medida que se incrementa al tercer alcante la formación de este precipitado aumenta proporcionalmente a la cantidad de plata.

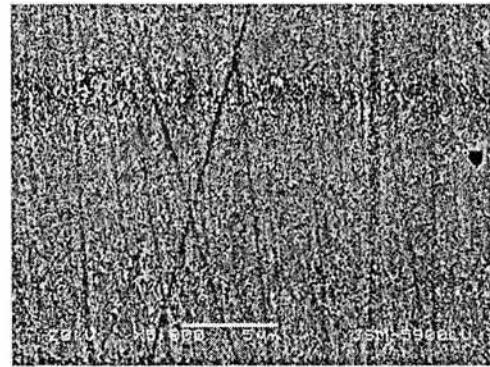
#### 4.1.5. Efecto del enfriamiento rápido (temple)

La matriz de la aleación presenta una microestructura de fases  $\alpha$  y  $\beta$  de granos finos debido al tratamiento térmico.

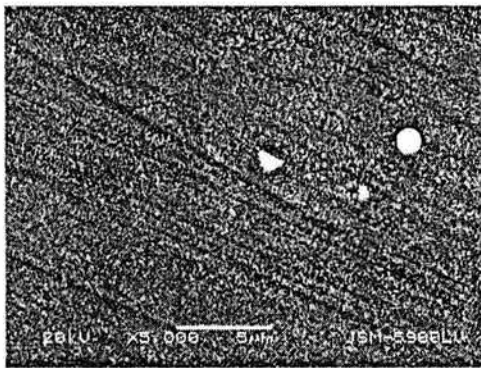
En este caso solamente se observan cambios en las aleaciones con contenido mayor al 2%p. en plata, en los cuales se forman ligeros precipitados, que se deben básicamente a que el enfriamiento rápido impide el crecimiento de algún precipitado.



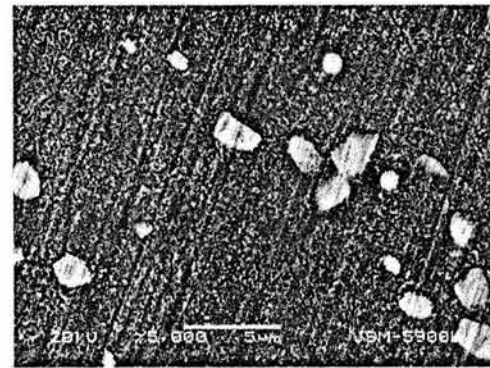
(a)



(b)



(c)



(d)

*Figura 4.5. Microestructuras de las aleaciones Zinag después del temple: a) Zinag-1, b) Zinag-2, c) Zinag-3 y d) Zinag-4.*

## 4.2. Caracterización de propiedades físicas y mecánicas.

### 4.2.1. Análisis de difracción de rayos X.

Los resultados de los patrones de difracción para las aleaciones Zinag 1- 4, después de aplicarles los diferentes tratamientos térmicos se analiza que las fases fueron retenidas, es decir, las fases corresponden precisamente a las del estado de equilibrio de la composición eutectoide del binario Zn-Al. La comparación de los patrones de difracción de R-X, muestran que las estructura son las mismas, pero distinta posición, por lo que existen diferencias en la intensidad de picos. En la figura 4.6 se encuentran los patrones de difracción para cada aleación, y se describe el comportamiento de cada uno ellos al variar los tratamientos térmicos y composición.

En la figura 4.6, muestran patrones de difracción de las cuatro aleaciones después del proceso de fundición, a partir de tochos de colada. Los resultados indican básicamente la presencia de las fases  $\alpha+\eta$  y de la fase  $\epsilon$ , la cual se encuentra a partir del máximo contenido de plata. A continuación se presentan los detalles del comportamiento de cada aleación.

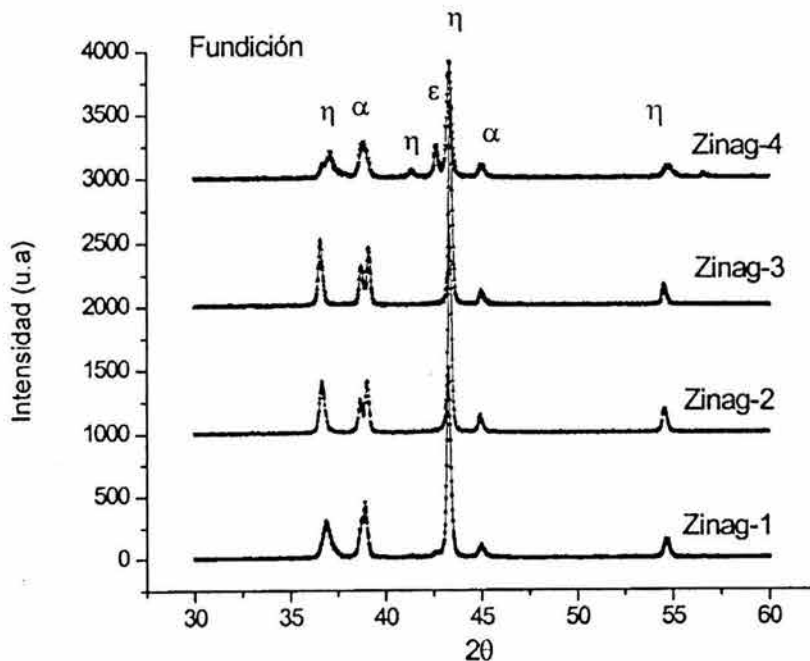


Figura 4.6. Difractograma de las aleaciones después de la fundición.



En el difractograma de la figura 4.7 se observa que las soluciones sólidas de zinc ( $\eta$ ) son el elemento mayoritario de la aleación seguido del Aluminio ( $\alpha$ ). Por otro lado no se observa la presencia del intermetálico  $AgZn_3(\epsilon)$ . El difractograma en el estado de fundición (fig. 4.6), presenta las fases  $\alpha$  y  $\eta$ , siendo sus reflexiones características de estas dos fases.

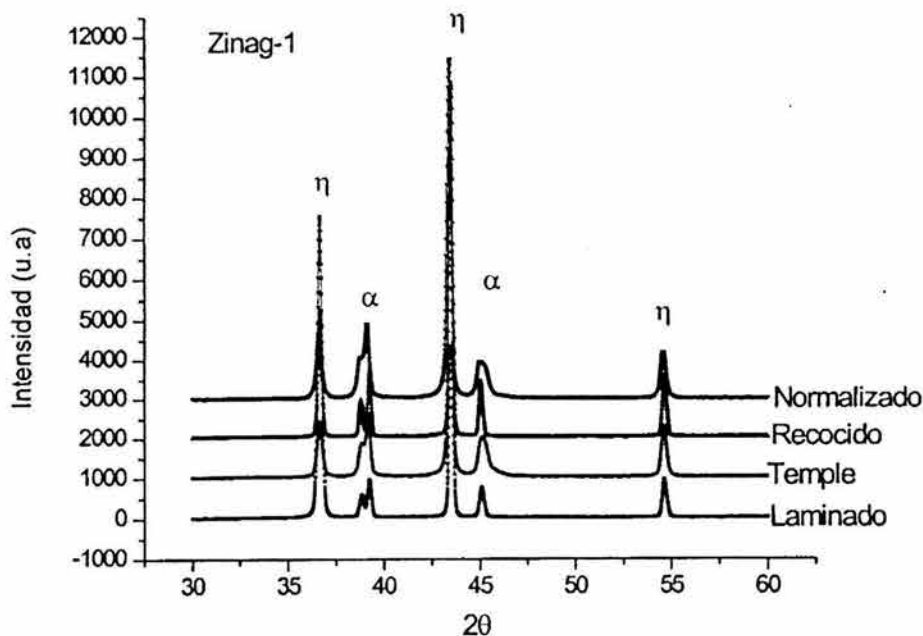


Figura 4.7. Difractogramas de la aleación denominada Zinag-1.

Para el zinc, la reflexión (101):  $2\theta=43.38^\circ$ , para el aluminio, la reflexión del plano (111):  $2\theta=44,99^\circ$ . Las reflexiones  $2\theta=39.11^\circ$  esta definida por la fase  $\alpha$  y para  $2\theta=35,58^\circ$  esta dada por  $\eta$ .

En el estado de laminación se encuentran las reflexiones

$2\theta=36.66$  y  $43.49^\circ$  predominantemente fases  $\eta$ .

$2\theta=2.44, 2.31^\circ$  intensidad de doble hombro (doblete),  $2\theta=45.10$  fase identificadas de  $\alpha$ .

En este patrón de difracción se identifica un cambio de la orientación preferencial de la fase  $\eta$ , inducido por el tratamiento de laminación, este efecto se ve relacionando la intensidad mayoritaria de esta fase y comparando los resultados de la figura 4.7.

Para las muestras tratadas térmicamente se tiene que al ser recocidas, la proporciones de los picos se recorren ligeramente.

Para la fase  $\eta$ :  $2\theta=43.50$  y  $36.67^\circ$

Para la fase  $\alpha$ :  $39.26$  y  $45.06^\circ$

De igual forma si se analizan los picos de difracción para el caso de normalizado se identifican las siguientes fases  $\alpha$  y  $\eta$ .

La fase  $\eta$  se encuentra en  $2\theta=43.40$  y  $38.81^\circ$

La fase  $\alpha$  se distingue en:  $2\theta=38.81$  y  $45.06^\circ$

Cuando las muestras son sometidas a un tiempo de homogenización por  $350^\circ\text{C}$  y posteriormente son templadas, los patrones de difracción obtenidos presentan las siguientes reflexiones:

Para la fase  $\eta$  se tiene que:  $2\theta=43.46$  y  $38.88^\circ$

Para la fase  $\alpha$  se encuentra en:  $2\theta=39.19$  y  $45.14^\circ$

Los cambios inducidos por el temple no son significativos, esto corresponde al reordenamiento de las fases inducidos al tiempo de permanencia de homogenización.



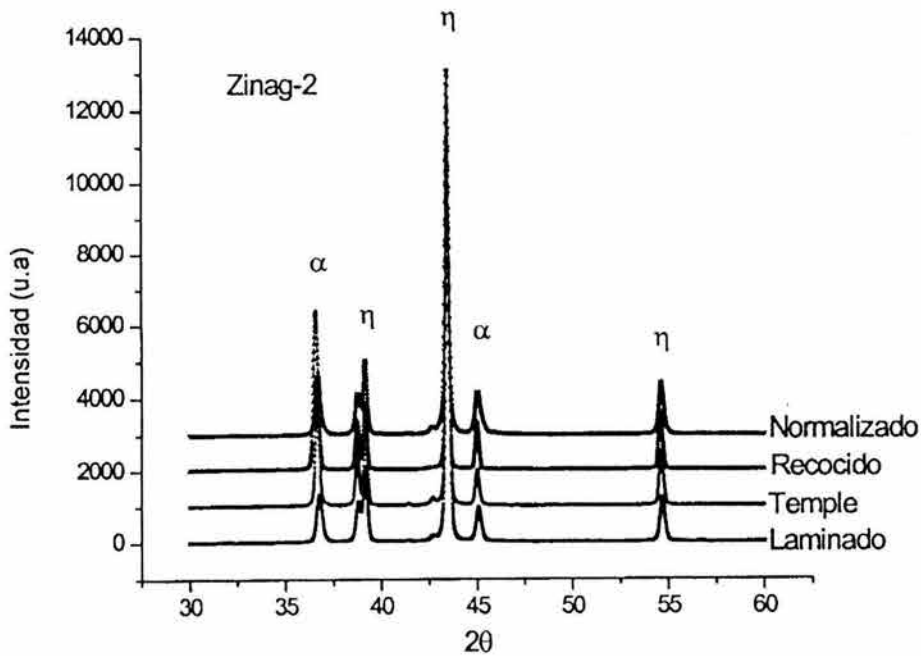


Figura 4.8. Difractogramas de la aleación Zinag-2.

De la figura 4.8 nuevamente se distinguen las fases  $\eta$  y  $\alpha$  que anteriormente se describieron. Para este caso, en el estado de laminación se distinguen un ligero doblete en  $2\theta=41.45^\circ$ . Identificado como la fase  $\epsilon$ . Esta fase no se distingue en las reflexiones de fundición ( fig. 4.6.), por lo cual se presume que esta fase está inducida por el tratamiento termomecánico aplicado a la aleación. Este comportamiento confirma el inicio de la fase  $\epsilon$  se observa en el difractograma de la muestra templada. En este difractograma las fases se encuentran retenidas.

Por otra parte, al ser tratadas térmicamente los picos están aproximadamente en la misma posición. En este caso se observa que los picos de las reflexiones son de mayor intensidad, esto es consecuencia de la composición del material y de la homogenización que ocurrió al realizar el tratamiento térmico. Finalmente las fases que ocurren en esta composición y tratamientos térmicos son ricas en zinc y aluminio.

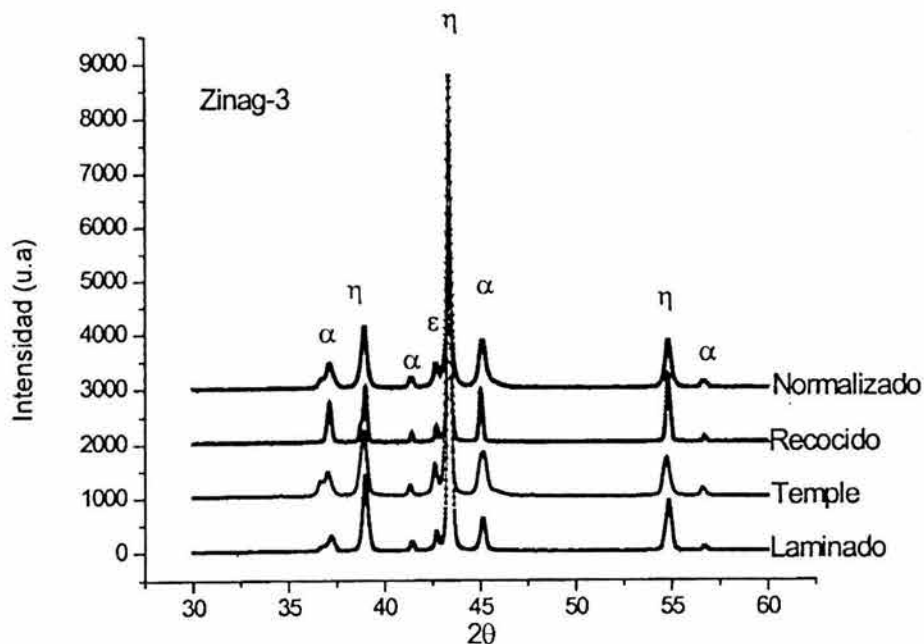


Figura 4.9. Difractogramas de las aleación Zinag-3.

El difractograma de la aleación Zinag-3 (figura 4.9), muestra la aparición de la fase  $\epsilon$ , se observa la reflexión del plano (002) a  $2\theta$  de  $42.64^\circ$ .

A consecuencia de ello aparecen las fases recurrentes  $\alpha$  y  $\eta$  que determinan las fases metaestables de acuerdo a la composición característica de la aleación. El efecto de la aparición de la fase  $\epsilon$ , y su relación con el estado de laminación se distingue con el efecto de una ligera disolución de esta fase inducida por el tratamiento termomecánico y una orientación preferencial en el plano cristalino. Simultáneamente para los casos de las aleaciones tratadas térmicamente se observa el comportamiento se mantiene con las mismas características de la transformación. Para el caso del recocido, en estas condiciones, la fase  $\epsilon$ , tiende a transformarse dentro de la solución sólida del zinc, pero al ser normalizada este cambio no ocurre por la cual esta fase se mantiene libre de dicha transformación. En el caso de la muestra tratada y templada, se observa que la fase se retiene con la misma cantidad, por lo cual se distingue que la fase  $\epsilon$  se mantiene estable a los cambios térmicos, salvo que existe el rompimiento de las fases cuando a la muestra se le somete al proceso de laminación, inducido por la recristalización del material y los procesos difusivos.

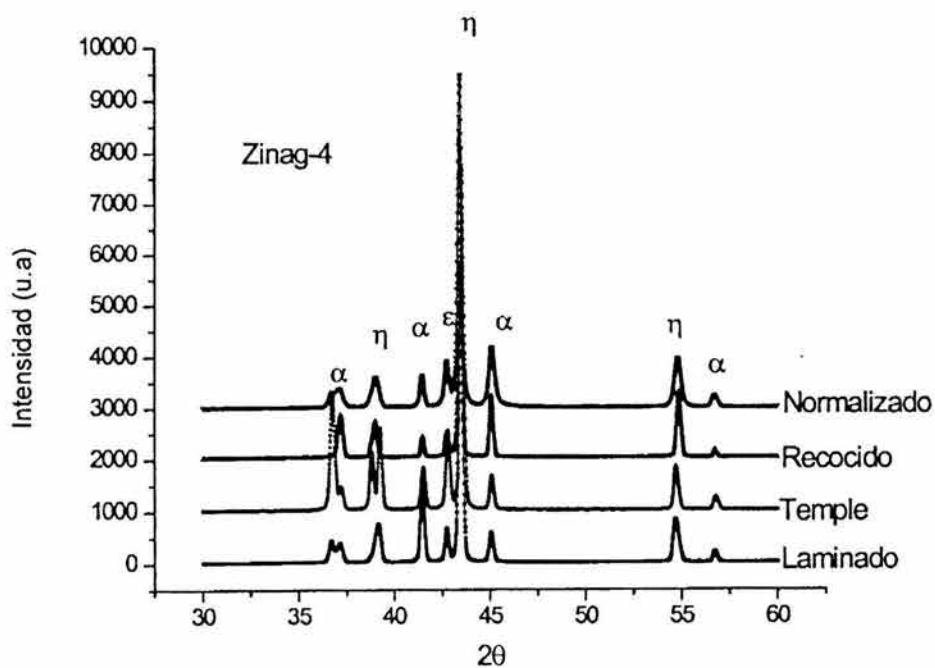


Figura 4.10. Difractogramas de la aleación denominada Zinag-4.

En la figura 4.10 de la aleación Zinag-4, se observan en los difractogramas la detección de la fase  $\epsilon$ . Analizando el comportamiento de las fases presentes en el estado original de fusión (fig. 4.6), la aleación se determina que la fase  $\epsilon$ , esta en función a las cantidades de plata que se agregaron al realizar la aleación. En base a esta condición, la reflexión de los planos evolucionan ocurriendo cambios por descomposición transformando la intensidad de acuerdo a los cambios de temperatura, mientras que a temperatura ambiente se mantiene estable.

#### 4.2.2. Obtención de la densidad

Con base a la metodología del apartado 3.8. los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla para cada aleación, distinguiendo que se obtiene un valor que representa la confiabilidad de los valores estadísticos para cada método empleado.

Zinag-1 (g/cm <sup>3</sup> )	Zinag-2 (g/cm <sup>3</sup> )	Zinag-3 (g/cm <sup>3</sup> )	Zinag-4 (g/cm <sup>3</sup> )
5.56 ±0.02	5.62 ±0.02	5.70 ±0.02	5.78 ±0.02

*Tabla 4.1 Resultados de densidad de las aleaciones Zinag 1-4.*

En conclusión la densidad aumenta de acuerdo a la composición, es decir, los valores son progresivos en función del contenido de plata.

#### 4.2.3. Análisis térmico diferencial de barrido

Con esta técnica se analizaron 16 muestras en total; un juego de cuatro muestras por cada composición. Los resultados obtenidos de cada termograma para cada composición tiene ligeros corrimientos de  $\pm 3$  °C lo cual no representa una variación significativa. A continuación se describe el termograma para cada aleación que representa el comportamiento más significativo de transformación durante el calentamiento y el enfriamiento en función del contenido de Plata como tercer elemento que modifica al eutectoide binario Zn –Al.

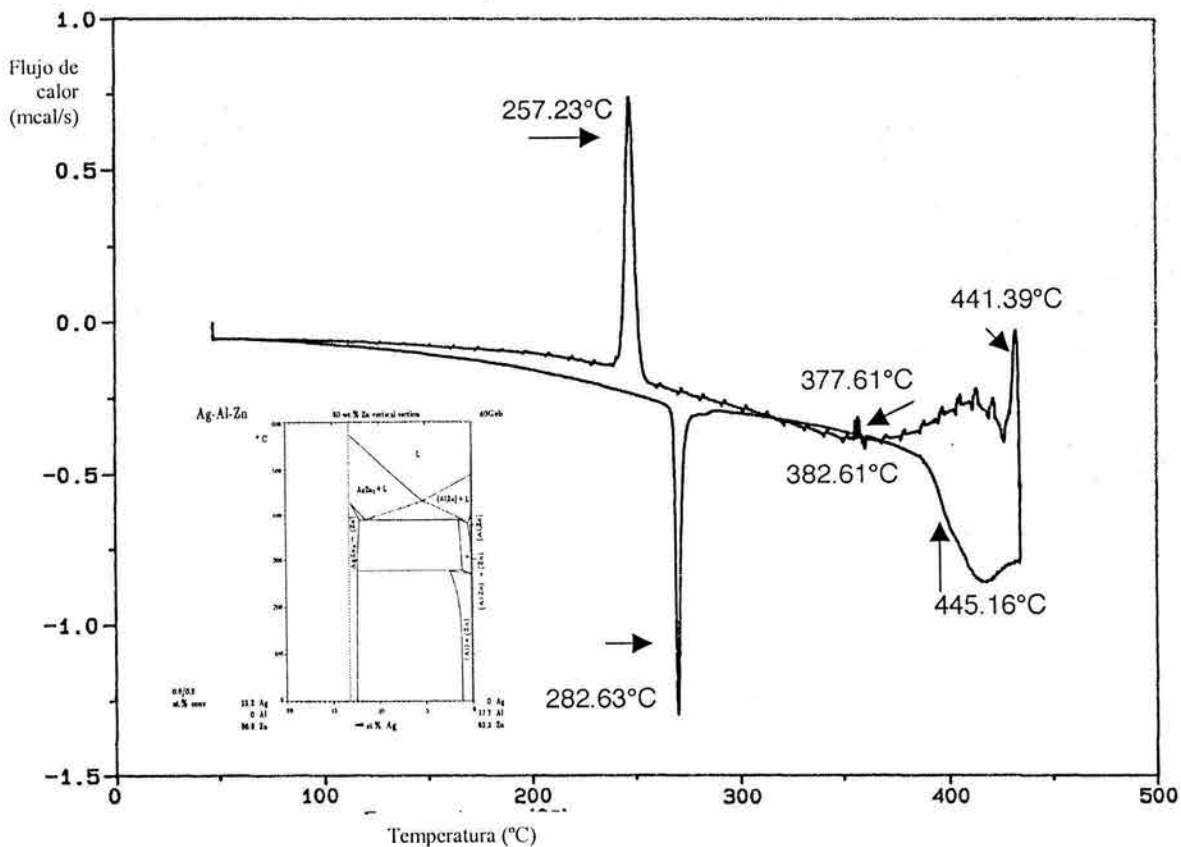


Figura 4.11. Termograma (DSC), de la aleación Zinag-1.

En la Figura 4.11 se muestra el termograma de la aleación Zinag-1, así como el corte del diagrama ternario; para todos los casos es necesario la ayuda de estos dos recursos debido que al realizar la interpretación del termograma, es importante identificar cada cambio de acuerdo a la transformación ocurrida. En la primera temperatura de transformación de 282.63°C, se distingue que hay una transformación de las fases en solución Zn y Al a la transformación de AlZn + Zn, continuando así con la siguiente transformación de ZnAl a la temperatura de 382.61°C. Hasta llegar a la temperatura de 445.16°C a la cual el material encuentra el inicio de su punto de fundición. Al realizar el enfriamiento se distingue que a 377.61°C, se muestra el inicio nuevamente de solidificación de la aleación, a los 257.23°C que corresponde a la misma temperatura del calentamiento, confirmando la primera transformación.

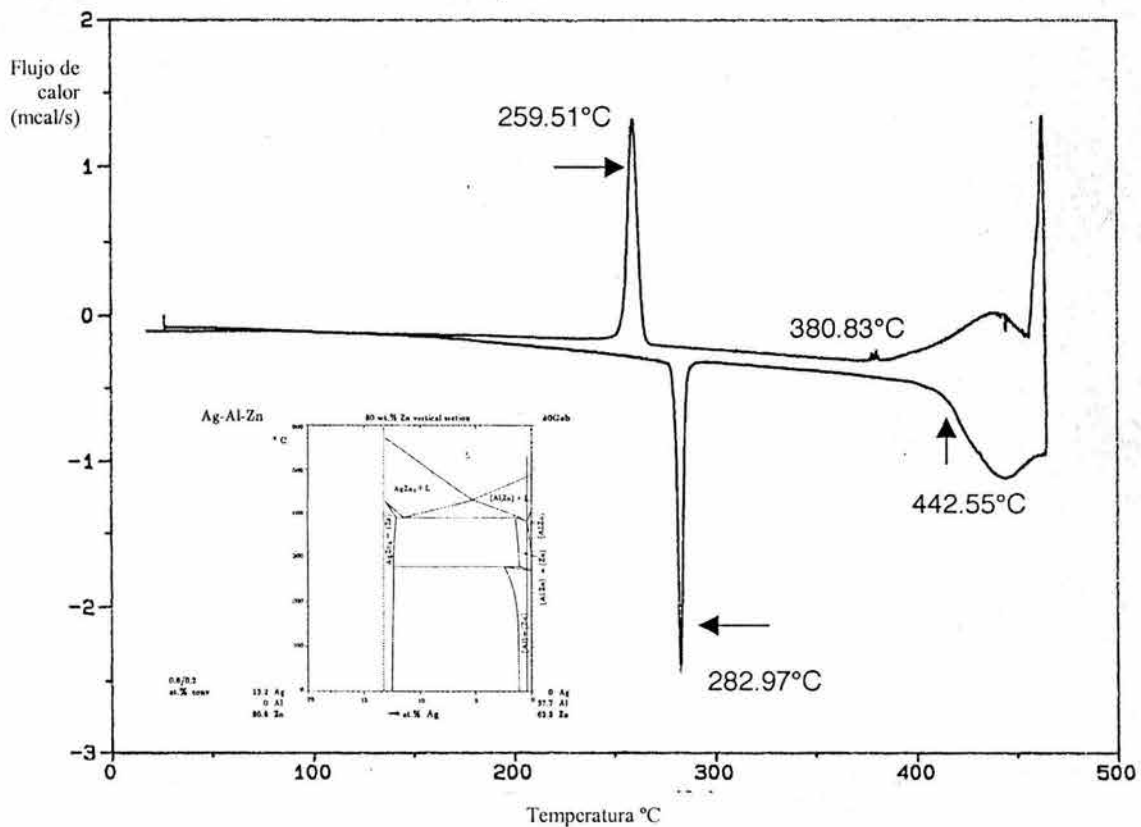


Figura 4.12. Termograma (DSC), de la aleación Zinag-2.

En el termograma 4.12, de la muestra Zinag-2, indica la transformación en el calentamiento a 282.97°C, que de acuerdo con el diagrama de fases que esta al pie del termograma, se encuentra la transformación de fase de Al+Zn en solución sólida, a esta composición no existe ninguna otra transformación hasta llegar a la temperatura donde da inicio el cambio de sólido a la formación de estado líquido de la aleación. En esta aleación el inicio de la transformación sólido a líquidos se retrasa comparativamente a la aleación Zinag-1. Por otra parte al enfriamiento se distingue una ligera transformación a 380.83°C, que da la probabilidad a la transición de fases del liquido + AlZn a AlZn+Zn, tal como se observa en el corte del diagrama. Esta transformación al parecer es tan rápida que requiere poca energía, quizás este factor fundamenta el hecho que en el calentamiento no se observó dicha transformación en el termograma, dando origen a que la transformación es rápida pero continua. Además se distingue la primera transformación del calentamiento que de

igual forma es visible en el enfriamiento, corroborando la transformación de las fases a la temperatura de 259.51°C.

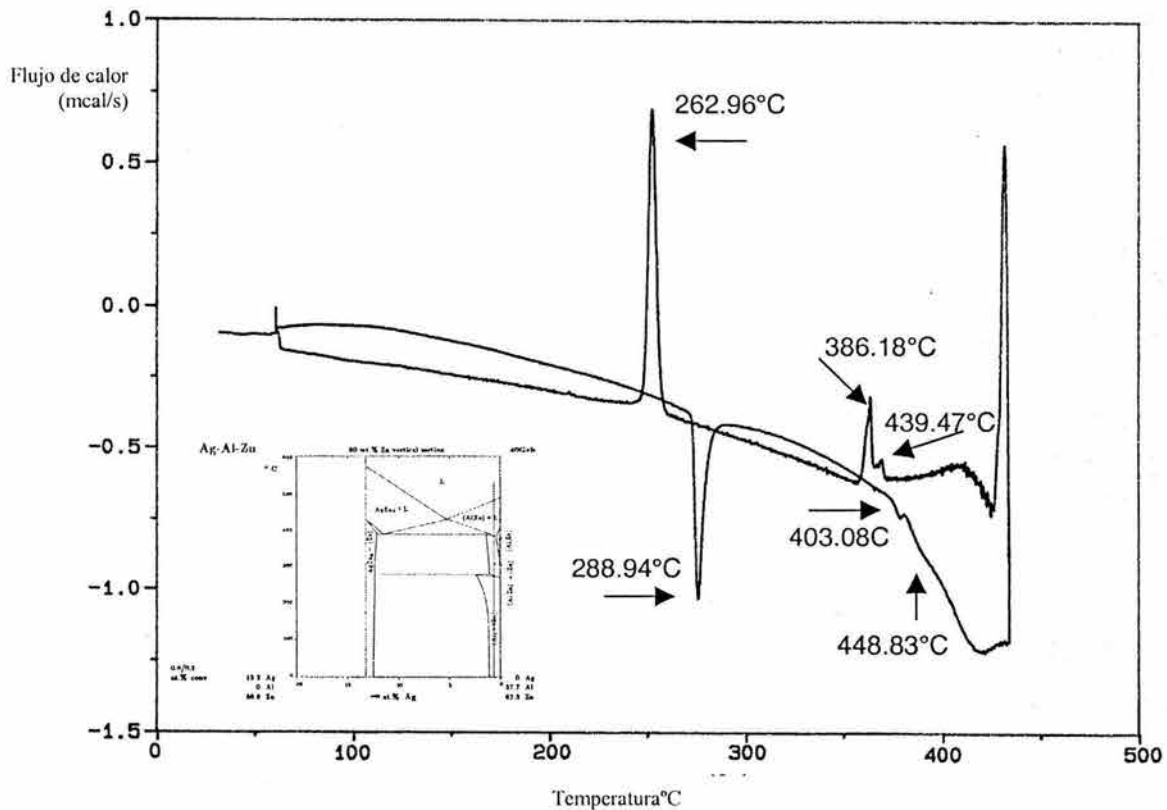


Figura 4.13. Termograma (DSC), de la aleación Zinag-3.

La Figura 4.13 muestra el termograma que indica la primera transformación en el calentamiento a 288.94 °C. Para la composición de la aleación Zinag-3, si nos referimos al diagrama ternario que se encuentra en la esquina inferior izquierda, esta transformación representa el cambio de fases de solución Zn y Al a la transformación de  $AlZn + Zn$ . La diferencia en las temperaturas de esta primera transformación tan fuertemente identificada se debe a la mayor cantidad de plata en la aleación. Con este análisis se puede afirmar que la presencia de la plata retarda las transformaciones para los casos del calentamiento y el enfriamiento. Si se observa el diagrama binario Zn-Al, esta transformación, que ha sido identificada en los casos anteriores de las aleaciones Zinag, coincide en el campo de las fases  $\alpha + \eta$  al  $\alpha + \beta$ , por lo que la fase de  $\eta$  (zinc) a temperatura ambiente, a la  $\beta$  de

equilibrio a temperatura elevada. Continuando la línea del termograma 4.13 existe una pequeña transformación a los 403.08°C. A esta temperatura da inicio el estado líquido de la aleación, para finalizar con una temperatura de 448.83°C como la temperatura donde el material esta totalmente en estado líquido. En el estado de recuperación de solidificación de la aleación se muestra fuertemente dos cambios exotérmicos es donde la aleación inicia la solidificación y se transforma a AlZn, que se encuentra a los 386.18°C. Finalizando con la primera transformación que se registra, al igual que en el calentamiento, corroborando dicha transformación.

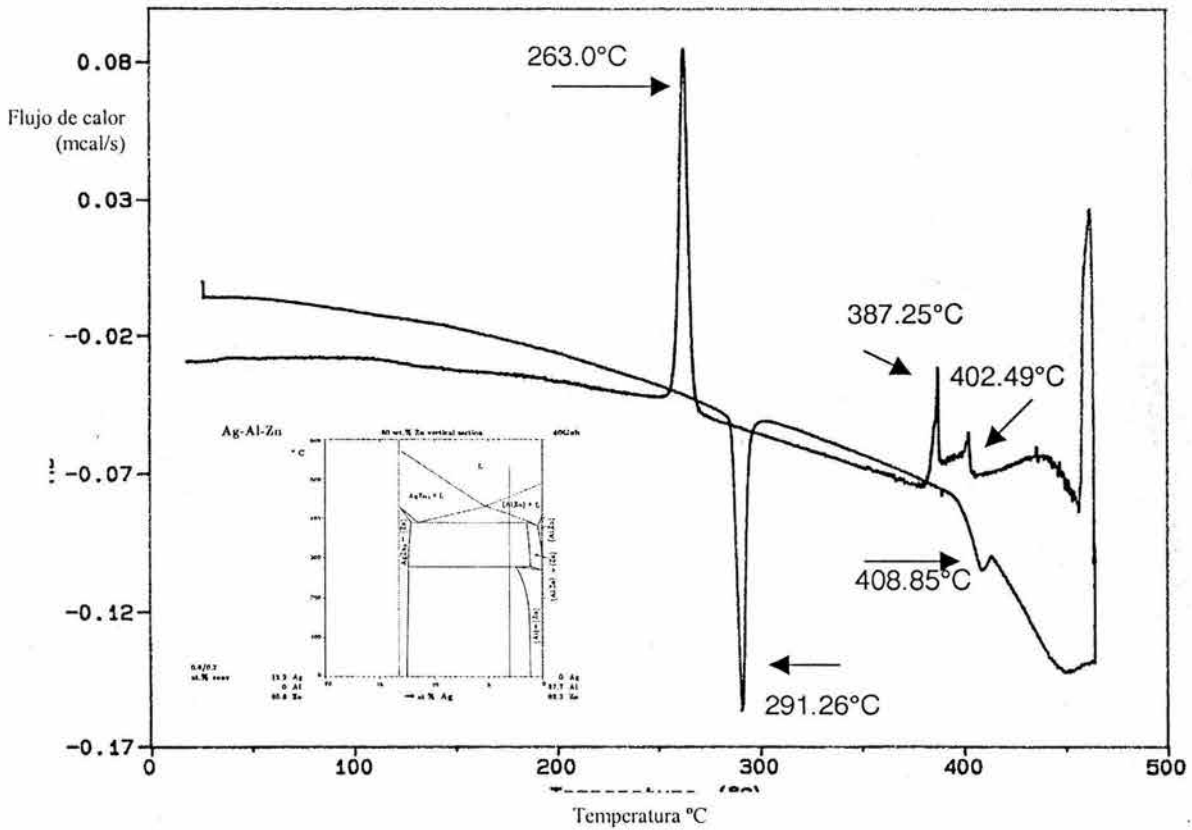


Figura 4.14. Termograma (DSC), de la aleación Zinag-4

En la Figura 4.14 se analiza el comportamiento que describe el termograma de la aleación Zinag-4. Este indica que a una temperatura de 291.26 °C existe una transformación ligeramente más retardada que en los casos anteriores, debido a la mayor concentración de



plata. Cabe hacer mención que dichas variaciones en el comportamiento del termograma corresponde también al efecto de los tratamientos térmicos y a la influencia inherente de la composición. Siguiendo con la línea del calentamiento del termograma se observa como en los casos anteriores el inicio de la cambio de sólido a líquido apoyado con el incremento de temperatura en función del contenido mayoritario de la plata. Finalmente en el enfriamiento tiene un comportamiento similar al de las aleaciones discutidas con anterioridad bajo la premisa de que en pequeñas cantidades de plata los cambios de la transformación aparentemente son visibles, pero que coinciden con el diagrama de fase, así como se observó en el análisis microestructural que da evidencia de dicho comportamiento. Sin embargo, a mayor cantidad de plata se distingue que dicha transformación se ve alterada por un retraso de la transformación influenciado por la plata que se encuentra como formador del intermetálico  $\text{AgZn}_3$ .

#### **4.2.4. Ensayos de dureza**

En esta sección se presentan los resultados de los ensayos de dureza del tipo (HRB), para las cuatro aleaciones, tomando en cuenta los tratamientos térmicos realizados a las aleaciones. En la Tabla 4.2 se muestran los valores para cada aleación y cada condición del tratamiento térmico al que fue sometido. En general se puede apreciar claramente que en el estado de fundición se encontró que la aleación Zinag-4 tiene la mayor dureza. Este comportamiento se presume que está influenciado por el intermetálico  $\text{AgZn}_3$ . Esta alta dureza va decreciendo al reducir la cantidad de Plata por lo que se observa que en la aleación Zinag-1 muestra el menor valor de dureza alcanzado para las cuatro aleaciones en estudio.

Si se analizan los valores de las aleaciones dureza en el estado de laminación se distingue que las aleaciones Zinag-1 y Zinag-2 son iguales, mientras que Zinag-3 y Zinag-4 su valor es semejante pero con un ligero aumento, este incremento corrobora la hipótesis de la influencia del intermetálico. Al realizar los tratamientos térmicos en las aleaciones se observa un ligero aumento de los valores obtenidos en este análisis, con respecto al estado de laminación. Importante hacer mención que la homogenización de las muestras dado el

tratamiento térmico y a la solubilidad de la plata con la matriz, influye fuertemente en estos valores. Como se observa en la Figura 4.15.

<b>Tratamiento térmico</b>	<b>Zinag-1 (HRF)</b>	<b>Zinag-2 (HRF)</b>	<b>Zinag-3 (HRF)</b>	<b>Zinag-4 (HRF)</b>
Fundición	56.3	67.5	77.7	78.1
Laminado	33.5	33.5	34	34
Temple	34	34	34	34.5
Normalizado	34.5	34.5	34	34.5
Recocido	34.8	35	35.5	35.6

*Tabla 4.2 Resultados de dureza de las aleaciones Zinag1-4.*

De acuerdo a la grafica 4.15 se distingue que los valores son semejantes, contrariamente a lo esperado, ya que comúnmente las aleaciones al templarse aumentan considerablemente su dureza, esta condición no se da y queda claro que la dureza se aumenta cuando se pasa de un estado de condiciones normales de laminación a un tratamiento de recocido, por lo cual la el comportamiento esta fundamentado de acuerdo a la condición perlítica que se transforma la fase  $AgZn_3$  que tiene la función de endurecer al material en las fronteras del grano. Esta hecho esta reforzado con el normalizado, ya que con este tratamiento térmico se observa que disminuye esta dureza, por lo cual existe todavía indicios de la fase perlítica que produce un endurecimiento. Si se observan los valores al temple de las cuatro aleaciones son muy semejantes al estado de laminación, lo cual por tal motivo la microestructura retenida bajo este tratamiento térmico no ayuda considerablemente a endurecer a ninguna de las aleaciones en estudio.

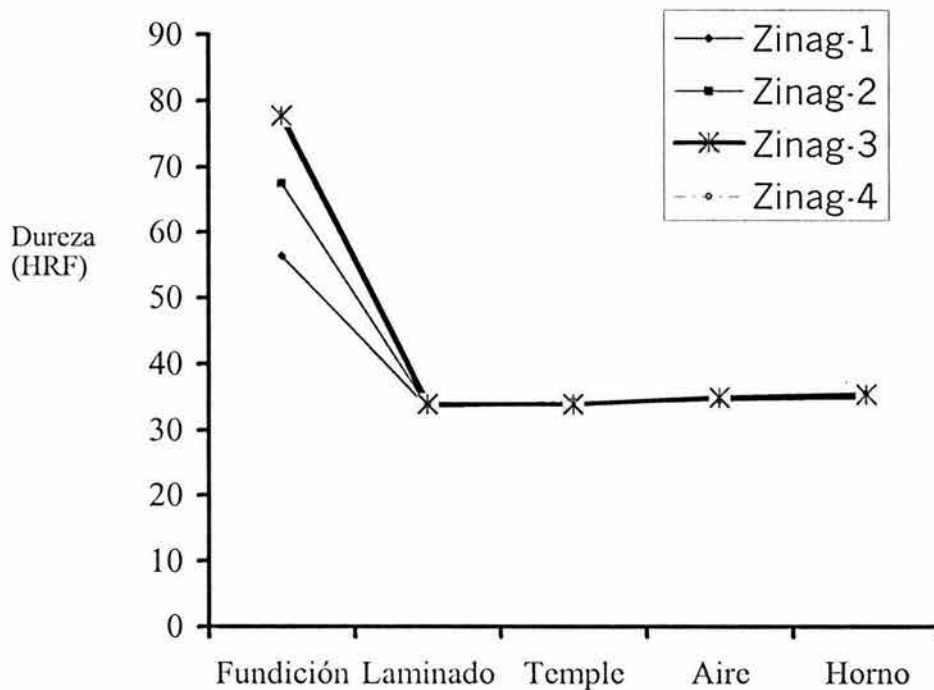


Figura 4.15. Ensayo de dureza de las aleaciones Zinag1-4, en función del tratamiento térmico y la variación de la composición.

#### 4.2.5. Ensayos de Microdureza

El interés principal de estudiar la microdureza (Vickers), de las aleaciones consistió en analizar la influencia de las fases sólidas de zinc y aluminio ricas en plata como tercer aleante, al igual que determinar el comportamiento de las fases presentes y determinar sus efecto a los tratamientos térmicos. A continuación se presenta una tabla que contiene los valores estadísticos de las mediciones realizadas; en este estudio se encontró solamente la matriz y la segunda fase.

De la tabla 4.3 es importante notar que en las cuatro aleaciones no se identifica una segunda fase debido a que el tamaño de grano es tan fino que no puede distinguirse la fase precipitada o exista la formación de esta, por lo cual solamente se analiza a la matriz. Sin embargo, la relación de la microdureza en cuanto al estado de laminación mantiene el mayor valor, mientras que en el estado de temple, normalizado y recocido la segunda

fase( $\beta$ ) es más dura que la fase mayoritaria de zinc. En este análisis no se pudo identificar a la fase ( $\epsilon$ ) por lo cual no se tiene evidencia de dicha fase. En general el comportamiento de cada aleación y su variación al tratamiento térmico corresponde directamente a los resultados de la dureza del tipo RHF, es decir, que al templar una muestra de cualquiera de las cuatro aleaciones en estudio no se aumenta su dureza, mientras que al recocerla si lo hace y en forma considerable. Ahora, con esta visión de la microdureza, se puede decir que es la fase de aluminio la responsable del endurecimiento y ayuda a que se dé este característica a las cuatro aleaciones y que en particular la solución sólida de la fase ( $\epsilon$ ), incrementa a este endurecimiento bajo los diferentes tratamientos térmicos.

<i>Aleación</i>	<i>Tratamiento térmico</i>	<i>Matriz</i>	<i>2ª fase</i>
Zinag -1	Laminado	47.1	Sin identificar
	Temple	41	46
	Aire	38.3	45
	Horno	48.5	53
Zinag - 2	Laminado	52	Sin identificar
	Temple	46.3	52.5
	Aire	39.5	52.5
	Horno	49.6	53
Zinag - 3	Laminado	66.5	Sin identificar
	Temple	47.5	64
	Aire	47	53
	Horno	50	56
Zinag - 4	Laminado	68.6	Sin identificar
	Temple	61	73
	Aire	49.6	53.5
	Horno	57	67

*Tabla 4.3 Resultados de los ensayos de microdureza (Vickers), de las aleaciones Zinag 1-4.*

#### 4.2.6. Ensayo de tensión a temperatura ambiente

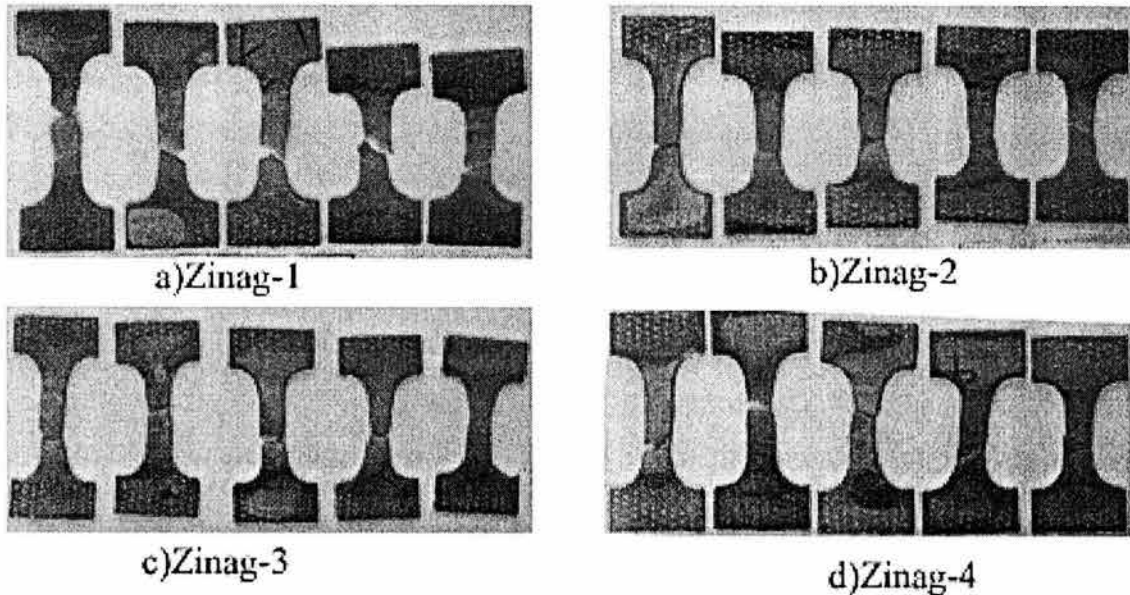
En el presente análisis se reportan los ensayos a la tracción de las cuatro composiciones, a las cuales solamente se realizaron los mismos tratamientos térmicos que en el apartado 3.6. Esta sección proporciona una valiosa información para determinar en qué condiciones térmicas y termomecánicas las cuatro aleaciones tendrán su mejor comportamiento superplástico a una temperatura de ensayo de 230° C. De acuerdo a lo reportado por diferentes autores como Langdon, Mukherjee, F. A. Mohamed y G-Torres Villaseñor[1-4,12-14].

##### 4.2.6.1. Ensayo de tensión en estado de laminación.

En figura 4.17 se muestran en la zona inferior las curvas de rapidez de deformación *versus* esfuerzo, en la parte superior se observa la rapidez de deformación *versus* la deformación. Al analizar la deformación de las cuatro aleaciones es notorio distinguir que la aleación Zinag-1 muestra el mayor porcentaje de deformación comparado con los otros puntos máximos de deformación. Sin embargo, las aleaciones Zinag-2 y Zinag-4 tienen un similar comportamiento máximo a la deformación, por el caso contrario la aleación que tiene la menor deformación es la denominada Zinag-3. Entonces se resume que la influencia de la plata en la deformación disminuye aparentemente este comportamiento, debido a que a las aleaciones Zinag 2, 3 y 4 su deformación máxima se encuentra en el mismo rango para estas aleaciones. Si se analiza cada gráfica por separado en las aleaciones Zinag 2, 3 y 4 se tiene que:

En la aleación Zinag-2 con una composición al 1% Ag, la gráfica muestra un comportamiento tal que a una rapidez de deformación de  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  se tiene que decae la deformación, esto corresponde a que a esta composición aparentemente no hay una formación del intermetálico  $\text{AgZn}_3$ , que pueda ayudar a la deformación del material. Por otra parte existe la posibilidad de que con esta composición el material se encuentre en una etapa transitoria donde no exista un enlace de cohesión por lo cual a esta rapidez de deformación al material retarde su tiempo a la cedencia de la deformación que finalmente al varia esta rapidez permita un comportamiento superplástico a temperatura ambiente. En la

figura 4.16 se observa a detalle a las muestras después de la ensayo de tensión, pero relacionando lo anteriormente mencionado es importante tomar nota como las muestras ensayadas en la aleación Zinag-2 corresponde claramente a la consecuencia de factores que pueden afectar mecánicamente al comportamiento de esta aleación.



*Figura 4.16. Muestras de tensión de las aleaciones Zinag en el estado de laminación.*

Continuando con la descripción de las gráficas de las aleaciones Zinag 3 y 4 es posible puntualizar que para estas dos aleaciones el comportamiento es similar. Este fenómeno quizá es una evidencia de la influencia de la plata debido a que en ambas aleaciones se tiene que la deformación corresponde a un comportamiento superplástico en el cual la caída de la deformación en función de la rapidez de deformación disminuye gradualmente, para este análisis dadas las condiciones de rapidez de deformación que son extremadamente bajas no se concluyó dicho estudio. Por otra parte si se analizan las gráficas del esfuerzo vs rapidez de deformación es importante hacer mención de la variación en el índice de sensibilidad para cada aleación, para la aleación Zinag-1 es de  $m = 0.67$ , Zinag-2  $m = 0.67$ , Zinag-3  $m = 0.68$  y Zinag-4  $m = 0.67$ . Aparentemente el cambio no es tan significativo pero

esto nos ayuda a definir la variación del esfuerzo de acuerdo a cada aleación y relacionarlo a la curva de deformación.

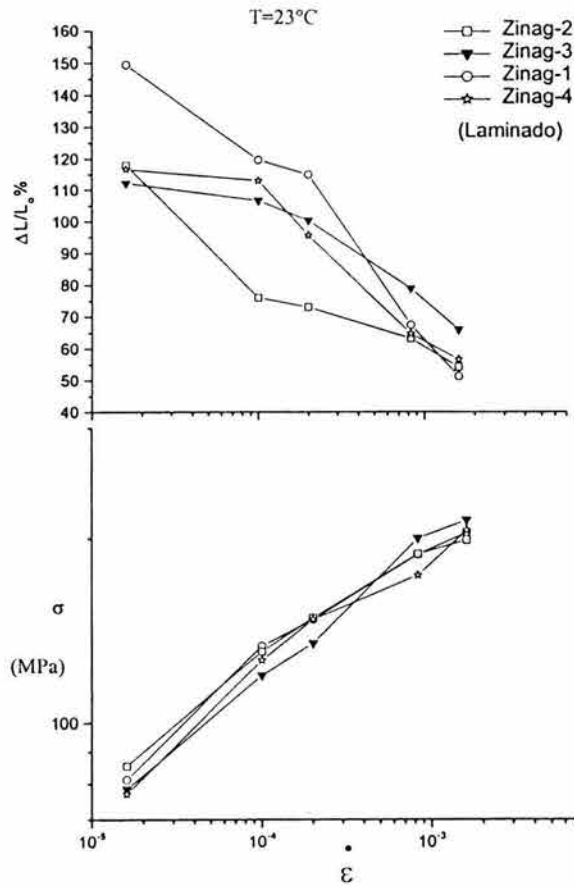
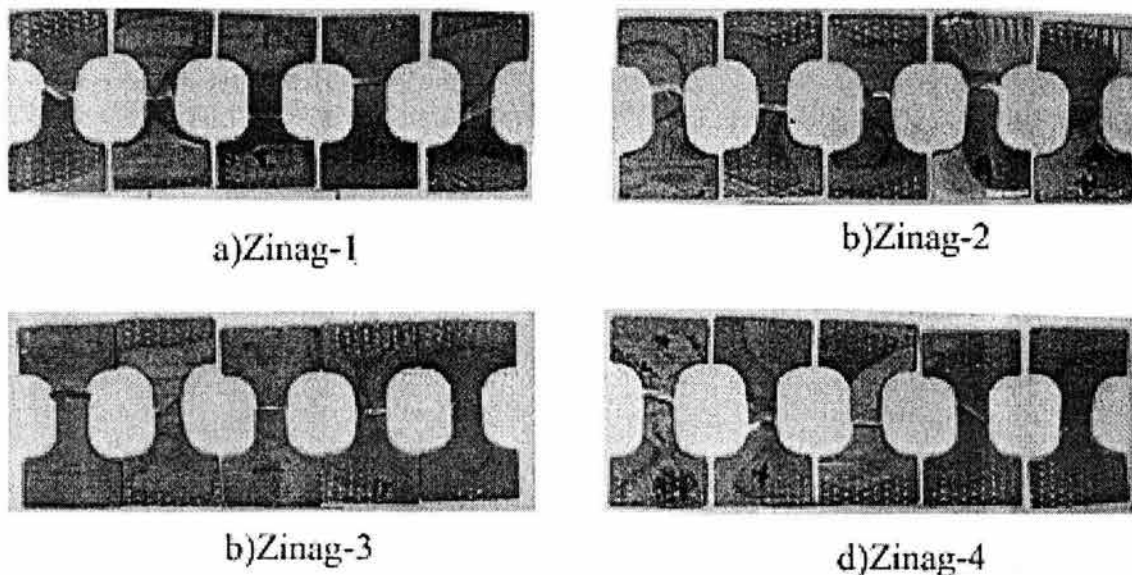


Figura 4.17. Resultados de las cuatro aleaciones en el estado de laminación. (abajo) rapidez de deformación vs esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs deformación.



#### 4.2.6.2. Ensayo de tensión en muestras normalizadas.

En la Figura 4.18, se muestra la secuencia de las aleaciones ensayadas a tensión a temperatura ambiente, en este caso las muestras tienen un tratamiento adicional al laminado como se hizo mención en el apartado 3.6. se normalizaron, esto da como consecuencia un comportamiento totalmente distinto al estado de laminación. En particular, con este tratamiento térmico se caracteriza por tener la menor deformación es decir, el efecto superplástico es nulo, a consecuencia principalmente de la microestructura final del tratamiento térmico. Tomando en cuenta esta consideración y haciendo un análisis visual y minucioso de las muestras no existe ningún cambio. Lo que vale la pena resaltar es la forma de la fractura la cual ayuda a decidir cuál de las aleaciones a simple vista se comportan como un material frágil, tal como se observa en las aleaciones Zinag 1, 2 y 3. En contraparte en la aleación Zinag-4 se puede distinguir que en esta aleación que la ductilidad se conserva ligeramente, esto se explica por el ángulo de corte que oscila en un ángulo aproximado de  $45^\circ$ .



*Figura. 4.18. Aleaciones después del ensayo de tensión con tratamiento térmico de normalizado*



La figura 4.19 se muestran en la parte superior, los valores de la deformación en la cual se distingue que la aleación Zinag-4 muestra el máximo valor de la deformación en comparación con el resto de las aleaciones. Esto da indicio de la función de la plata ( $\text{AgZn}_3$ ) como formador de un arreglo microestructural incoherente, lo que provoca el deslizamiento y movimiento en las fronteras del grano que ayuda a la deformación. Esta deformación está frenada aparentemente por la formación del inicio de la estructura perlítica, propiciada por el tiempo de permanencia fuera del horno, esto es que la transformación perlítica no le da tiempo a una formación tan fuerte como se da en el recocido para esta aleación formando una perlita gruesa pero con una matriz de rango menor a los  $10 \mu\text{m}$ . Por otra parte, las aleaciones Zinag 1, 2 y 3 presentan una relación a la deformación de acuerdo a su composición y a lo anteriormente discutido. Si se observa a la aleación Zinag-1, que contiene la menor proporción de plata, su deformación es mínima a consecuencia de la ausencia total de la fase  $\epsilon$ . Por otra parte en la aleación Zinag-2 aumenta ligeramente la deformación en comparación de la aleación Zinag-3 dado que en esta aleación ya existen indicios de la fase  $\epsilon$ , formadora de esta incoherencia microestructural. Dada esta circunstancia la línea de deformación que caracteriza a la aleación no presenta un ascenso en función a la rapidez de la deformación como lo presentan las demás aleaciones dado que particularmente se requiere una concentración mayor de esfuerzo en esta aleación tomando de esta forma una deformación intermedia a las aleaciones Zinag 1 y 2.

El análisis de la curva de esfuerzos de las aleaciones Zinag normalizadas, da origen a la formación de dos regiones importantes que caracterizan a las aleaciones con propiedades superplásticas, esta regiones son: RII y RIII.

Región II, para la aleación Zinag-1 con un índice de sensibilidad dado por  $m = 0.93$ , Zinag-2,  $m = 0.25$ , Zinag-3,  $m = 0.86$  y Zinag-4,  $m = 0.54$ .

La región III, esta dada por los siguientes valores de las aleaciones Zinag-1  $m = 0.52$ , Zinag-2,  $m = 0.17$ , Zinag-3,  $m = 0.25$  y Zinag-4,  $m = 0.085$ .

La relación de las cuatro aleaciones y el índice de sensibilidad para cada región corresponde al estado normal de la deformación que particulariza para cada composición en función de dos condiciones importantes: Primero, la transformación de fases propiciada por la adición del tercer elemento y el incremento a la rapidez de deformación.

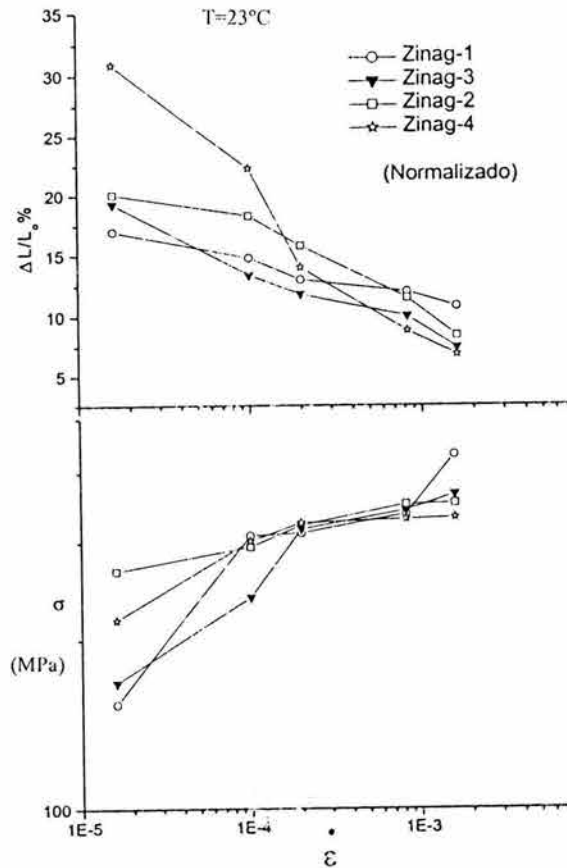


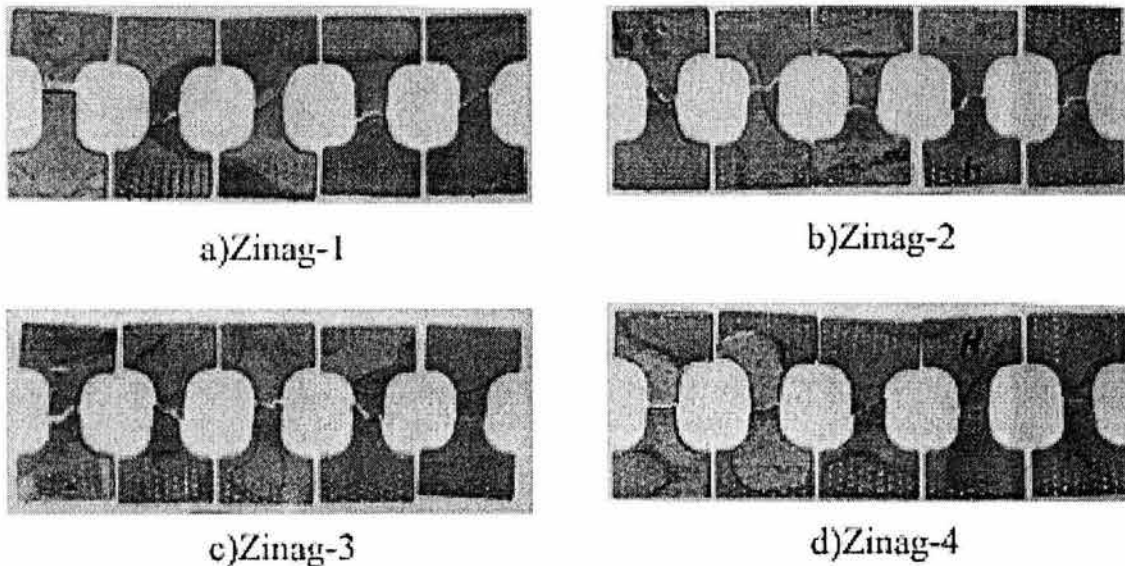
Figura 4.19. Resultados de las cuatro aleaciones después de ser tratadas térmicamente por normalizado. (abajo) rapidez de deformación vs esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs deformación.

#### 4.2.6.3. Ensayo de tensión en muestras recocidas

En la figura 4.20, se muestra esquemáticamente la secuencia de probetas ensayadas a temperatura ambiente al variar la rapidez de la deformación. En estas secuencia se observa la evidencia de deformación plástica apreciable en las superficies de fractura, es decir se distingue un tipo de fractura en general de todas las aleaciones de desgarre con ángulos de  $45^{\circ}$ . A consecuencia de esto, los desgarres y formación de propagación de la fractura dependerá considerablemente de la rapidez de la deformación, esto ocurre principalmente

con la propagación espontánea de la grieta. Esta presencia de deformación plástica es un síntoma de que la fractura es inminente. Por otra parte, en al menos una de las probetas, para cada aleación se distingue macroscopicamente que el tipo de fractura de la aleación está dado por un corte recto que da origen a una fractura del tipo frágil sin ninguna deformación plástica aparente.

Esta condición aparentemente es un indicador que el material no sufre ninguna alteración de deformación, pero si se observa a las aleaciones Zinag 1 y Zinag 4 la primera muestra de izquierda a derecha presenta un ángulo recto de ruptura, mientras que la deformación en estas probetas tiene lugar a la mayor deformación, por lo cual la aseveración antes mencionada no es una regla que se cumple con estos materiales con características superplásticas. Ya que aparentemente el mecanismo que rige a la deformación depende del material de aporte que emerge entre las capas internas del material que hace que el material aparentemente no sea formador de un encuellamiento como lo hacen los materiales comúnmente.



*Figura.4.20. Aleaciones posterior al ensayo de tensión con tratamiento térmico de recocido*

En la figura 4.20 se muestran las curvas de rapidez de deformación *versus* la deformación para estas cuatro aleaciones en estudio. Si se sabe que la microestructura final del tratamiento térmico de las aleaciones es del tipo perlítico, tomando como referencia el apartado 4 (microestructura), se tiene que el efecto de la adición de la plata en el eutectoide

Zn-Al, aumenta la cantidad de engrosamiento de la microestructura laminar. Partiendo de este hecho y al analizar la gráfica rapidez de deformación *versus* deformación, se tiene que la aleación Zinag-1 con una microestructura perlítica fina tiene una deformación mayor en comparación a las aleaciones Zinag 2, 3 y 4. Además, es importante mencionar que el cambio de rapidez de deformación con esta microestructura ayuda a la deformación superando en orden de magnitud comparado con las otras aleaciones a analizar.

A continuación se observa la relación del comportamiento de la plata al modificar al eutectoide, existe continuidad para la deformación con relación a esta adición en este caso ya que la aleación Zinag-2 presenta baja deformación inducida por el incremento microestructural de las laminillas de perlita. Este efecto va en orden decreciente al aumento de la plata y principalmente es inducido por la fase  $\epsilon$  y se confirma comparando a las aleaciones Zinag-3 y Zinag-4 en las cuales la deformación máxima se encuentra en el mismo rango. Básicamente se esperaría una deformación menor en la aleación Zinag-4, dada la hipótesis anterior, pero al analizar los resultados, específicamente el estado normalizado de la aleación Zinag-4, se encuentra que al agregar una mayor cantidad de plata el comportamiento mecánico se vuelve incoherente porque ayuda a la deformación del material. Así que combinando las hipótesis de engrosamiento de laminillas y la incoherencia microestructural se determina que el material se deforma favorablemente hasta en un 20% para esta condición microestructural dentro del ensayo de tensión a temperatura ambiente.

Analizando la gráfica de la Figura 4.21, se distinguen dos regiones que caracterizan a un material superplástico. Dichas regiones son esencialmente la Región II y la Región III, que determinan en el primer caso a la región superplástica y la Región III determina a las altas rapidez de deformación donde decae la superplasticidad.

Los valores para cada aleación son los siguientes.

Zinag-1  $m = 0.36$ , Zinag-2,  $m = 0.61$ , Zinag-3  $m = 0.89$  y Zinag-4  $m = 1.03$  encontrando que para el aumento del tercer elemento que modifica al eutectoide Zn-Al, se requiere mayor esfuerzo para que el material sufra una deformación.

La región III, presenta los siguientes valores de acuerdo a cada aleación.

Zinag-1,  $m = 0.44$ , Zinag-2,  $m = 0.36$ , Zinag-3,  $m = 0.27$  y Zinag-4,  $m = 0.30$ .

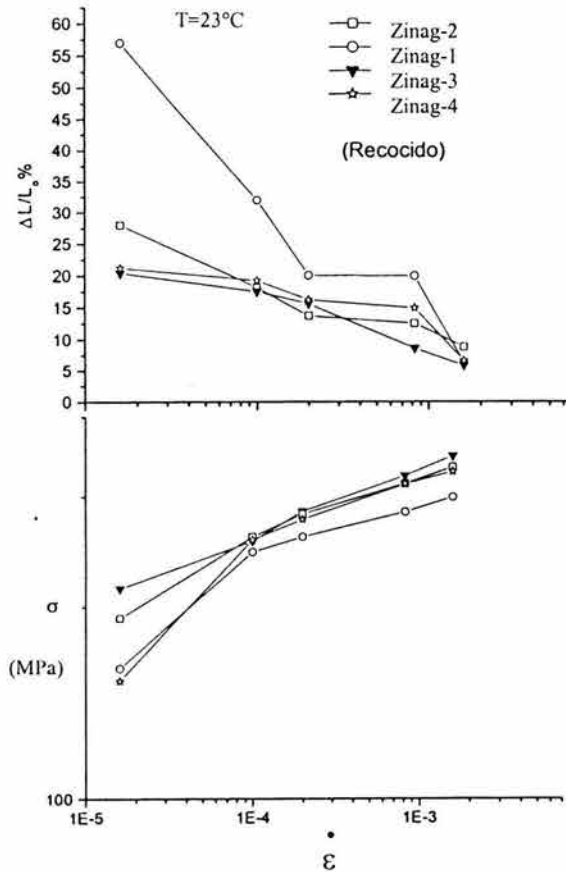


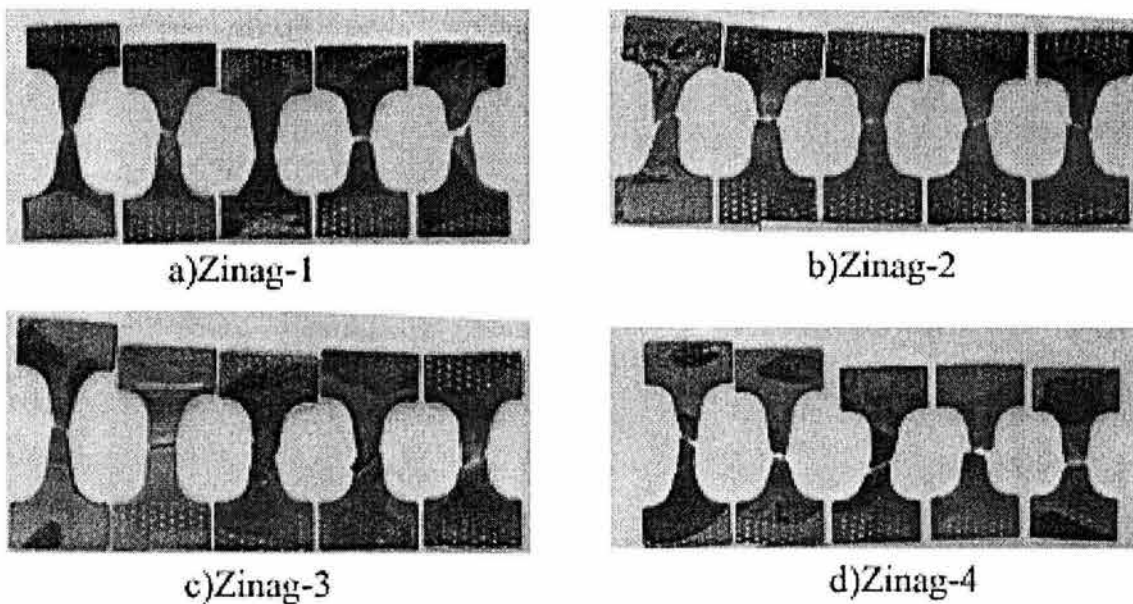
Figura 4.21. Resultados de las cuatro aleaciones posterior al ensayo de tensión en muestras recocidas térmicamente. (abajo) rapidez de deformación vs esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs deformación.

#### 4.2.6.4. Ensayo de tensión en muestras templadas.

En la figura 4.22. se observan las fotografías de las muestras ensayadas en tensión a temperatura ambiente. En estos cuatro casos es importante hacer mención de una característica microscópica en las probetas con mayor deformación para los cuatro casos de las aleaciones, este detalle consiste en el encuellamiento en función de la deformación y la rapidez de deformación. Este hecho ocurre solamente a consecuencia del temple, si se

observa con detenimiento a las muestras de la figura 4.16, este alargamiento en la deformación de las probetas no tienen este efecto particular del temple.

Tomando en cuenta este fenómeno, para la aleación Zinag-2 se esperaba una deformación máxima del 100%. Sin embargo, esta deformación no ocurrió a consecuencia de que en esta composición el material no tuvo las condiciones necesarias para que se efectuara el comportamiento superplástico, debido principalmente al daño causado por la laminación. Por otra parte, en las muestras Zinag 1, 3 y 4, se observa que existe una relación coherente de la deformación en estas aleaciones (fig. 4.22).



*Figura. 4.22. Probetas previamente templadas y ensayadas a temperatura ambiente de las aleaciones Zinag.*

En la figura 4.23 se observan las gráficas correspondientes a la deformación y al esfuerzo en función de la rapidez de deformación, De acuerdo a lo anteriormente discutido de la Figura 4.22, se observa en la gráfica de la deformación la relación de coherencia en las aleaciones Zinag 1, 3 y 4, muestra que la mayor deformación la tiene la aleaciones denominada Zinag-4 que al tener la mayor cantidad de fase  $\epsilon$ , inducido por ser retenida a alta temperatura, da como resultado la formación de una microestructura incoherente

favoreciendo a los mecanismos de la deformación superplástica. Sin embargo, no se observa una gran cantidad de deformación comparable con las aleaciones laminadas sin tratamiento térmico.

Para el caso del temple se retiene, a consecuencia de este tratamiento térmico, cierta cantidad de fases de inicio de perlita fina, por lo cual esta pequeña cantidad de perlita detiene la deformación favorable para este proceso de deformación. Las aleaciones Zinag-1 ocupan el segundo lugar en la deformación a consecuencia, principalmente de la microestructura de grano fino. Como se analizó en el caso de las muestras recocidas, el tamaño de la perlita está en función de la cantidad de plata de cada aleación en particular contenga, por ello la formación de la perlita aumenta, considerando así que los mecanismos de la deformación para este tratamiento térmico se frenan.

Finalmente, las aleaciones de Zinag-2 muestran una caída de la deformación en forma severa y, como ya se mencionó, este efecto se debe principalmente al proceso de laminación y también a consecuencia de la microestructura perlítica en función de la composición del tercer aleante formador de la fase ( $\epsilon$ ).



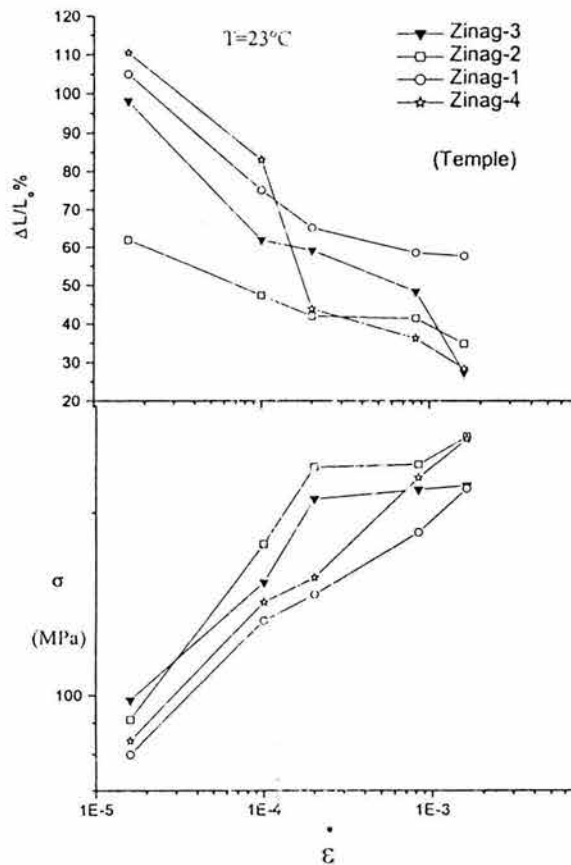


Figura 4.23. Resultados de las cuatro aleaciones posterior al ensayo de tensión en muestras templadas térmicamente. (abajo) rapidez de deformación vs esfuerzo (arriba) rapidez de deformación vs deformación.

Al analizar las curvas de rapidez de deformación de la figura 4.23, el resultado es relativamente similar al las aleaciones que presentan solamente laminación, este comportamiento depende considerablemente al arreglo microestructural y a los esfuerzos aplicados. Por otra parte los resultados de los datos de deformación tienen un comportamiento lineal, lo que presupone que el ensayo se encuentra solamente en la Región II superplástica, y dada las rapidez de deformación en el que se llevaron a cabo dichos ensayos, no sea notoria las región III, tal como se observó en las aleaciones que fueron tratadas térmicamente como, en el caso del Recocido y Normalizado. En estas



aleaciones se tienen los valores del índice de sensibilidad para cada aleación. Zinag-1  $m = 0.79$ , Zinag-2,  $m = 0.83$ , Zinag-3,  $m = 0.64$  y Zinag-4,  $m = 0.83$ .

Teóricamente el inicio de la región III superplástica tendría lugar a una rapidez de deformación del  $9 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , debido a que a esta rapidez se alcanza la meseta típica para esta región. Sin embargo, a consecuencia del comportamiento de la aleación Zinag-1 y 2, se toma como caso general una sola pendiente para determinar el comportamiento de todas las aleaciones en la región II.

#### **4.2.7. Ensayos de tensión en función de la temperatura y el contenido de plata.**

A continuación se analiza el comportamiento de la plata en función de la rapidez de deformación y de la temperatura, como consecuencia del análisis del apartado 4.2.6. Se toma el criterio más favorable en cuanto al efecto de los tratamientos térmicos y el estado final de comportamiento superplástico de la aleación a temperatura ambiente. Por tal motivo solamente se realizaron ensayos tomando en cuenta un parámetro de suma importancia: El tamaño de grano menor a 10  $\mu\text{m}$ .

Esta característica sólo se presenta en las aleaciones que están laminadas y que no pasan por otro tratamiento térmico posterior.

##### **4.2.7.1. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-1 a 230°C.**

En las figura 4.24 a y b. se muestra el comportamiento a tensión de la aleación Zinag-1 en función de:

- a) La temperatura
- b) La rapidez de deformación.

Estas dos variables son controladas en los cuatro caso evaluados por lo que la composición eutectoide resultante de la combinación del tercer elemento (Ag), también influirá en el desarrollo de la deformación. Si se observa inicialmente la figura 4.24b el esfuerzo empleado corresponde a la tradicional curva sigmoideal [12-13] que relaciona principalmente tres factores importantes en los mecanismos de superplasticidad. En particular se pueden resumir esta región superplásticas que están definidas por la Región I, como la región donde los esfuerzos son menores debido a la lenta rapidez de deformación y donde la microestructura y la temperatura juegan un papel importante debido a que el efecto difusivo en las aleaciones provoca un deslizamiento entre los granos permitiendo una deformación sin altos valores de esfuerzo.

En la Región II, se encuentra la rapidez de deformación óptima en la cual el material alcanza la mayor deformación superplástica. Para este caso la aleación alcanzó un máximo del 750% de elongación. Finalmente en la Región III, el material presenta un alto nivel de

esfuerzo a consecuencia que al realizar una deformación en tan precipitado tiempo el material intenta frenar esta deformación oponiendo mayor resistencia [14,110-116].

Por otra parte, en la figura 4.24a se tiene que a baja rapidez de deformación la aleación tiene una deformación de 230% que corresponde a los bajos valores de esfuerzo. Por tal motivo la deformación y los valores del esfuerzo siguen en aumento gradual hasta llegar al punto máximo de la deformación. Después de que sucede este fenómeno, la deformación del material desciende bruscamente pero, como se comentó anteriormente en esta región la deformación disminuye, pero los valores de esfuerzo continúan en aumento, este hecho es causa fundamental de la rapidez de la deformación que relaciona otros mecanismos de deformación que se discutirán en el capítulo V.

La figura 4.24c muestra la deformación de las muestras ensayadas a diferentes rapidez de deformación. En este caso es importante apreciar que la mayoría de las aleaciones ensayadas muestra un ligero encuellamiento. Este comportamiento es más notorio en las aleaciones con la máxima deformación. La secuencia de la fotografía está relacionada de la siguiente forma:

La probeta superior corresponde a la baja rapidez de deformación que continúa hasta llegar a la última probeta con la mayor rapidez de deformación. Esta composición, y particularmente la experimentación a tensión con esta temperatura, sirvió para determinar que la temperatura de homogenización del material tiene consecuencias graves en la deformación del material. Esto implica que es necesario mantener la muestra a la temperatura deseada un tiempo mayor de 30 minutos, en el caso contrario se observa que la deformación del material es inhomogénea. Como ejemplo puede citarse la probeta señalada con el número uno, que a pesar de que la rapidez de deformación ( $9.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ) no se observa una deformación con encuellamiento como en la mayoría de las probetas. Sin embargo, este comportamiento está atribuido a que dado el inicio del ensayo se realizó sin previo calentamiento, por lo tanto el material presenta un mecanismo de deformación por efecto de la rapidez de deformación y no por un efecto difusivo de inicio.

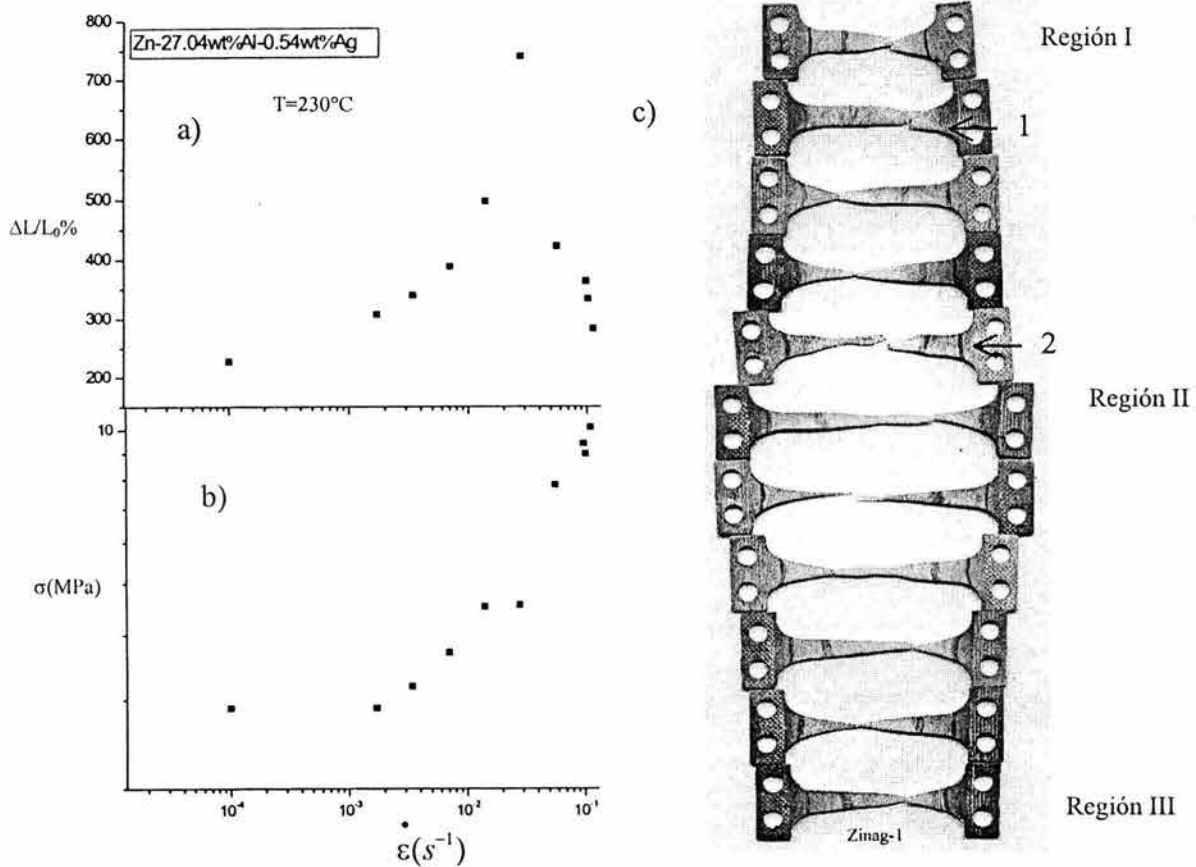


Figura 4.24. Resultados de tensión a  $230^\circ C$  de la aleación Zinag-1 (izquierda). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión (derecha).

En el caso número dos de la figura 4.24c. El comportamiento de deformación es el resultado de una mala homogenización en la temperatura de las mordazas. Esto implica que al realizar la experimentación no se tomó lectura de que ambas mordazas estuvieran a la misma temperatura deseada ( $230^\circ C$ ). Debido a esto entonces se tiene como resultado que el material fluye incoherentemente. En general, no es evidente que la aleación tenga un comportamiento menor a lo que se reporta por Langdon [81], que con una aleación eutécticoide Zn-22%p.Al reporta deformaciones mayores a 3000%, o es el caso de otro investigador como Cáceres [106-109] que al modificar al eutécticoide Zn-Al obtiene deformaciones mayores a 2000%. Por otra parte los trabajos de Mohamed [110-113] con

aleaciones Zn-Al modificado con impurezas también tienen deformaciones mayores a 2000%. Comparando los datos se puede establecer que, los resultados finales para esta composición en particular se debió tomar en cuenta el papel que juega la temperatura, de igual forma encontrar la rapidez de deformación óptima para la temperatura en la cual el tercer elemento (Ag), tenga el mejor comportamiento superplástico. Con este parámetro caracterizado entonces se mejorarán deformaciones que correspondan con lo reportado en la literatura.

#### 4.2.7.2. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-2 a 230°C

De la figura 4.25b, se observa una distribución coherente de la curva del tipo sigmoideal que corresponde a la relación esfuerzo con la deformación del material. Esto implica que a baja rapidez de deformación da inicio el incremento del esfuerzo, que a su vez llega hasta su límite superior de esfuerzo que se relaciona con a la disminución de la deformación tan precipitada debido a la elevada rapidez de deformación. Este efecto no es común en las aleaciones Zn-22%p Al.

Generalmente la curva típica está definida por valores más suaves de esfuerzo, es decir, que la región superplástica II tiene valores con un índice de sensibilidad  $m = 0.5$ , que a consecuencia de estos valores la región II tiende a ser más evidente. Para nuestro caso se determinaron valores ligeramente más altos. Sin embargo, el comportamiento de las aleaciones presentan un comportamiento denominado Alta Rapidez de Deformación Superplástica (ARDS), por lo cual no es de dudar que la plata juega un papel importante para que este comportamiento superplástico ocurra. Esta característica en particular soporta una ventaja relacionándolo con aleaciones que solamente se basan en materiales bifásicos, de esta forma esta característica es de gran ventaja y garantiza una mejora mecánica.

En la curva 4.25a se observa que en la región II ( $7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ) la deformación es muy precipitada, ya que ocurre en un intervalo de deformación muy rápido y que disminuye con ese mismo incremento de tiempo ( $1 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Si se interpreta que este intervalo tan pequeño es efecto del tamaño de grano que relaciona que a microestructura de grano fino mayor es la resistencia mecánica del material [Hall-Peach], esta premisa ayuda a entender los altos valores del esfuerzo para las cuatro aleaciones en este estudio, ya que el comportamiento al

esfuerzo es similar tomando en cuenta que las variaciones importantes estarán dadas por la deformación total del material influido principalmente por el diferente contenido de plata y particularmente del refinamiento de grano en particular de cada caso.

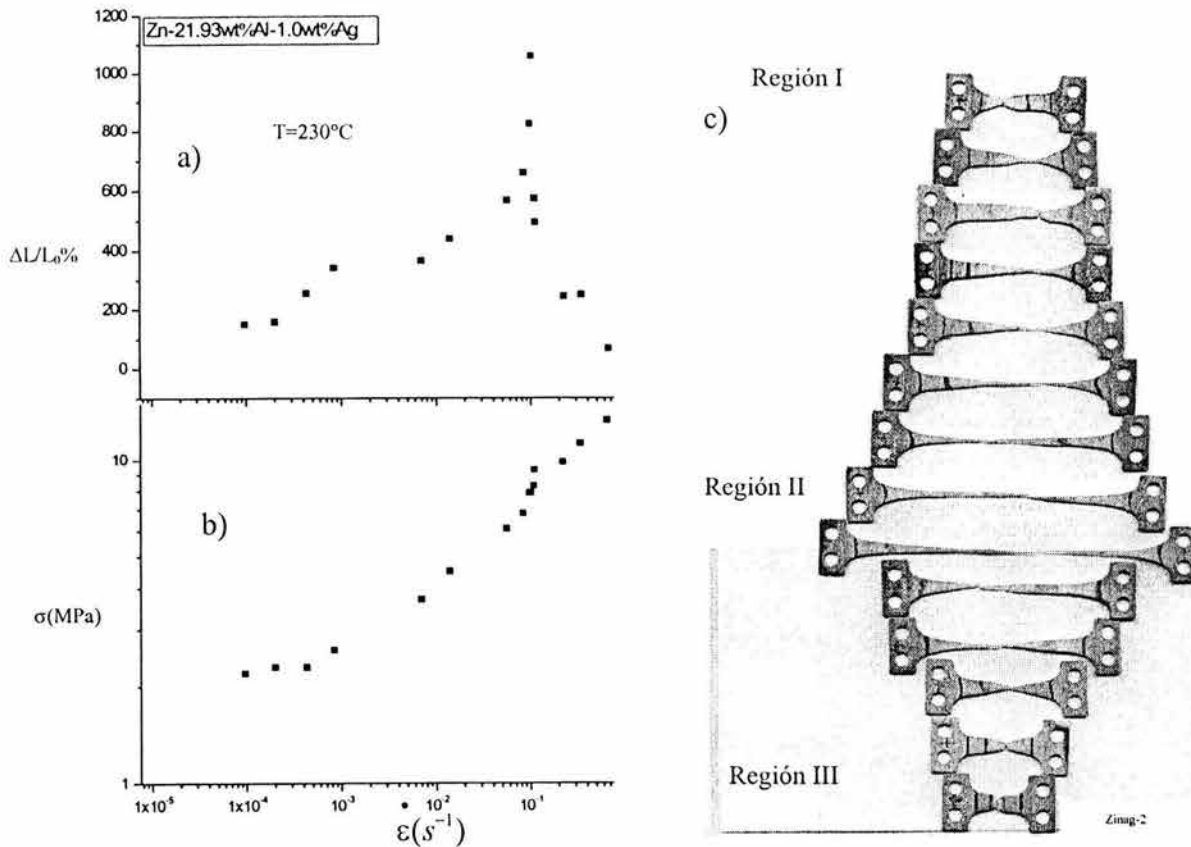


Figura 4.25. Resultados de tensión a  $230^\circ C$  de la aleación Zinag-2 (izquierda). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión (derecha).

La figura 4.25c. muestra el excelente comportamiento superplástico para la aleación Zinag-2 el cual se distingue por una alta deformación presente en la región II superplástica. Además, se muestra que en esta aleación no se tiene un encuellamiento como el observado en la figura 4.24c. Aquí solamente se tiene una evidencia común de un material superplástico. En conclusión es importante notar que dada la experimentación del

comportamiento de la aleación Zinag-2, cabe destacar que aparentemente la microestructura, la temperatura y la rapidez de deformación dan origen a un material con excelentes condiciones de trabajo.

#### 4.2.7.3. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-3 a 230°C.

En el análisis de la figura 4.25a se distingue claramente que existe un primer hueco de resultados experimentales ( $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  a  $1.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ) este hecho hace suponer que el comportamiento en esta zona puede ser semejante a las aleaciones anteriores (Zinag 1-2) dado que los valores de esfuerzo se relacionan de igual forma a lo discutido anteriormente. Tomando en cuenta esta suposición puede deducirse que la ligera ausencia de alta deformación en esta aleación se encuentra en el intervalo de  $1.5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$  a  $9 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ . Esto explica el comportamiento de la aleación en esta composición, puesto a que no se puede precisar que la disminución presente de la deformación sea producto de un tamaño de grano ligeramente mayor o se deba a la composición. La justificación es clara, dado que el comportamiento es comparativo con la aleación Zinag-2. donde la curva de esfuerzo (4.26b) tiene valores altos de esfuerzos para las tres regiones superplásticas, de tal modo que el comportamiento a la deformación y al esfuerzo es similar. Si tomamos en cuenta la cantidad de plata que se agrega al eutectoide Zn-Al, esto indica que en esta composición no hay evidencia de la fase intermetálica  $\text{AgZn}_3$  por lo cual el refinamiento de grano y los mecanismos de deformación tienen que ser los mismos. Al observar los patrones de difracción de la sección 4.2, se distingue que existe poca evidencia de esta fase intermetálica, por lo que se supone esta no afecta al comportamiento del material.

A continuación en la sección 4.2.8. (evolución de la microestructura y R-x) se discutirá con más detalle el efecto de la evolución de la microestructura y los factores que intervienen en la deformación. Con base a esta discusión es también notable que los valores de la rapidez de la deformación corresponden al efecto de ARDS.

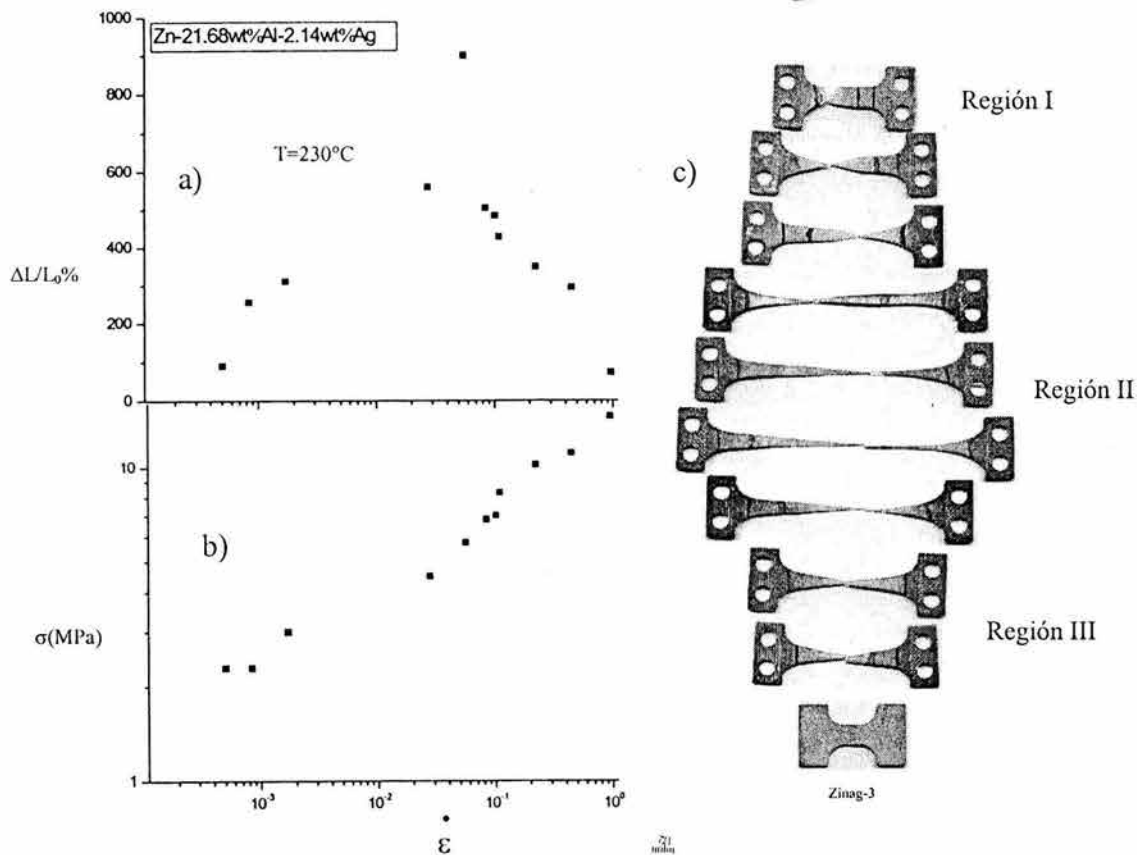


Figura 4.26. Resultados de tensión a  $230^\circ\text{C}$  de la aleación Zinag-3 (izquierda). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión (derecha).

#### 4.2.7.4. Ensayo de tensión de la aleación Zinag-4 a $230^\circ\text{C}$ .

En la figura 4.27a, se muestra el comportamiento de la rapidez de deformación de la aleación Zinag-4. En una composición de 4.24%p. de plata se distingue un cambio apreciable en la Región de baja deformación superplástica (R-I). Este comportamiento está relacionado con los trabajos de Boudet [118-119] y principalmente con los modelos de Nabarro -Herring [82-83]. Este comportamiento se debe a que a la rapidez de  $9 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  la deformación decae a un aparente régimen de esfuerzo que relaciona a la región superplástica cero. Este cambio apreciable está definido por el efecto difusivo que



caracteriza a este comportamiento. Sin duda, este mecanismo da la posibilidad de afirmar dicho comportamiento.

La relación del mecanismo difusivo confirma el hecho de poder decir que este comportamiento también podría estar definido por un esfuerzo umbral, pero si se relacionan los valores obtenidos en este trabajo y la explicación que se da en torno a este fenómeno Mukerjee [120-124 ], no existe la relación a este mecanismo de deformación. Sin embargo, este comportamiento sí está relacionado directamente a la influencia de la plata y principalmente por el intermetálico  $\text{AgZn}_3$ . Esta formación afecta aparentemente a la regiones no definidas en los trabajos reportados de superplasticidad. Por lo cual Boudelet da la respuesta a este problema de comportamiento de esfuerzos para esta aleación. Si se analiza la figura 4.27b, se distinguen al menos 4 regiones con distintos índices de sensibilidad. Estas regiones se definen por las siguiente tabla.

Región	Intervalo en ( $\text{s}^{-1}$ )	<i>m</i>
Cero	$8 \times 10^{-4}$ $2 \times 10^{-3}$	03.9
I	$2 \times 10^{-3}$ $1 \times 10^{-1}$	0.05
II	$1 \times 10^{-1}$ $1.3 \times 10^{-1}$	0.45
III	$1.3 \times 10^{-1}$ $4 \times 10^{-1}$	0.02

*Tabla 4.4 Intervalos donde se efectúan las regiones superplásticas.*

La tabla 4.4, muestra los valores de las regiones superplásticas que están determinadas por el método geométrico de la pendiente (fig. 4.27b), de tal forma se tienen valores en el índice de sensibilidad, lo cual corresponde a comportamientos microestructurales [118-119]. Sin embargo, el análisis del comportamiento esta ligado a la microestructura del material, en particular, así como la influencia de la plata para dicho comportamiento. En la región II están concentrados los valores de la máxima deformación

superplástica, esto indica que la fuerza que opone la aleación a la deformación tiene un aumento sobre la misma rapidez de deformación.

Este efecto en particular solamente se observa en materiales cerámicos, al igual que la caída brusca de los valores de deformación [125]. En la región III intervienen las regiones transitorias de II en las regiones típicas de superplasticidad.

Finalmente se encuentra la región descrita por una región III, donde la deformación del material es muy precipitada y los valores de esfuerzo son muy altos por lo que en esta región es fácil de distinguir. Dado estas circunstancias, el comportamiento de la aleación se caracteriza sólo por presentar datos semejantes a un material cerámico, pero en general su excelente comportamiento superplástico lo caracterizará (ARDS).

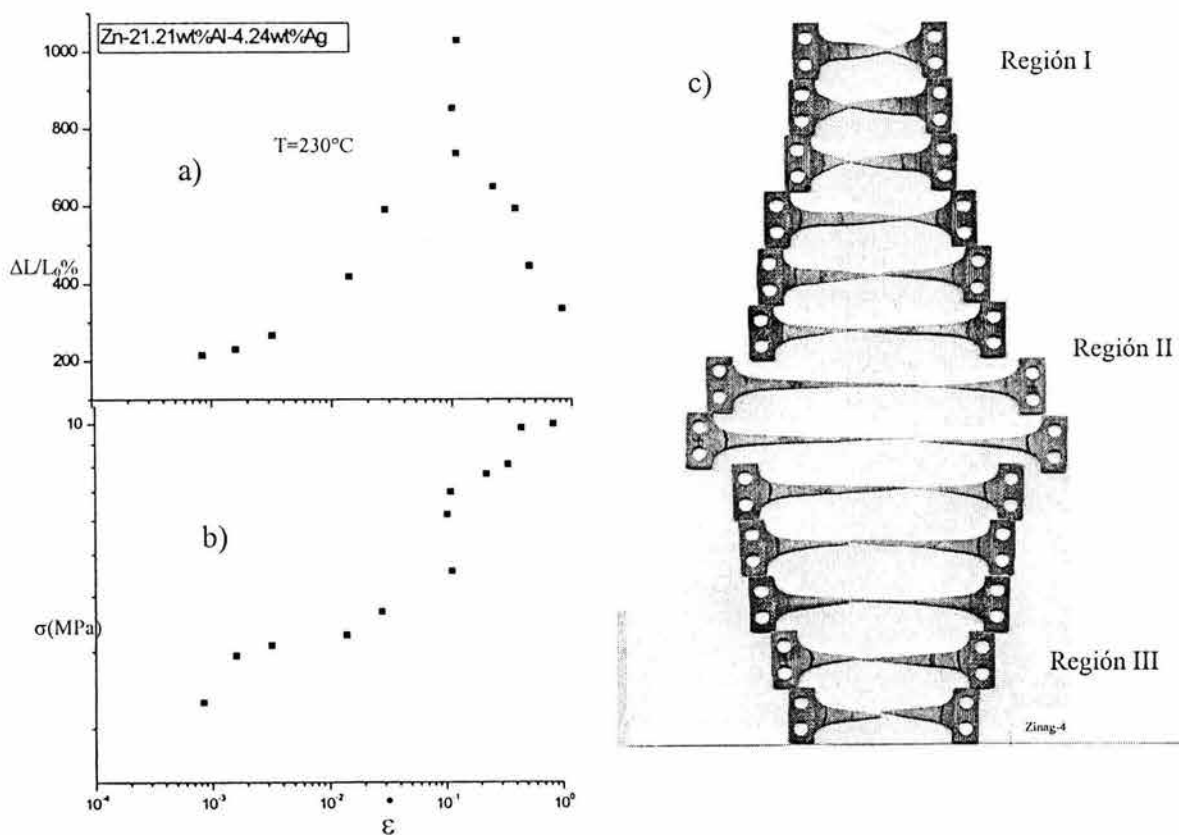


Figura 4.27. Resultados de tensión a  $230^\circ\text{C}$  de la aleación Zinag-4 (izquierda). Foto que esquematiza la deformación real posterior al ensayo de tensión (derecha).

En la figura 4.27c, se aprecia un excelente comportamiento a la deformación, dado que las muestras con mayor deformación no sufren un encuellamiento, como el presentado por las muestras de la aleación Zinag-1.

De tal forma el desarrollo de la aleación en la deformación tiene un comportamiento coherente, es decir, a la temperatura de ensayo la deformación de la aleaciones se estima a una deformación promedio del 1000%. Este valor es considerable partiendo del hecho que se necesitaría desarrollar una análisis más detallado en variación de la temperatura y otro medio de calentamiento con el fin de garantizar una deformación mayor como lo experimenta Langdon y colaboradores [12-13], de tal forma la deformación del material Zn-Al-Ag, cumple con el objetivo planteado al inicio de este trabajo.

#### **4.2.8. Análisis microestructural de las aleaciones.**

En el presente apartado se describe el comportamiento microestructural de las aleaciones después del ensayo a la tensión, particularmente aquellas probetas que tienen los valores más notables en rapidez de deformación en las tres regiones superplásticas, tomando las muestras que obtuvieron la mayor deformación.

Para las figuras 4.28 (a, b y c) a la 4.39 (a, b,y c), es importante aclarar que la microestructura que representa (a), es la región cercano al punto de sujeción de la mordaza, (b), es la región central de la muestra y finalmente (c) es un lugar cercano al punto de la fractura, una vez identificadas las zonas de análisis ahora nos concentraremos en detallar la evolución para cada región.

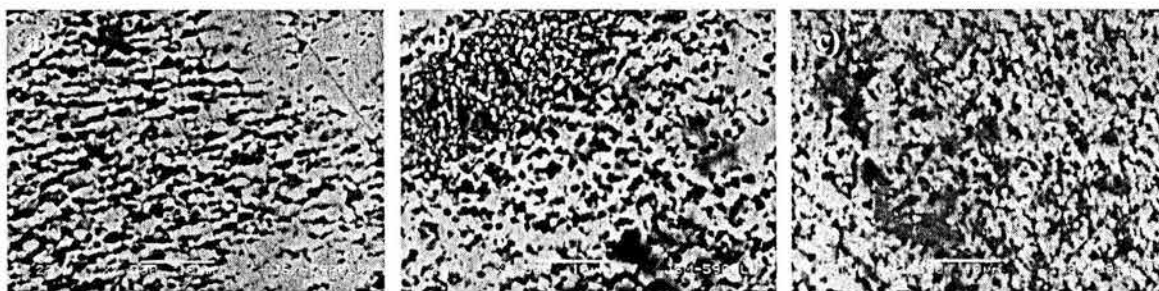
##### **4.2.8.1. Región de baja deformación superplástica (I)**

De la figura 4.28a, se observan los granos preferencialmente dirigidos en una orientación en función de la laminación, debido a que al producirse la deformación, la microestructura sigue la migración con ese sentido. Por tal motivo se presupone que el comportamiento de

la aleación tiene una migración direccional, determinado por el efecto difusivo que corresponde a esta región en particular.

Siguiendo con el análisis y observando la figura 4.28b. el comportamiento microestructural de la aleación está evolucionando por una combinación entre la matriz y la deformación de los granos de aluminio, es decir, que en esta microestructura existe la evidencia de la migración de los granos de aluminio inducidos por la deformación ya que en la región superior izquierda de la micrografía, se observa como se direcciona la zona de granos finos para dar origen a la formación de una separación disgregada entre la matriz del material y la fase de aluminio.

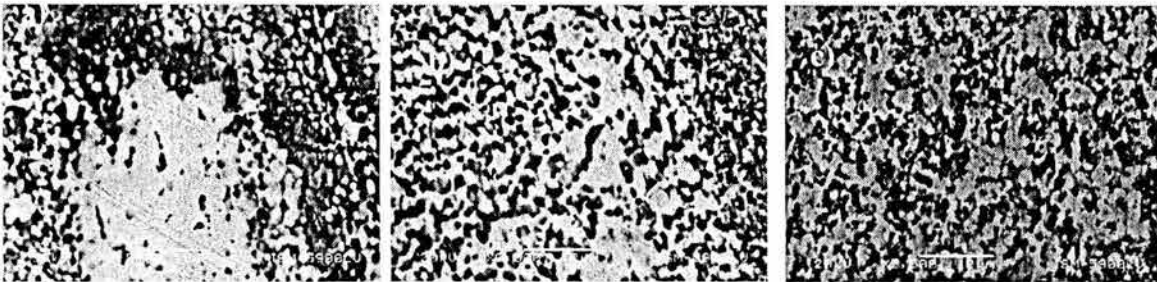
Esta característica esta continuamente en el comportamiento microestructural en las cuatro composiciones de las aleaciones, por lo que al identificar esta migración definirá el mecanismo de la deformación para entender el comportamiento mecánico que rige a la aleación como un material superplástico. Siguiendo con la descripción, la figura 4.28c, confirma el mecanismo de la deformación microestructural, debido a que en este arreglo se observa que la morfología y la posición de microestructura se debió a que el movimiento de los granos está en función de la matriz zinc y la fase  $\alpha$ , y se encuentra en una separación homogénea dentro de la matriz.



*Figura 4.28 a, b, y c. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-1.*

La evolución del comportamiento microestructural de la aleación Zinag-2 se puede observar en la figura 4.29 (a, b y c). En estas tres microestructuras se distingue la orientación inducida por la deformación y la separación de la fase de aluminio en función de la posición, es decir, el movimiento de los granos afectó la deformación superplástica.

Este fenómeno está regulado por la separación de las dos fases, actuando el zinc como material de aporte de la deformación. En estas tres microestructuras es posible identificar una aparente formación de crecimiento de grano en la combinación de ambas fases; esto es apreciable al comparar las microestructuras 4.29 b y c. Este crecimiento de grano afecta principalmente en la deformación como se distingue en la figura 4.25a, ya que si se compara el porcentaje de deformación en la aleación Zinag-1 de la figura 4.24a, entonces se distingue un tasa menor de deformación que está por debajo del 200%.



*Figura 4.29 a, b, y c .Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-2.*

En la figura 4.30a, se observa uniformidad en la estructura. Esto es posible dado que las zonas ricas de la fase de aluminio se encuentran en menor cantidad en comparación con los casos anteriores. Sin embargo, la fase  $\alpha$  está conglomerada en pequeñas colonias este efecto probablemente fue provocado por efecto de la laminación.

Con respecto a la micrografía es de gran ayuda para explicar el efecto de la plata en función al refinamiento de grano, ya que al compararse con las figuras 4.30b y c, se distingue que a pesar de que existe una ligera orientación preferencial inducida por la deformación del ensayo de tensión, el tamaño de grano se refina, es decir, disminuye la estructura del tipo equiaxial y es más homogénea. Esto es inducido por el efecto difusivo y por el tiempo que permanece el material en homogenización dentro de la cámara de calentamiento en la máquina Instron. El comportamiento microestructural proporciona la información necesaria para determinar que la composición del material se ve afectado con relación al tercer aleante de la aleación base eutécticoide, este comportamiento se distingue en la figura 4.25a.

En la gráfica se observa una disminución de la deformación comparado con las aleaciones Zinag 1, 2 y 4, en las cuales a esta misma rapidez de deformación los valores son superiores al 150%. Esto se debe principalmente, como se ha mencionado con anterioridad, a la estructura inicial del material.

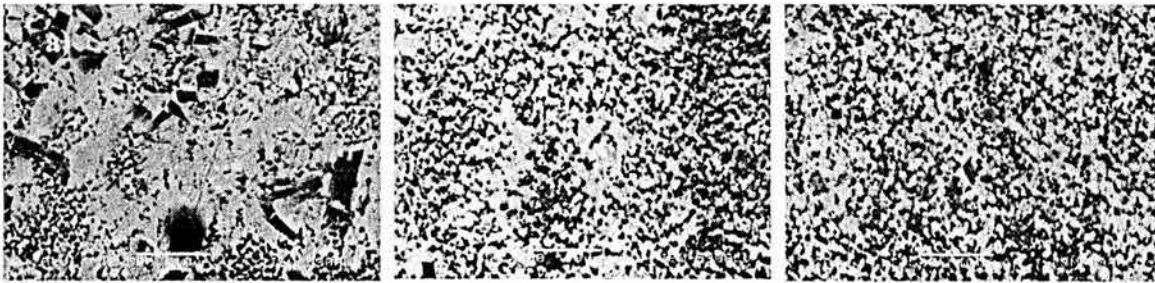


Figura 4.30 a, b, y c. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-3

De la figuras 4.31 a, b y c, de la aleación Zinag-4 se distingue un evolución microestructural que confirma la hipótesis planteada con relación al efecto del tercer elemento aleante, es decir, que al aumentar el porcentaje de la plata su efecto se verá influenciado al refinamiento de grano, de tal forma que la aleación mecánicamente tratada y estructuralmente se verá mejorada.

La figura 4.31a, muestra un tamaño de grano mayor a  $1 \mu$ , de igual forma no hay evidencia del efecto inducido por el proceso de laminación en la microestructura. Para esta aleación en particular se puede suponer que el tratamiento termomecánico se ve influenciado por la composición. En la figura 4.30c se observa la formación de fases  $\alpha$ , que aparecen con tonalidad oscura, y fase  $\eta$  que se observa más clara, se distingue que, el comportamiento está constituido por la deformación plástica asociada a la evolución microestructural de la aleación inducida por la temperatura de ensayo y la rapidez de la deformación provocando una aparente estructura distribuida de manera uniforme entre los constituyentes. Sin embargo, es importante aclarar que dentro del arreglo microestructural del tercer elemento (Ag), no existe la evidencia de la identificación de la fase  $\epsilon$ , puesto que dicha fase se encuentra disuelta como una mezcla de las fases  $\alpha + \eta$ , pero que al observar dicha microestructura (4.31c), el arreglo permanece dispersa la fase como en la



microestructura 4.31b, debido a que en esta zona de la aleación la deformación se interrumpe, por lo que la evolución de la deformación se mantiene estable dado a que esta evidencia da como resultado el final del deslizamiento entre las fases. El comportamiento en la región I, se observa la evolución de la microestructura este fenómeno dependerá de la máximo de la deformación total del material, lo cual esta evidencia predice si el material tiene la posibilidad de poder fluir en cuanto a la deformación dependiendo de el tiempo inicial de homogenización antes de efectuar el ensayo mecánico y también del excelente tratamiento termomecánico.

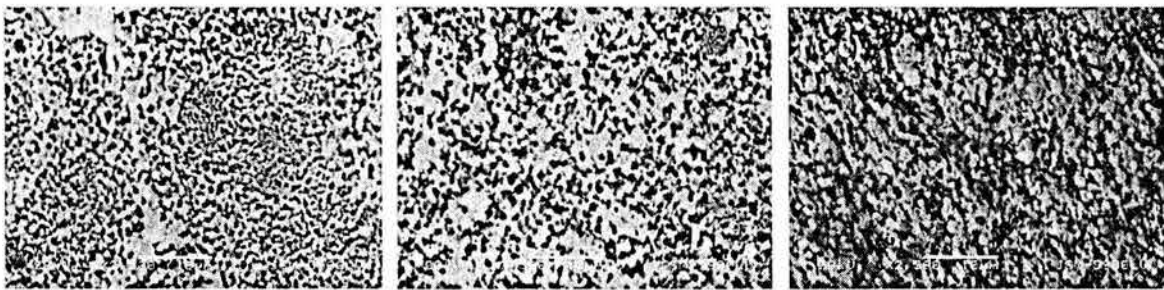


Figura 4.31 a, b, y c. Evolución microestructural en una muestra deformada en la mínima rapidez de deformación (región I) en la aleación Zinag-4

#### 4.2.8.2. Análisis microestructural de las aleaciones en la Región II

En esta sección se evaluarán las microestructuras que corresponden a tres zonas de las probetas después del ensayo de tensión, en donde solamente se presentan las microestructuras más representativas de cada posición, tomando en cuenta que las zonas más importantes son ambos extremos de la muestra ensayada y el punto central de la misma.

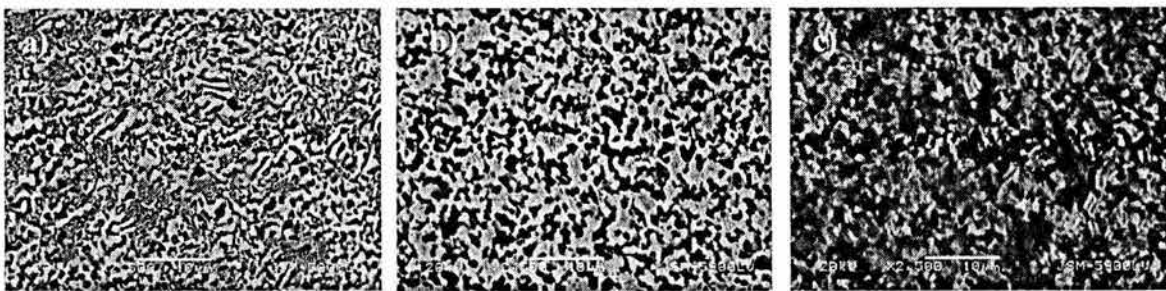
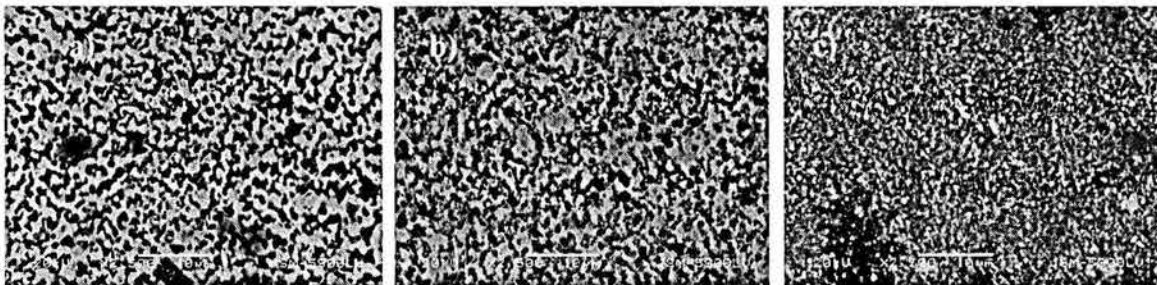


Figura 4.32 a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-1 en la máxima deformación (región II).

En la figura 4.32a, se observa que la microestructura está compuesta principalmente por una estructura del tipo laminar con pequeñas cantidades de perlita. Con esta microestructura se esperaría que el comportamiento superplástico no fuese satisfactorio, tal como en la fig. 4.24, donde se observa que la deformación máxima para este material se encuentra aproximadamente en un 800%. A consecuencia de su microestructura que no corresponde a las características de un material superplástico. El efecto esta relacionado a una recrystalización estructura del tipo equiaxial, rompiendo la estructura laminar perlítico de inicio, esto también corresponde al favorable deslizamiento de granos influido esencialmente por la óptima rapidez de deformación que ayuda al mecanismo de la deformación, esto se distingue claramente en la figura 4.32b.

La evolución microestructural consiste en una morfología no homogénea ( fig. 4.32c), en la cual los granos de la fase  $\alpha$  se alinean formando un aparente bloqueo de deslizamiento entre los granos de la fase  $\eta$ , por lo cual este efecto impide la deformación del material; a su vez dentro de la fase  $\eta$ , se observa que existe en el interior una pequeña fase retenida laminar, que no tuvo la oportunidad de disolverse en la deformación a consecuencia del ensayo de tensión.

En resumen el comportamiento del material y el comportamiento mecánico de está aleación en particular se define a consecuencia de la estructura inicial que da como resultado la deformación superplástica no sea la esperada según lo reportado en la literatura [1-4,12-13,105-109], donde la deformación es superior al 1000% como en los casos de las aleaciones Zinag-2 y Zinag-4. De igual forma cabe destacar que para trabajos futuros es importante tomar en cuenta la microestructura antes de efectuar un ensayo a la tensión de cualquier material, es pertinente realizar una caracterización microestructural y después del proceso termomecánico verificar sus condiciones microestructurales.

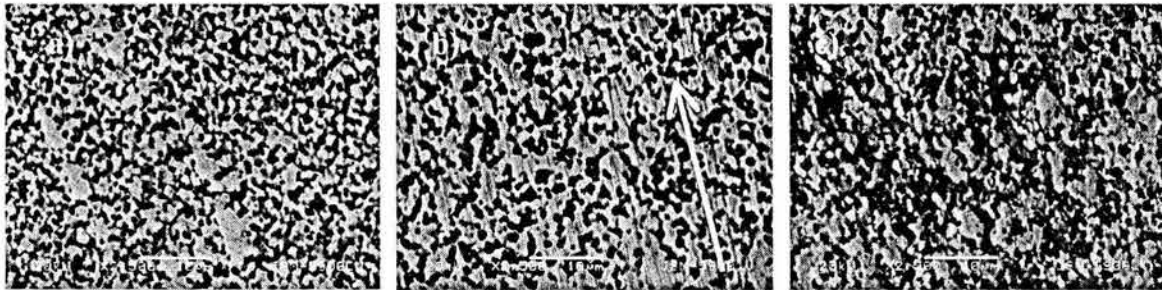


*Figura 4.33 a, b, y c .Evolución microestructural de la aleación Zinag-2 en la máxima deformación (región II).*



En la figura 4.33 (a, b y c) se presenta la secuencia de microestructuras de la aleación Zinag-2, que está constituida principalmente de partículas de las fases  $\alpha$  y  $\eta$ . Para este caso tiene la particular característica de un material homogéneo donde el tamaño de grano es menor a  $5\mu$ , y al no haber una orientación preferencial se tiene un excelente comportamiento a la deformación. De esta manera en la evolución microestructural no se observa un cambio estructural como consecuencia de la deformación plástica asociada a la deformación (figura 4. 33b), es decir, que la distorsión a razón del cambio plástico del material no es tan fuerte como los analizados con anterioridad en la región I. Si se compara la secuencia de esta evolución para esta aleación en particular, la microestructura de la figura 4.33c, se aprecia que la estructura final de la deformación en la zona cercana a la fractura tiene una recristalización a la cual el tamaño de grano se refina por la deformación del material y la precipitada rapidez de deformación.

Es probable que este comportamiento de flujo plástico, sea consecuencia de la composición y a las variables del ensayo de tensión.



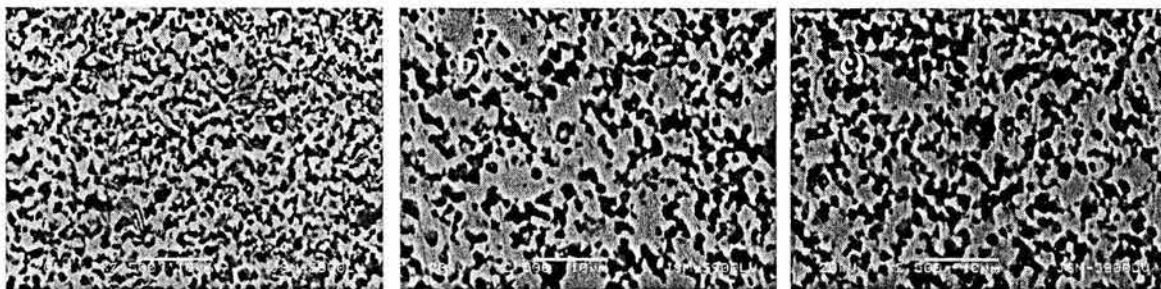
*Figura 4.34 a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-3 en la máxima deformación (región II).*

En la figura 4.34 a, b y c, se aprecia la secuencia de microestructuras de la aleación Zinag-3 de la cual se identifica el desarrollo de la transformación microestructural ante la deformación. Esta evolución está determinada por granos equiaxiales ( fig. 4.34a) los cuales, al sufrir el desarrollo de la tensión (fig. 4.34b), toman una dirección transversal en función de la deformación.

Aparentemente este deslizamiento de granos inducidos por la tensión aumenta el crecimiento de la fase  $\eta$  y produce la separación entre los granos de la fase  $\alpha$ . Este fenómeno de crecimiento de grano es producido aparentemente por el efecto de la

deformación y la temperatura, además del mecanismo de difusión. Este último hace que en la región intermedia del material deformado se observe la dirección preferencial debido a la inherente deformación a la tensión, así que en la microestructura final (fig. 4.34c) en el área cercana a la mordaza, se tienen conglomerados de la fase  $\alpha$  que siguen a la dirección de la deformación. En este caso particular, la separación de las fases no está dispersa como se observara en casos subsecuentes de la región III superplástica.

Este efecto se puede explicar en función de que el material tuvo la oportunidad de desarrollar mayor deformación dado que la estructura que se distingue es propiamente la de un material con baja deformación, es por esta circunstancia que la caída de la deformación en función de la composición no tiene una correlación superplástica, pero esta evidencia determina que el material puede deformarse un porcentaje mayor del obtenido; relacionando así una deformación en función de la cantidad de plata adicionada en el eutectoide Zn-Al.



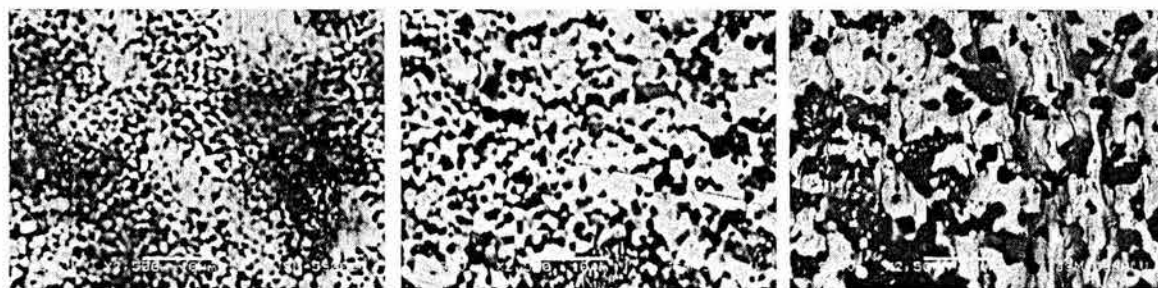
*Figura 4.35 a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-4 en la máxima deformación (región II).*

En la figura 4.35 (a, b y c), se muestra el comportamiento microestructural a la deformación de la aleación Zinag-4. Si se compara con la aleación Zinag-1 en la misma región II superplástica, puede observarse que ambas tienen una misma evolución que está en función del material de inicio con el que se efectuaron los ensayos de tensión. En las figuras 4.32a y 4.35a, inicialmente se tiene una estructura del tipo perlítica, con regiones laminares, la diferencia y probable explicación del fenómeno de la deformación con relación a ambas aleaciones depende considerablemente del refinamiento del grano.

En la figura 4.35a, este refinamiento es atribuido principalmente a la adición de la plata que probablemente ayude a la modificación de la microestructura, esto no se observa

en la formación del intermetálico ( $\text{AgZn}_3$ ). El desarrollo microestructural para esta composición es comparable, de acuerdo al porcentaje de la deformación, con la aleación Zinag-2. Dicha comparación corresponde a la disminución del grano en la región cercana a la fractura mientras que en las aleaciones Zinag-1 y Zinag-3, para esta región superplástica el fenómeno no se efectúa. Esto demuestra que la influencia de la plata está asociada principalmente con el porcentaje de la deformación, con la disminución del tamaño de grano, así como con el comportamiento mecánico.

#### 4.2.8.3. Análisis microestructural de las aleaciones en la Región III.

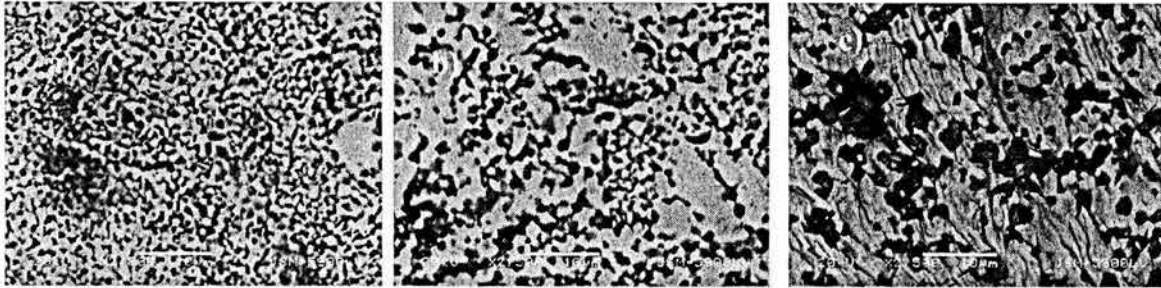


*Figura 4.36 a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-1 en la máxima rapidez de deformación (región III).*

En las figuras 4.36 (a, b y c) se presenta una secuencia de micrografías de la aleación Zinag-1 después del ensayo de tensión a la temperatura de ensayo de  $230^{\circ}\text{C}$ . En esta secuencia se observa en primer término (fig. 4.36a) una estructura donde se localizan principalmente regiones donde las fases de aluminio, se localiza en forma de una laguna. Esta falta de homogenización de la estructura es debido al mal proceso de laminación. Sin embargo, en la microestructura de la aleación en su segunda fase (4.36b), se observa una homogenicidad de la estructura granular, efecto de la alta rapidez de deformación del material y de la energía del material.

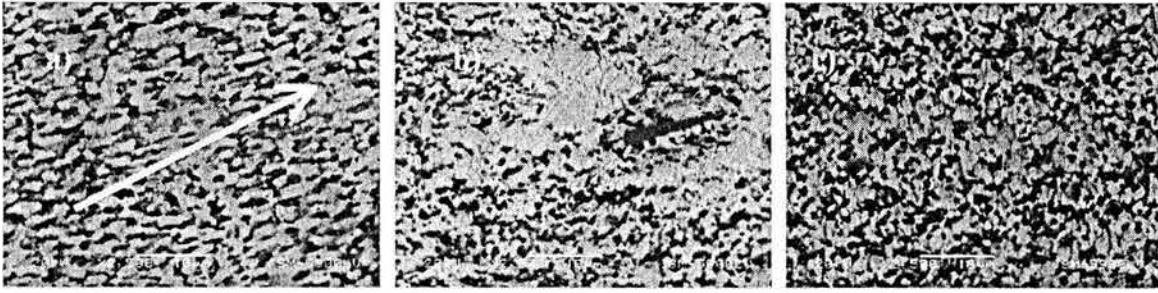
En este caso la fase primaria  $\alpha$  se dispersa manteniendo a la matriz  $\eta$ . En la tercera etapa del material al término de la deformación se distingue una gran dispersión y crecimiento en los granos de la fase  $\alpha$ . En la Figura 4.36c se observa que, dada la

resistencia que opone el material a la deformación y la rapidez de deformación con la que se realizó el ensayo, la fase  $\eta$  está en dirección de la deformación, mientras que la fase  $\alpha$  sigue recrystalizando propiciando un aumento en el tamaño del grano.



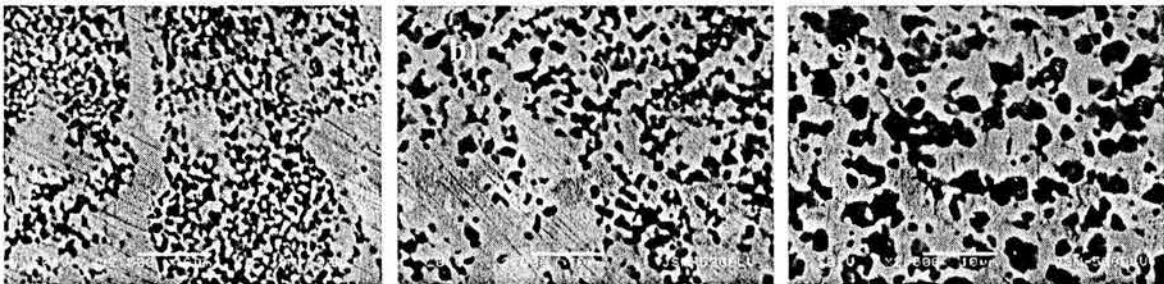
*Figura. 4.37 a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-2 en la máxima rapidez de deformación (región III).*

En la Figura 4.37a, se observa una estructura de grano fino, así como una aparente formación estable de ambas fases ( $\alpha$  y  $\eta$ ). Al observar la estructura deformada en la región central de la muestra se ve que la microestructura tiene una separación de ambas fases inducida por la precipitada deformación del material. Por otro lado, en la región central (fig. 4.37b) se observa una región en la cual se mantiene la estructura fina, y donde existe una dirección preferencial de la deformación de la fase  $\alpha$ . Además se distingue el comportamiento de la aleación en la posición de la ruptura de la muestra en la cual al observar la microestructura se aprecian estrías dentro de la fase  $\eta$ . Esto aparentemente está asociado con la concentración de esfuerzos internos dentro de esta fase, producto de la deformación y la temperatura que afecta fuertemente a la plasticidad del material. Está claro que la dirección de los esfuerzos internos observados llevan la dirección de la deformación, a consecuencia de esta recrystalización es importante aclarar que aumenta el tamaño de grano por deformación.



*Figura. 4.38 a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-3 en la máxima rapidez de deformación (región III).*

En la Figura 4.38a, se observa la microestructura de la aleación Zinag-3, de grano fino con una orientación preferencial inducida por efecto de laminación. La dirección está señalada con el fin de demostrar este notorio efecto que ocasiona ciertos problemas en el ensayo de tensión, particularmente al comparar la curva de esfuerzo deformación de esta aleación con las aleaciones Zinag1, 2 y 4, en donde la deformación promedio es mayor del 100%, mientras que en este caso se alcanza un promedio del 50% de deformación, consecuencia de la textura del material y de la evolución a la deformación. En la figura 4.38b, no existe una estructura homogénea del material, este efecto de acuerdo a lo que se ha estado analizando, pone de manifiesto que dada una estructura inhomogénea el material requiere más tiempo para poder mantener una recristalización y para que éste a su vez tenga un mecanismo de deformación inducido por la difusión. Esto se observa al analizar la figura 4.38c, en la cual al momento de la fractura del material la estructura final tiende a mantenerse estable, y no se observa un crecimiento de grano. En este caso se distingue ligeramente la orientación de la deformación que a su vez es homogénea en las dos fases.



*Figura. 4.39a, b, y c. Evolución microestructural de la aleación Zinag-4 en la máxima rapidez de deformación (región III).*



En la figura 4.39 (a, b y c) se presenta la estructura observada después del ensayo de tensión de la aleación Zinag-4, en estos casos se analiza cómo evoluciona la estructura a través de la longitud de la deformación obteniendo una estructura disgregada con aspecto granular producto de la defragmentación de las dos fases  $\alpha$  y  $\eta$ . En este caso en particular y dado que la comparación del tercer elemento es mayor, se distingue una coloración dentro de la fase  $\eta$  de tipo grisáceo, la cual se presume es la aparición de la fase  $\epsilon$ .

De igual forma, al observar la evolución de la microestructura es importante decir que existe, como en los casos anteriores, la dispersión de ambas fases y el crecimiento de grano inducido por la deformación y el efecto difusivo. En general el efecto de la composición en las cuatro aleaciones en estudio es semejante, pero el comportamiento se distingue principalmente por el efecto termomecánico del material de inicio para cada aleación. Este análisis es importante para poder establecer el efecto de la deformación en función de la temperatura.

#### **4.2.9. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-1 de las regiones I, II y III.**

La figura 4.40, presenta los difractogramas obtenidos al analizar las tres regiones superplásticas. Las fases presentes que se distinguen en las tres regiones son principalmente las fases  $\alpha$  y  $\eta$  que corresponden principalmente a las soluciones sólidas de aluminio y zinc. En ningún caso se observa la formación del intermetálico  $\epsilon$ . Con el objeto de facilitar la visualización de las fases presentes en los difractogramas de las aleaciones Zinag 1 y Zinag 2, se resumen estos resultados en la tabla 4.5. Para ambas aleaciones se obtiene el mismo comportamiento en los difractogramas, esta característica en ambas aleaciones depende básicamente en la composición, esto es determinante ya que no existe la aparición de la fase  $\epsilon$ .

De acuerdo a lo anterior se distingue en el patrón de difracción de la aleación Zinag-1, que el comportamiento a la deformación y comparados con los analizados en el apartado 4.2.1. de la misma aleación antes de la deformación se tienen que existe un intercambio en la intensidad de la fase  $\eta$ , para la reflexión (002):  $2\theta=36.44$ , este fenómeno esta relacionado

principalmente a la nueva orientación inducido por la deformación que es visible al comparar dichos difractogramas.

Fase	$d(\text{Å})$	$2\theta$	$h, k, l$
Zinc	2.463	36.44	002
Aluminio	2.301	39.11	111
Zinc	2.085	43.34	101
Aluminio	2.017	44.88	200

*Tabla 4.5 Posiciones de los picos de las fases identificadas en las tres regiones superplásticas.*

Otro aspecto que influye en la diferencia de intensidad de picos de difracción es la orientación de la muestra al momento de realizar el análisis, este efecto es poco probable a consecuencia de que el comportamiento se presenta en todos los casos.

Esto es determinante en relación a la distribución de las fases en las regiones analizadas esta en función de determinar si existía un efecto secundario relacionando con el cambio o aparición de una nueva fase efecto de la deformación en algún punto del ensayo a la tensión. Sin embargo la hipótesis experimental confirma que el deslizamiento de la deformación solamente actuará en función del deslizamiento en la matriz de la aleación y una dirección preferencial en la fase  $\eta$ .

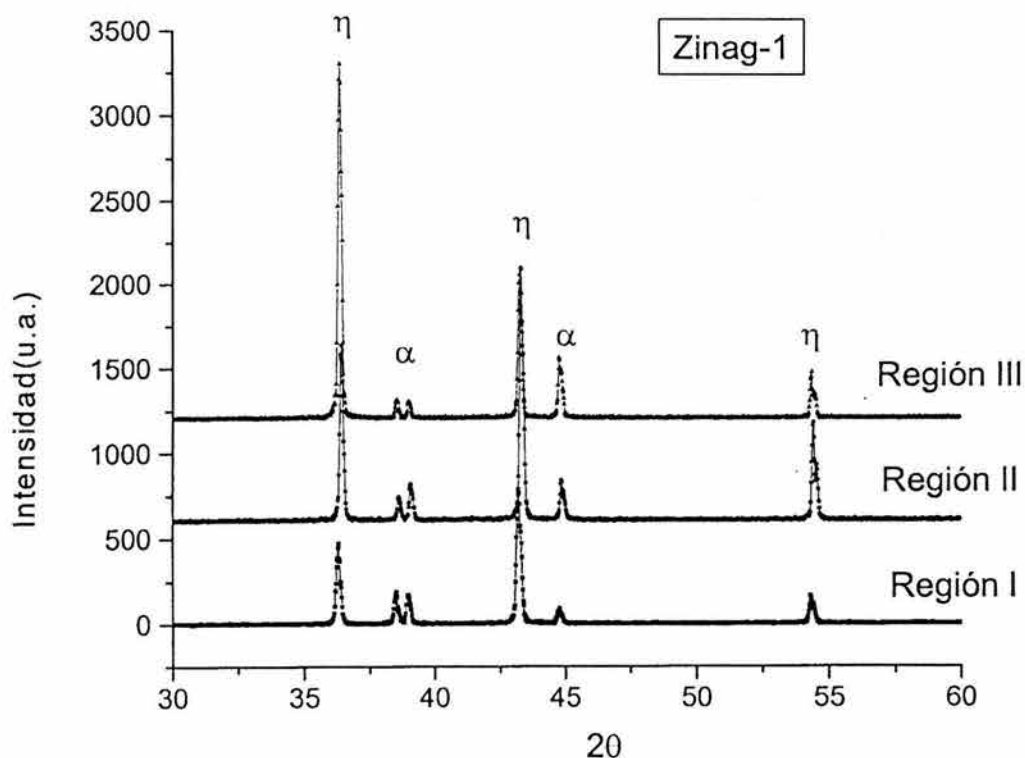


Figura 4.40. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-1.

#### 4.2.10. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-2 de las regiones I, II y III.

Tomando como condición directa al comportamiento de la deformación en función de las fases presentes que definen al material de ensayo, se tiene que en el difractograma mostrado a continuación (fig. 4.41), representa semejante comportamiento analizado en la aleación Zinag-1, dado que las condiciones de ensayo y la deformación del material presenta el mismo intercambio de intensidad de la fase ( $\eta$ ), por lo cual las fases presentes en esta composición no afecta de manera importante, es decir no existe la aparición de una nueva fase relacionado a la temperatura y la deformación, salvo la condición que la intensidad del pico de la fase  $\eta$ , en las regiones I y II, es mayor, este efecto se ve reflejado en la disminución gradual del pico de la fase  $\eta$ , para la reflexión (101):  $2\theta=43,34$ .



El efecto para la disminución e intercambio de intensidades aparentemente es un comportamiento proporcional en función de la composición y consecuencia de la técnica.

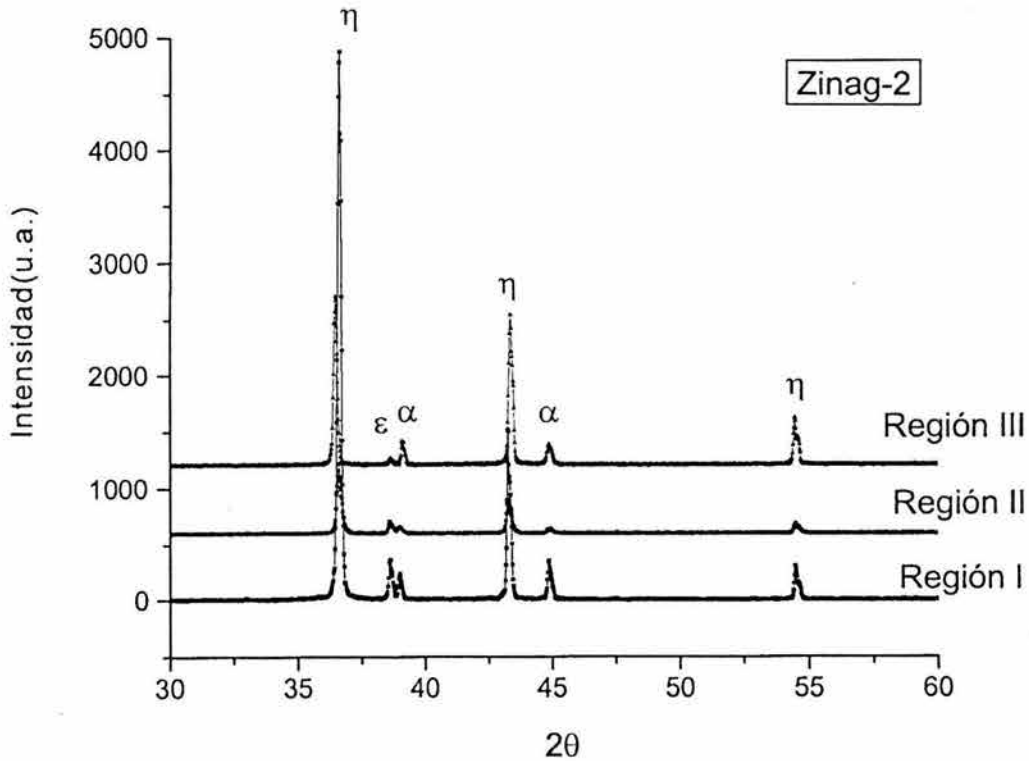


Figura 4.41. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-2.

#### 4.2.11. Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-3 de las regiones I, II y III.

La interpretación de los difractogramas de las tres regiones superplásticas dan muestra que a pesar de la diferente permanencia en tiempo a que fue sometido el material las fases de las cuatro composiciones se mantienen estables, además es importante notar que en los dos casos anteriores y en particular en esta composición no se observa alguna desviación de las reflexiones hacia ángulos de difracción menores, es decir distancias interplanares mayores, lo que indica que la red cristalina de estas fases no sufre una expansión fuerte con el incremento de la temperatura.

Resumiendo el comportamiento del cambio de intensidades para la reflexión en los planos (002) disminuye en intensidad mientras que la reflexión de los planos (101) aumenta. Se traduce principalmente que la fase  $\eta$  a la temperatura de ensayo a la que se realizó la tensión del material esta fase, esta en un proceso de crecimiento de grano por medio del cual los planos (101) quedan orientados de manera preferencial para la difracción.

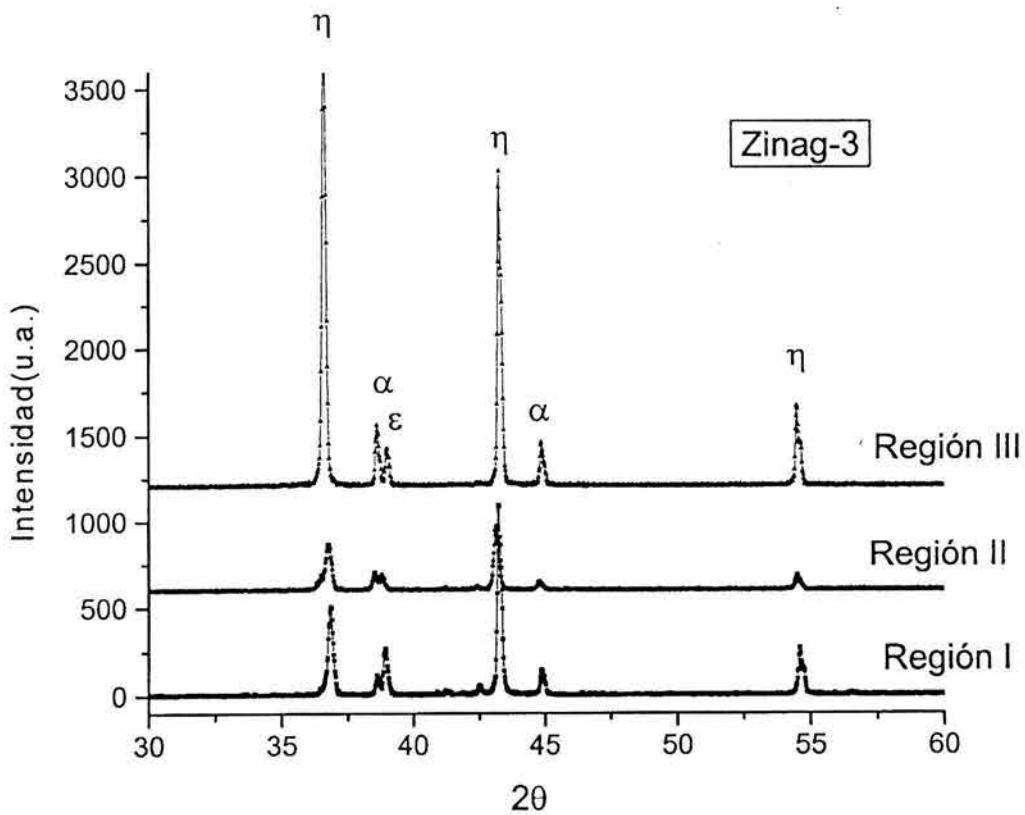


Figura 4.42. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-3.

#### 4.2.12 Análisis de rayos-X en la aleación Zinag-4 de las regiones I, II y III.

En la tabla 4.6. se muestran los cambios de la aparición de la fase  $\epsilon$ , que se encuentra en mayor proporción en los tres estados de la deformación. De acuerdo a la tabla 4.5., es importante hacer notar que los ángulos de incidencia para las fases  $\alpha$  y  $\eta$ , se mantienen. Sin embargo, el incremento de la intensidad de la fase  $\eta$ , para la reflexión (002):  $2\theta=36.44$ , no evoluciona. Esto define que la adición de la plata en el comportamiento a la deformación y en función de la temperatura en esta fase  $\eta$ , no permite el crecimiento de grano por medio del cual los planos (101) se mantienen en su misma orientación de manera preferencial para la difracción.

<i>Fase</i>	<i>D</i>	<i>2<math>\theta</math></i>	<i>h, k, l</i>
Zn	2.43	36.92	002
Al	2.33	38.59	111
AgZn <sub>3</sub>	2.18	41.29	112
AgZn <sub>3</sub>	2.12	42.55	112
Zn	2.09	43.22	101
Al	2.01	44.86	200

*Tabla 4.6. Posiciones de los picos de las fases identificadas en las tres regiones superplásticas.*

Finalmente esta composición se tiene la existencia de la fase  $\epsilon$ , como se comentó con anterioridad, manteniendo las características de las fases antes de la deformación del material y al variar los tratamientos térmicos que se observaron en la sección 4.2.1.

Aparentemente para esta composición las fases están en su estado más estable, de acuerdo a los difractogramas que se analizaron para dicha caracterización (fig.4.43).

De manera que la deformación del material a sus diferente rapidezces de deformación no afecta, en función principalmente de las fases presente y por lo cual la evolución de la deformación se establece que la plata fundamentalmente no distorsiona a la red cristalina.

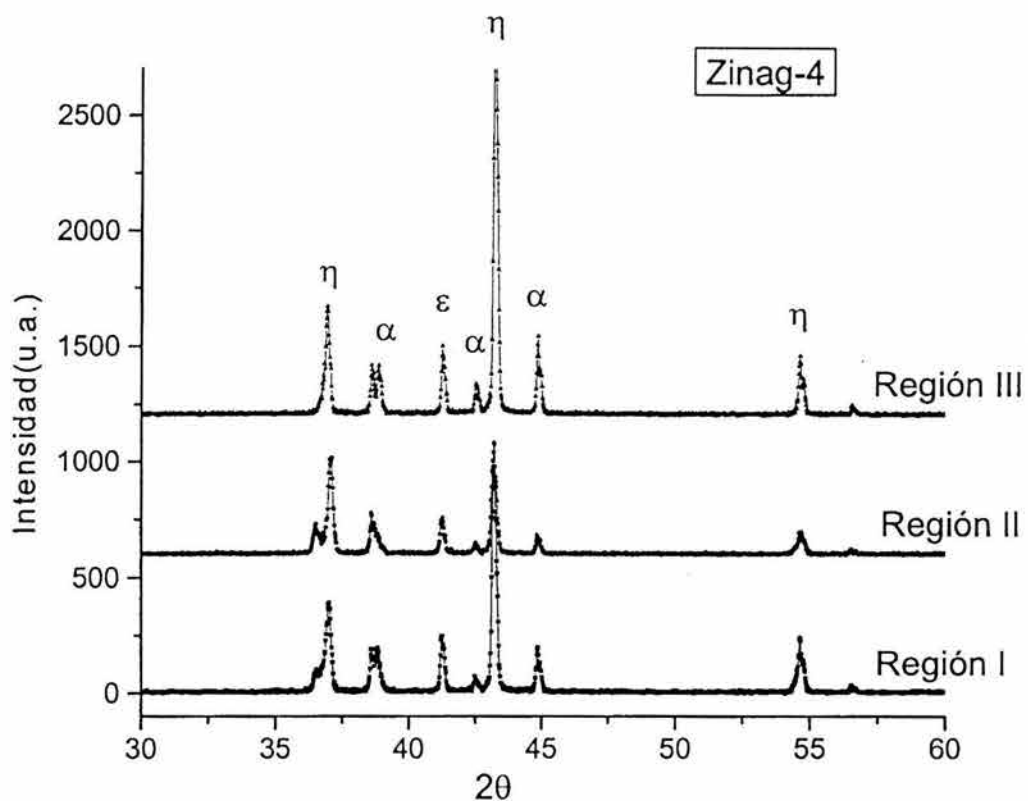


Figura 4.43. Difractogramas de las tres regiones superplásticas de la aleación Zinag-4.

#### 4.2.13. Resultados fractográficos de las aleaciones Zinag (1, 2, 3 y 4).

En el presente apartado se muestran las fractografías de las cuatro aleaciones después de haber sido ensayadas a una temperatura de 230° C a tensión (figs. 4.44 - 4.55). Las fractografías mostradas están agrupadas de la siguiente forma. Primero: Aleaciones Zinag (1, 2, 3 y 4), de la región de baja rapidez de deformación (RI). Segundo: Aleaciones Zinag (1, 2, 3 y 4), de la región superplástica (RII). Tercero: Aleaciones Zinag (1, 2, 3 y 4), de alta rapidez de deformación(RIII). Al pie de cada fractografía se describe el tipo de fractura, y el mecanismo presente para cada composición en función de su rapidez de deformación. En la tabla 4.2, se presenta la numeración de cada una de las fractografías, aleación y mecanismo de fractura.

<b>Región I</b>		
<b>Número de Figura</b>	<b>Aleación</b>	<b>Mecanismo de Fractura</b>
4.43	Zinag-1	Descohesión transgranular
4.44	Zinag-2	Exfoliación
4.45	Zinag-3	Intergranular
4.46	Zinag-4	Exfoliación
<b>Región II</b>		
4.47	Zinag-1	Cavitación Intergranular
4.48	Zinag-2	Intergranular
4.49	Zinag-3	Intergranular
4.50	Zinag-4	Intergranular
<b>Región III</b>		
4.51	Zinag-1	Hoyuelos/Dúctil
4.52	Zinag-2	Hoyuelos / Dúctil
4.53	Zinag-3	Descohesión transgranular
4.54	Zinag-4	Exfoliación

Tabla 4.2. Numeración de las figuras, de acuerdo a su rapidez de deformación y tipo de aleación.

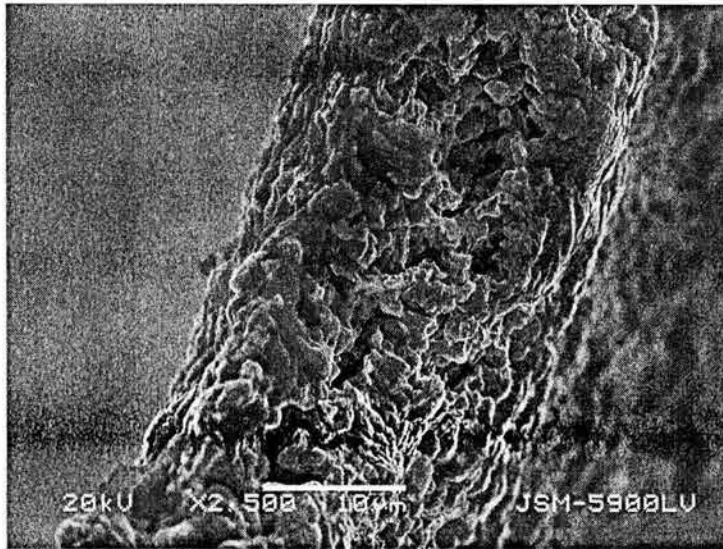


Figura 4.44. Fractografía de la muestra de la Región I de la aleación Zinag-1. Tipo de fractura: La aleación muestra una descohesión transgranular inducida por los bajos valores de esfuerzo, así mismo, se observan cavidades intergranulares. La baja deformación del material está asociada principalmente por estos mecanismos de fractura.

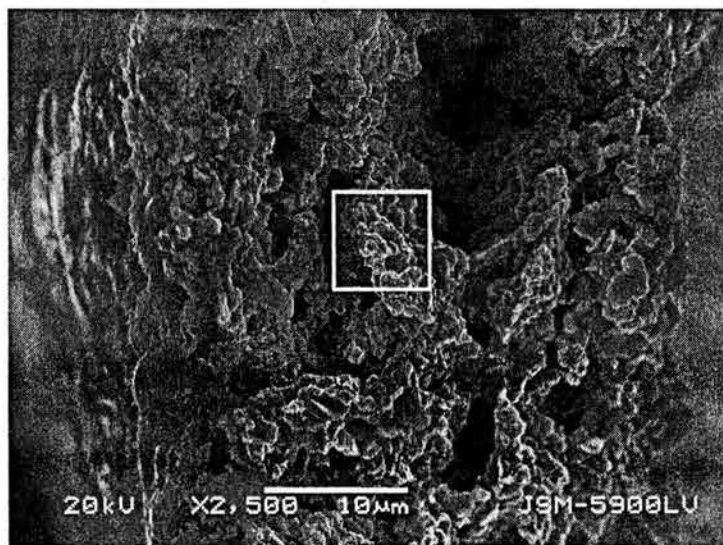


Figura 4.45. Fractografía de la muestra de la Región I de la aleación Zinag-2. Tipo de fractura: La zona enmarcada está definida por cuasi-exfoliación intergranular conectado principalmente con la deformación sufrida en el material. Esta formación topográfica tiene su origen principalmente por la permanencia del ensayo de tensión y los movimientos intergranulares en el mecanismo de la deformación para esta región superplástica. En conjunto es visible la ductilidad del material por la densidad de hoyuelos en toda el área de la fractura.

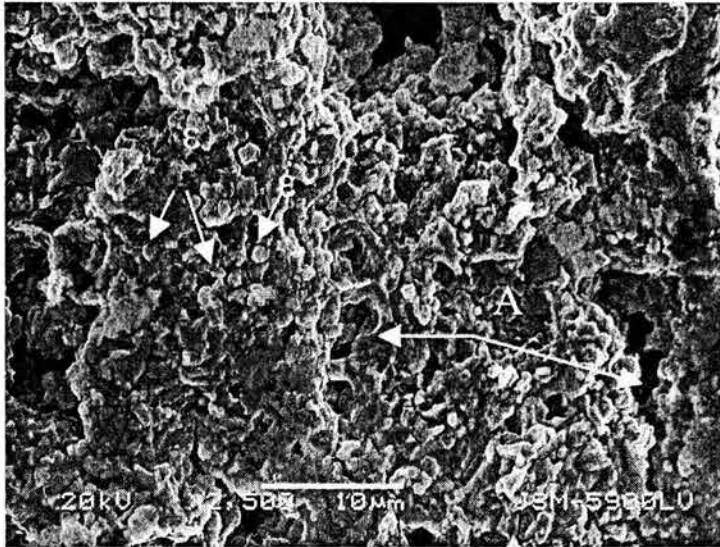


Figura 4.46. Fractografía de la muestra de la Región I de la aleación Zinag-3. Tipo de Fractura: Zona “A” se muestra a la izquierda el origen de la fractura intergranular, mientras que a la derecha se ubica la propagación de la fractura y el desgarramiento intergranular. En esta fractografías se determina la evidencia de la fase  $\text{AgZn}_3$  ( $\epsilon$ ), en forma de pequeñas partículas esféricas dispersas en la fractura. Sin embargo no se distingue a esta composición y rapidez de deformación una fractura con hoyuelos (dimples), lo cual es un indicador de la baja ductilidad del material.



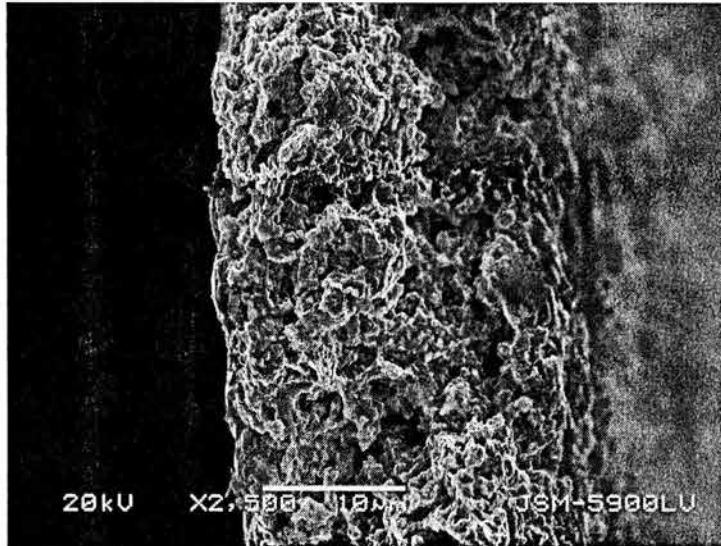


Figura 4.47. Fractografía de la muestra de la Región I de la aleación Zinag-4. Tipo de Fractura: Cuasi-exfoliación con una combinación mayoritaria dispersión de hoyuelos, donde cabe resaltar la profundidad de dichos hoyuelos.

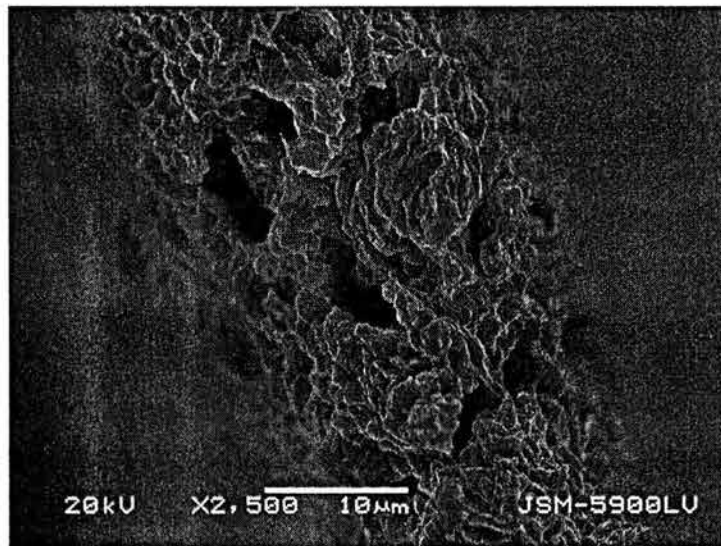


Figura 4.48. Fractografía de la muestra en la Región II de la aleación Zinag-1. La formación de los contornos irregulares de fractura son típicos de los materiales superplásticos [126-127]. De igual forma es importante observar la formación de pequeños hoyuelos alrededor de las grandes cavidades intergranulares inducidas por la gran

ductilidad del material. De acuerdo a la composición y al análisis topográfico es evidente que no existe la formación de la fase  $\epsilon$ , en ninguna de las fronteras del grano .

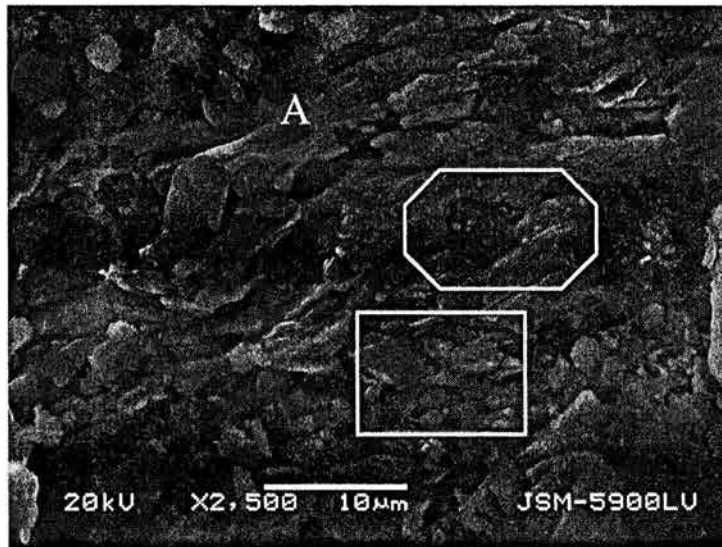


Figura 4.49. Fractografía de la muestra en la Región II de la aleación Zinag-2. Tipo de fractura: (A) Muestra un mecanismo de exfoliación, mientras que en la zona rectangular se distingue una porción importante de microgrietas intergranulares. Por otra parte en el octágono se puede observar el origen de la formación de pequeñas inclusiones de la fase ( $\text{AgZn}_3$ ). El conjunto de la fractura consiste en un arreglo de mecanismos regulares por la alta deformación superplástica y la rapidez con que los esfuerzos actúan precipitadamente.

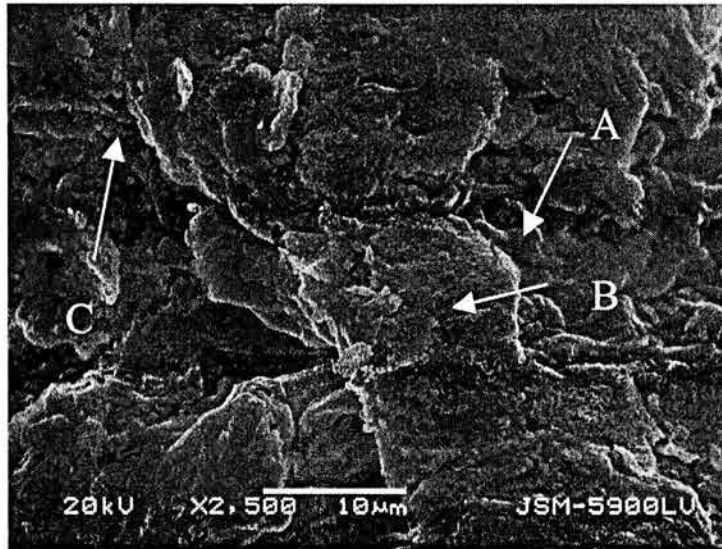


Figura 4.50. Fractografía de la muestra en la Región II de la aleación Zinag-3. El tipo de fractura representa hoyuelos intergranulares (A), por otra parte es notoria la evidencia de clivaje (B), en la sección (C) se muestra la combinación del inicio de la propagación de la ruptura intergranular formando una fractura de exfoliación intragranular.

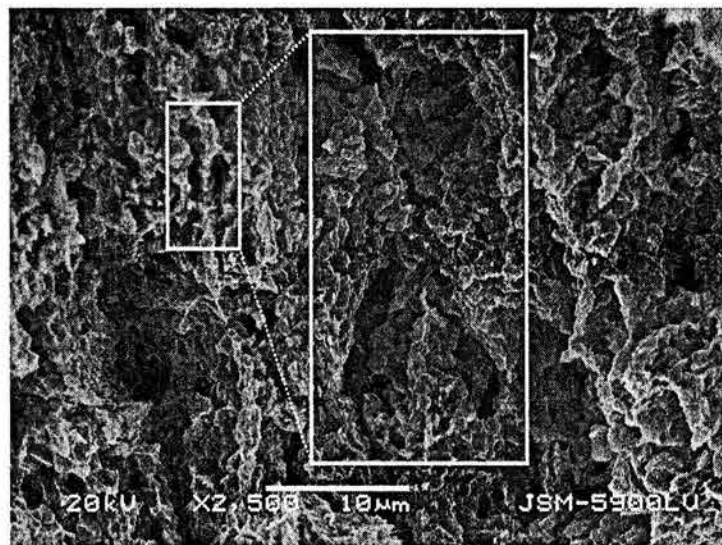


Figura 4.51. Fractografía de la muestra en la Región II de la aleación Zinag-4. Se distingue el mecanismo de la fractura en función de la evolución intergranular que determina la ductilidad del material a deformarse, de igual forma la densidad de micro – hoyuelos y

macro-hoyuelos definen el comportamiento a la fractura presentando una clásica formación superplástica a la fractura.

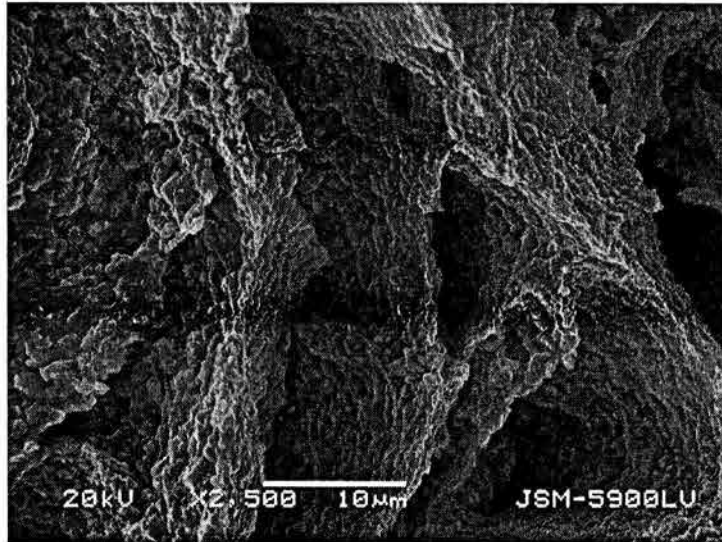


Figura 4.52. Fractografía de la muestra Zinag-1, que corresponde a la Región III. El tipo de fractura es del tipo dúctil, y es importante resaltar que el mecanismo de deformación está determinado por la separación localizada en un límite de grano, que da como resultado la formación de pequeños micro-hoyuelos. Este mecanismo permite que exista la formación y crecimiento de cavidades en función de la rapidez de deformación.

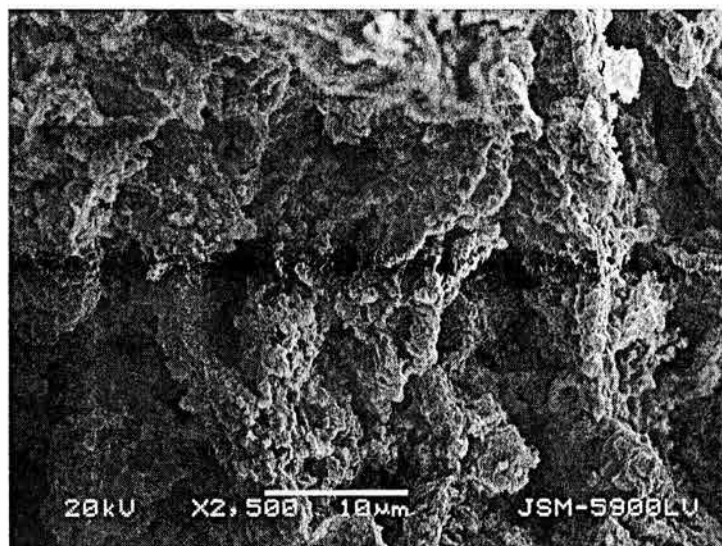


Figura 4.53. Fractografía de la muestra Zinag-2, que corresponde a la Región III. Se presenta una dispersión de hoyuelos. Sin embargo, la superficie total se distingue por tener diferentes niveles de repeticiones transgranulares que son causadas por el mecanismo de exfoliación y cuasi-exfoliación.

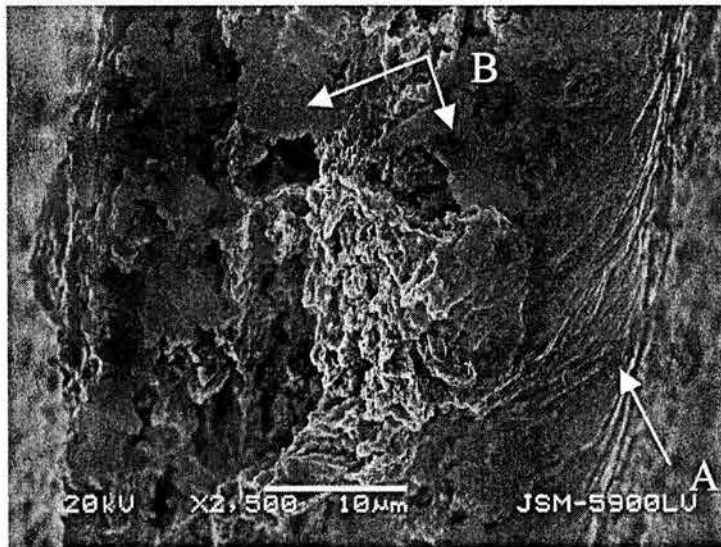


Figura 4.54. Fractografía de la muestra Zinag-3, que corresponde a la Región III. El conjunto de la fractura revela la formación de hoyuelos con elongación transversal. El mecanismo de la elongación es del tipo exfoliación. En la sección “A” se observan estrías de deformación orientadas a la región de fractura granular. B. Además de la contaminación de la muestra por transporte.

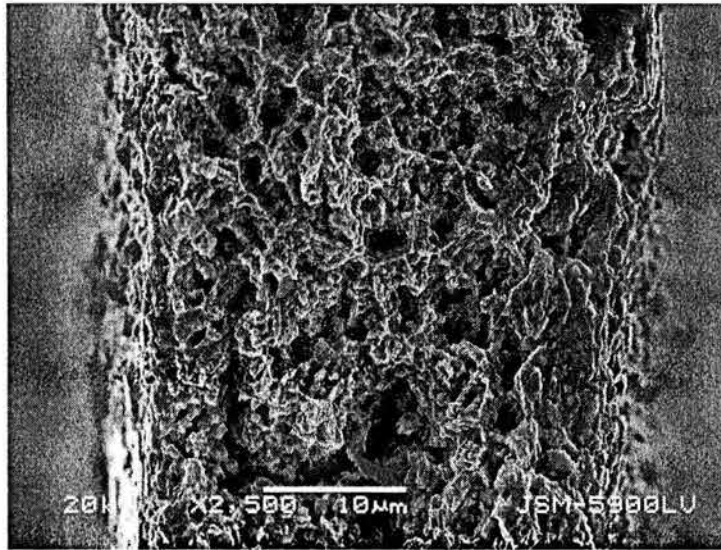


Figura 4.55. Fractografía de la muestra Zinag-4, que corresponde a la Región III. Fractura del tipo intergranular con una gran densidad de hoyuelos con una combinación de cuasi-exfoliación. La deformación de las porosidades son producto de la ruptura intergranular debido al esfuerzo plástico y a la separación localizada entre las fronteras de grano.



#### *4.6. Análisis del comportamiento de las aleaciones Zinag en un medio corrosivo NaCl.*

El comportamiento electroquímico de corrosión de las aleaciones Zinag se analizan por el método de la extrapolación de Tafel descrito en la sección 3.14.2. Los resultados se presentan en la figura 4.56.

Las mediciones de polarización potenciodinámicas relacionan el comportamiento de las cuatro aleaciones en estudio. Sin embargo, al exponer las aleaciones a la atmósfera existe una formación inherente de una capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  transparente y aislante que protege a las aleaciones de los mecanismos de la corrosión atmosférica, esto de acuerdo a lo descrito por M. Flores [129]. El efecto de la plata en cada composición de las aleaciones Zinag contribuye a esta protección manteniendo a la aleación con una apariencia grisácea constante en función del tiempo semejante a la del aluminio. En contraste este efecto no ocurre en aleaciones comerciales Zn-Al-Cu debido a que su color es plomizo al transcurrir el tiempo.

Por otra parte, al introducir las muestras al electrolito, la capa protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiende a perder sus propiedades iniciando picaduras, esto se efecto se relaciona de acuerdo al contenido de plata para cada ensayo. Este efecto se analiza con más detalle en el apartado 3.6.3. en el cual se estudia el comportamiento microestructural así como la función de la picadura en las aleaciones al perforarse. El comportamiento de la capa protectora funciona básicamente como en el principio permeable, donde inicia la corrosión de estas aleaciones en este medio corrosivo, esto debido a la habilidad del zinc para resistir a las soluciones salina. En este punto y de acuerdo a lo experimentado, no existe un alto mecanismo de corrosión en condiciones de inmersión sin polarización, como sucede en la práctica, pero en este caso dadas las condiciones experimentales el material se fuerza a sufrir una corrosión.

La función del contenido de la plata en el ensayo de corrosión, determina que a mayor contenido de este tercer elemento su comportamiento varia en comparación a la aleación base Zn-Al. La tendencia a la corrosión tiene un comportamiento menos noble como se observa en la figura 4.55. De esta forma se una fuerte activación puede distinguir que todas las muestras inician la parte catódica (-1630mV) con u oxidación. Pasado un tiempo corto todas las aleaciones se pasiva en su superficie y se inicia la reducción de corriente conforme se hace más anódico el potencial.



La corriente de la parte anódica es mayor para las aleaciones con mayor contenido de plata excepto para la aleación Zinag-2 que presenta menor corriente anódica de todas incluyendo también a la aleación Zinag-1. El potencial de corrosión de las aleaciones Zinag1 y 2 (-1080mV) es más noble que en las aleaciones Zinag 3 y 4 y es más cercano al potencial de reposo  $E_{rep}$  lo cual indica que hubo menos cambios superficiales durante la polarización anódica.

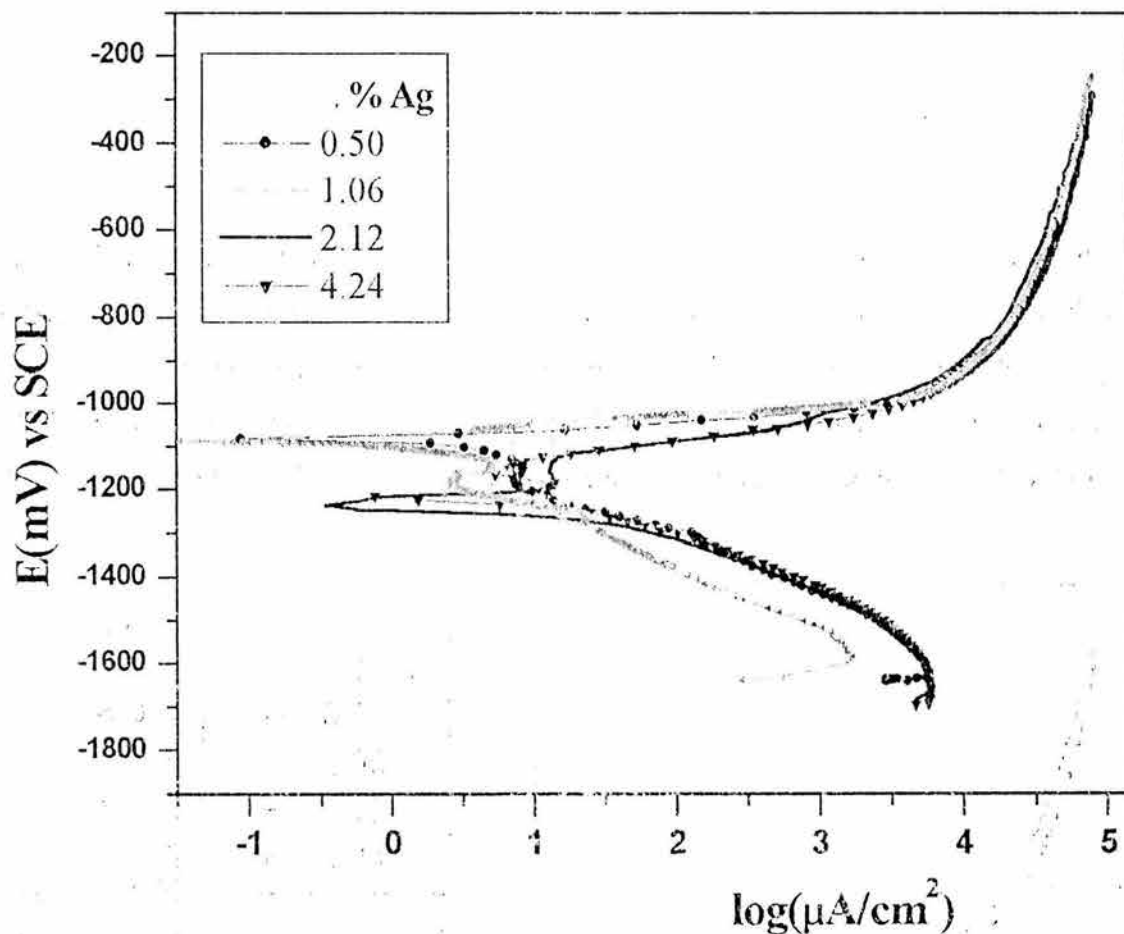


Figura 4.56 Curva de Tafel, para las aleaciones Zinag.

En la región catódica de las aleaciones (de  $E_{cor}$  hacia potenciales menos negativos) se observa que las muestras Zinag 1 y 2 tienen un comportamiento similar y alrededor de  $3.16 \mu A$  de corriente de corrosión y por otra parte las aleaciones Zinag 3 y 4 tienen los siguientes valores  $40$  y  $60 \mu A$  de corriente lo cual hace suponer que las muestras de menor cantidad de plata se corroen menos.

En la figura 4.57 se presentan la evolución temporal de libre potencial de corrosión de cada aleación en estudio, de esta forma se aprecia que el inicio del potencial se encuentra en el intervalo de  $-995$  a  $-1005$  mV, a término de aproximadamente 60 minutos. Las aleaciones que mantienen más nobles son las aleaciones Zinag 1 y 2, en contraste los potenciales de las aleaciones Zinag 3 y 4 decrecen hasta alcanzar un valor de pasivación cercano a los  $-1015$  mV, para todos los casos la pasivación de las aleaciones no alcanza y regresa al valor de potencial de inicio.

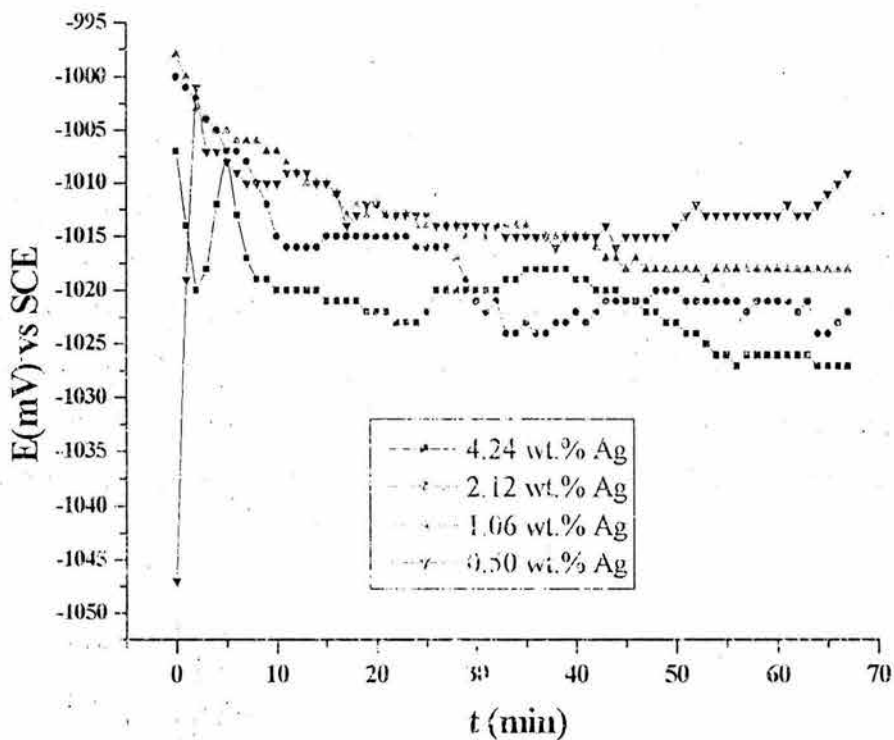


Figura 4.57. Cambio de potencial de corrosión de las aleaciones Zinag

Para calcular la relación entre la velocidad de corrosión de las aleaciones es importante analizar la tabla 4.3 donde se presentan los principales parámetros obtenidos de la cinética electroquímica, es decir, la velocidad de corrosión es mayor en la aleación Zing-4 con mayor contenido de plata y este comportamiento va en disminución principalmente por la menor adición de la plata.

Esta velocidad de corrosión en la aleación Zinag-2 se estabiliza y esto por el efecto de la polarización de dicho material, por lo cual a esta composición el material tiene una

resistencia importante en cuanto a las otras tres aleaciones en estudio, por lo cual es notable tomar en cuenta este valor para futuras aplicaciones del material al ser utilizado como un material estructural en medios corrosivos. En consecuencia, la aleación Zinag-2 puede calificarse como una aleación con buena resistencia a la corrosión, si esta se compara con aleaciones Zn-Al-Cu, tomando en consideración que el valor investigado para una concentración de NaCl a 3% es de 0.15 y 0.30 mm/año[128 ].

	Zinag-1	Zinag-2	Zinag-3	Zinag-4	Densidad	Peso Atómico	n	Peso Eq.
Zn	77,43	77,04	76,17	74,54	7,14	65,37	2	32,85
Al	27,04	21,93	21,68	21,21	2,7	26,9815	3	8,9938
Ag	0,5	1	2,14	4,24	10,5	107,87	1	107,87
$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	1,00E-04	1,00E-05	3,16E-05	7,89E-03				
Densidad Teórica (gr/cm <sup>3</sup> )	6,197766	6,248598	6,311082	6,340026				
Peso equivalente (PE)	13,943289	14,0189387	14,1528131	15,6907573				
N= Eq/mol	0,34536587	0,35624003	0,37044733	0,41652891				
Vel. Corrosión mm/año	0,62582081	0,21287893	2,28075905	138,116448				

*Tabla 4.3. Resultados del análisis de la curva de Tafel.*

### 3.6.2. Caracterización microestructural por las técnicas de SEM y AFM de las aleaciones Zinag.

Las microestructuras de la figura 4.58, presentan el comportamiento a la corrosión de las cuatro composiciones y naturalmente la formación de la picadura entre las dendritas y la matriz, recordando que el estado de las aleaciones fue del tipo dendrítico (estructura típica de fundición). Por lo cual, dado el efecto corrosivo interdendrítico es notorio que en las aleaciones Zinag 1, 3 y 4 existe mayor aumento entre la propagación de la picadura

inducido por el propio ensayo. Sin embargo, con esta evaluación microestructural se comprueba que la tasa de corrosión disminuye aparentemente en estas aleaciones mencionadas, mientras que en la aleación Zinag-2 muestra una menor cantidad de picadura interdendrítica

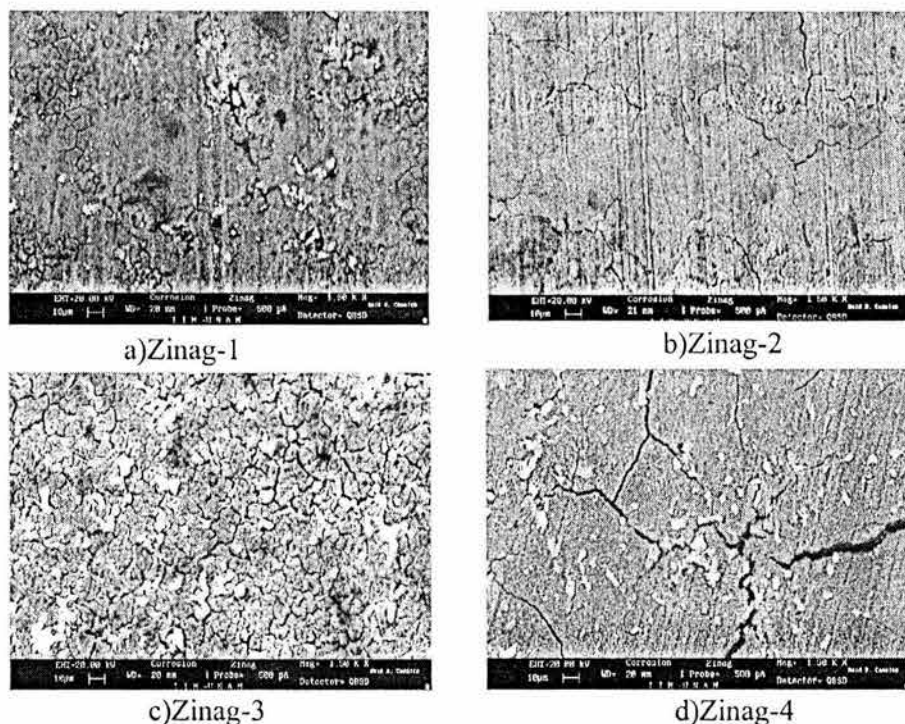


Figura 4.58. Microestructuras de las aleaciones Zinag, después del ensayo de corrosión.

De acuerdo al comportamiento microestructural de las aleaciones es importante determinar el tipo de textura que presenta las aleaciones en estudio, con el fin de comprobar la posible evolución y comportamiento de la picadura, por medio de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica.

En las figuras 4.59, 60, 61 y 62, (a, b, c y d) respectivamente, se muestran las imágenes de los potenciales atómicos por el método de Tapin, en el cual se presenta:

- a) La imagen de fase,
- b) Topografía,
- c) Topografía en tercera dimensión y
- d) Perfilometría.

Para cada aleación se analiza el comportamiento a la picadura después de haber concluido el ensayo de corrosión, dada estas condiciones es importante definir que para cada caso se tomaron análisis en sitios en los cuales tenía mayor representatividad a la picadura y que pudiera definir el comportamiento. De esta manera se definen rangos de medición menores de  $5 \mu$  .

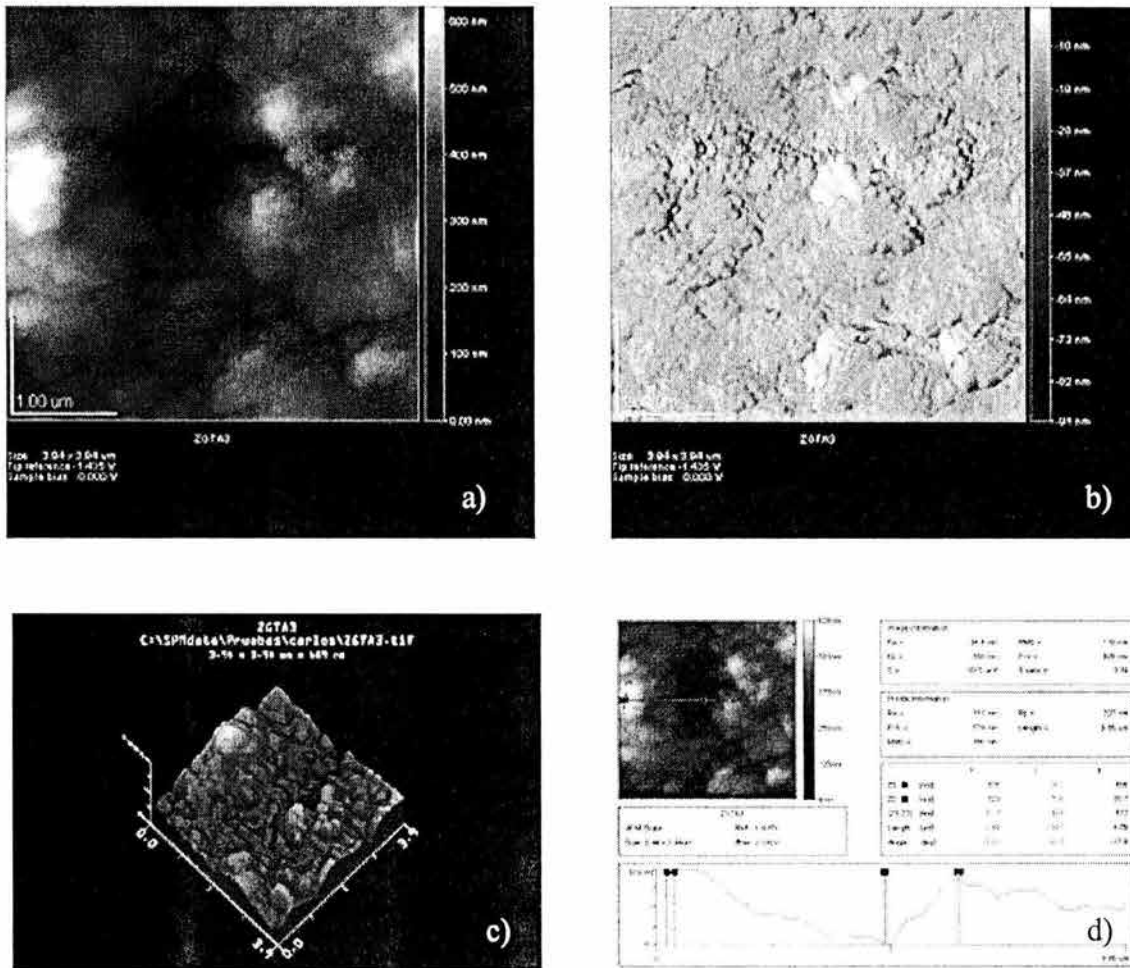


Figura 4.59. a) Análisis de fase b) análisis de topografía c) análisis en 3D de la topografía y d) perfilometría de la aleación Zinag-1 después de la corrosión.

En la figura 4.59a. Se muestra el comportamiento de la picadura en el análisis de fase en este caso la región de la picadura intragranular que, de acuerdo a la escala de la profundidad de la picadura se aproxima a 600nm, por lo cual esto es más visible en la figura 4.59c que representa la figura en tres dimensiones en la cual se distinguen los relieves producidos por el efecto de la corrosión.

De igual forma la topografía que se tiene en la figura 4.59b, representa una formación de la región donde se encuentra solamente una estructura en la cual el fenómeno de la corrosión tuvo lugar en pequeñas zonas puntuales, esto se distingue a la escala lateral el nivel de colores que muestra la propia imagen. Esto arroja como resultado que la picadura que se presentó en esta composición es suave pero ligeramente agresiva en la superficie de la muestra.

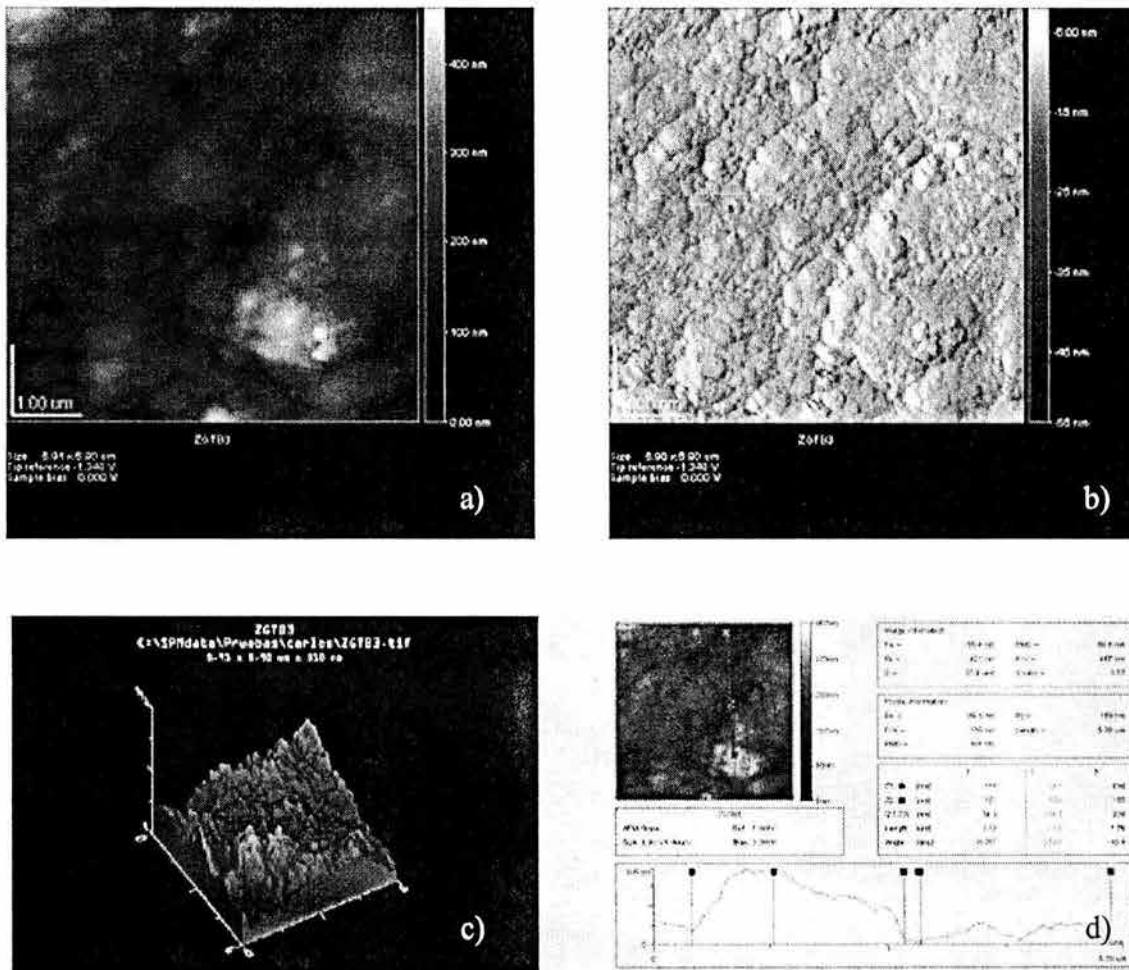


Figura 4.60. a) Análisis de fase b) análisis de topografía c) análisis en 3D de la topografía y d) perfilometría de la aleación Zinag-2 después de la corrosión.



La figura 4.60. muestra el comportamiento de la aleación Zinag-2. Al comparar el comportamiento de la picadura en la serie de análisis donde cabe destacar que el fenómeno electroquímico producido es de menor cantidad, tomando en consideración la escala que se muestra en cada análisis. Por otro lado, en la topografía en tres dimensiones (fig. 4.60c), los relieves mostrados presentan elevaciones más pronunciadas. En este caso los relieves son consecuencia principalmente por el daño causado por las paredes de la picadura y no depende de la profundidad del daño electroquímico. El análisis de la perfilometría (fig. 4.60d) confirma la suposición anterior debido a que se muestra que el relieve es superficial. Por otra parte en el comportamiento de la superficie de la muestra (fig. 4.60b), se observa una corrosión suave sin agresión en picaduras visibles.

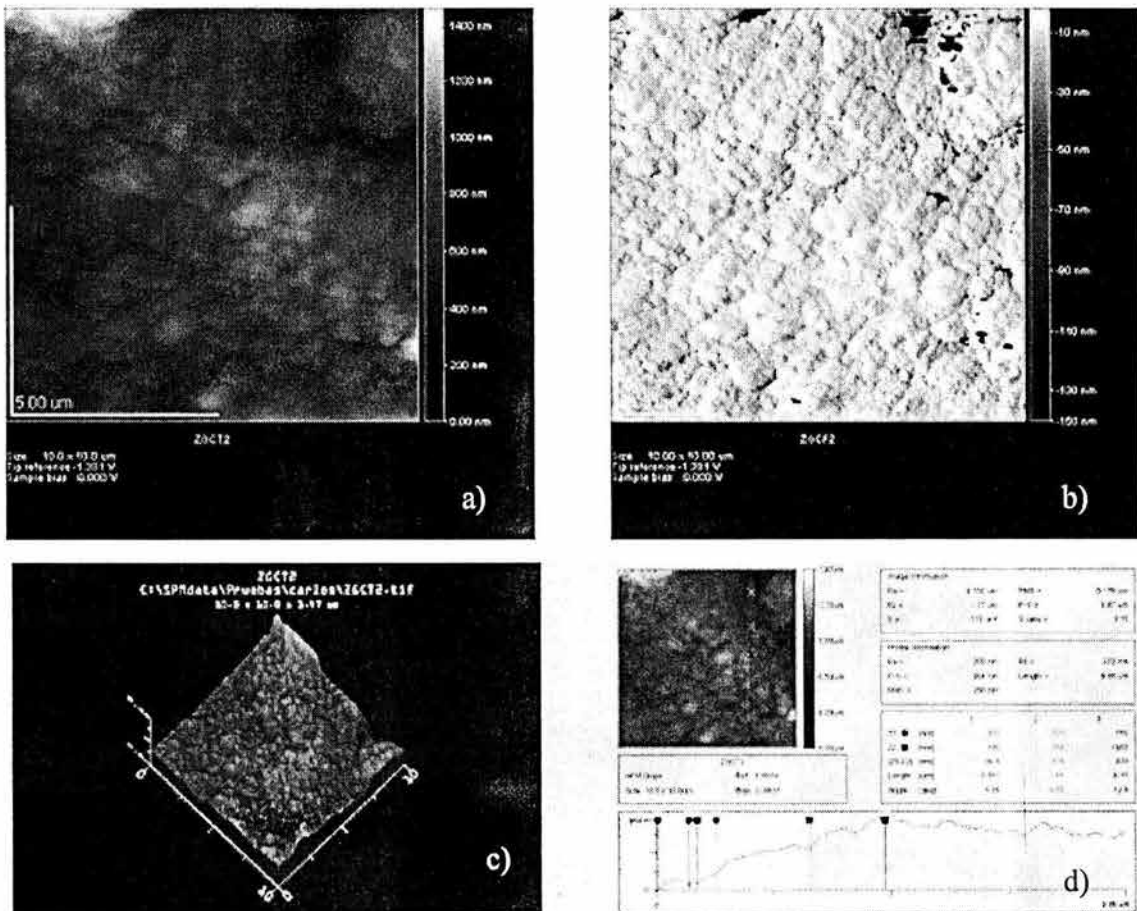
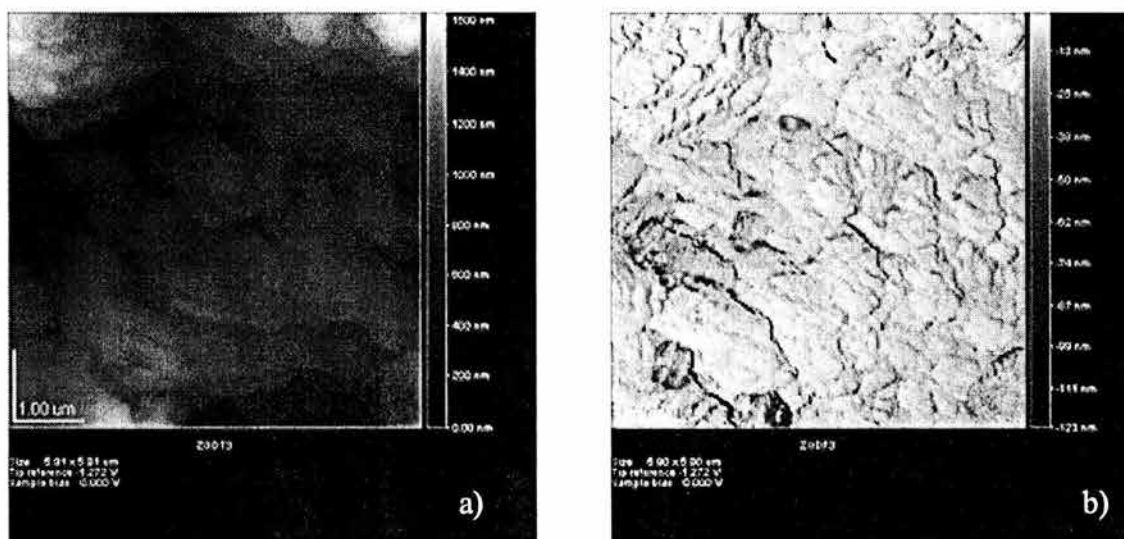


Figura 4.61. a) Análisis de fase b) análisis de topografía c) análisis en 3D de la topografía y d) perfilometría de la aleación Zinag-3 después de la corrosión.



La figura 4.61. muestra el análisis de la aleación Zinag-3, está presenta una picadura de profundidad en el extremo superior derecho del análisis de topografía (fig. 4.61b). La imagen muestra que el área total analizada no corresponde a una picadura agresiva como se esperaría (fig.4.58c), esto muestra que la corrosión potenciodinámica aplicada a esta composición solamente se presenta en el interior de la fractura intergranular, de tal forma se tiene que a razón del área analizada se determina que: La fase de cada grano de la composición es resistente al ataque agresivo. Sin embargo, la imagen de fase muestra que el arreglo estructural ayuda a definir el comportamiento del grano fino formado por la adición del tercer elemento. De igual manera es interesante determinar que en el análisis de perfilometría (fig. 4.61d), no existe una variación importante en función de la profundidad de picadura en el interior del grano, ya que como se discutió con anterioridad el material tiene su evolución a la corrosión de forma intergranular inducido principalmente por la estructura y en función de la capa pasivante que se encuentra a esta composición.



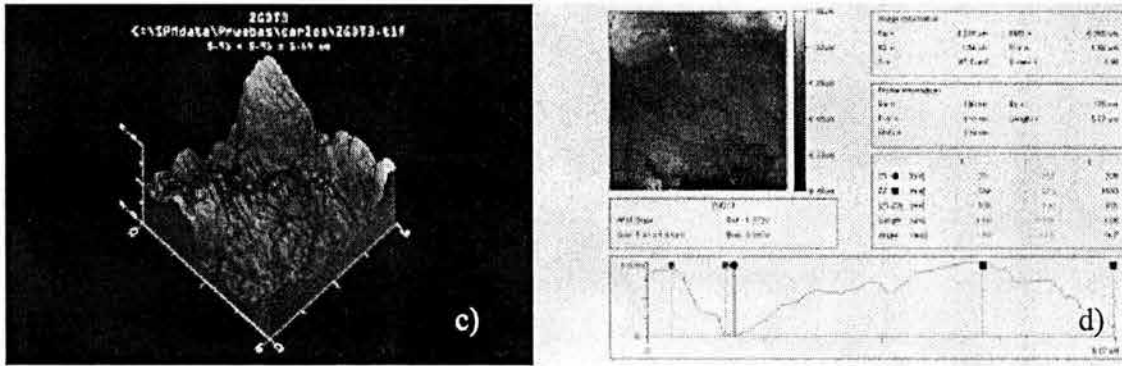


Figura 4.62. a) Análisis de fase b) análisis de topografía c) análisis en 3D de la topografía y d) perfilometría de la aleación Zinag-4 después de la corrosión.

En la figura 4.62 se muestran los diferentes análisis para la muestra Zinag-4. En la figura 4.62b se presenta una topografía transgranular en la superficie inducida por el efecto corrosivo al que estuvo sometido, este comportamiento establece que esta diseñada esta aleación no asegura ninguna confiabilidad para desarrollar un buen desempeño en medios altamente corrosivos. De igual forma al analizar el comportamiento de la imagen de fase (fig. 4.62a), se observa que la profundidad de picadura (1400nm) es pronunciada en comparación a las tres aleaciones anteriores. Otro punto relevante en cuanto al análisis descriptivo del comportamiento de la aleación es que la función de la composición varía en función de la perfilometría por lo que existe una variación entre los granos lo cual, para la continua acción de la corrosión este tendrá espacio por donde se pueda activar el mecanismo de la corrosión entre este espaciamiento transgranular. Este fenómeno es fácil de distinguir por medio de la imagen en tercera dimensión (fig. 4.62c) en la cual se describe una topografía pronunciada y con una diversidad de alturas dependientes de el movimiento transgranular por donde inicia la corrosión asistida por este mecanismo. Para este caso la debilidad del material al estar sometido las aleaciones variando su composición, se detalla que al aumentar el contenido de la plata la formación de la fase ( $\epsilon$ ), disminuye la formación de la capa pasivadora y que ayuda a que se mantenga el material estable y este resista a los efectos corrosivos del medio al que esté sometido.

### 4.6.3. Análisis de superficie de las aleaciones Zinag

Relacionando los resultados de las técnicas de XPS y Auger, se obtiene la siguiente conclusión de acuerdo al comportamiento de las aleaciones antes y después del ensayo de corrosión (polarización).

Al efectuar el ensayo de corrosión se observa que la capa externa de las aleaciones está formada principalmente por óxido de aluminio en un 70%, y el resto es de óxido de zinc. En esta capa pasiva no es fácil distinguir la presencia de la plata por lo menos en las primeras capas anódicas ( $20 \text{ \AA}$ ). De acuerdo a los resultados Auger, y del estudio realizado por la técnica de XPS (que puede producir fotoelectrones de aproximadamente  $40 \text{ \AA}$  de profundidad) el contenido del tercer elemento es detectable en todas las composiciones a profundidades de erosión estimado alrededor de  $1500 \text{ \AA}$ .

Este comportamiento está relacionado en función de la plata, por lo que se encuentra en solución sólida, este efecto produce que la plata no este identificada por lo que queda oculta por el óxido de la capa superior. Sin embargo, en los productos identificados después de la corrosión se observan con mayor detalle el comportamiento en el porcentaje de cada componente para cada aleación (tabla 4.4). Se muestra el efecto de la composición con relación a los espectros de XPS, es decir, para cada caso en particular es importante diferenciar los porcentajes de los productos considerando a cada elemento por separado y las tres diferentes variables en la superficie (XPS, óxidos y corroído). De esta manera se determina la concentración de contenido de aluminio como el primer producto de la polarización, la proporción en peso considera a este componente como el elemento con mayor resistencia a consecuencia de estar en porcentaje mayores identificados, en contraposición se tiene que el zinc se encuentra en concentraciones del 30% de pérdida de material, producto de que el material se sacrifica disolviendo al medio.

El contenido de la plata se mantiene en las capas de erosión en los diferentes niveles, tomando en consideración que los niveles en los que se determinó, afecta notablemente en nivel localizado el material. Por lo tanto este efecto no tuvo consecuencias directas con relación a los productos de la corrosión.

<b>Zinc</b>				
	Zinag-1	Zinag-2	Zinag-3	Zinag-4
Puro	59,04	57,45	58,58	58
XPS	32,3	29,7	12,5	18,7
Óxido	8	5,4	3,4	5,5
Corroído	6	7,4	3,2	9,7
<b>Aluminio</b>				
	Zinag-1	Zinag-2	Zinag-3	Zinag-4
Puro	40,72	39,62	40,4	40
XPS	63,1	66,2	84,5	80
Óxido	15,5	12	23	23,4
Corroído	1,2	23	18,3	18,3
<b>Plata</b>				
	Zinag-1	Zinag-2	Zinag-3	Zinag-4
Puro	0,23	0,45	1	2
XPS	.3	0.6	1.34	4,1
Óxido	1,1	0,7	0,8	0,4
Corroído	0,2	0,3	0,9	0,4

*Tabla 4.4. Composición obtenida por la técnica de XPS para las aleaciones Zinag, después del ensayo de corrosión(%peso).*

En la figura 4.63, se representan las curvas obtenidas mediante erosión iónica. Comparando los datos de la gráfica se puede observar que el material corroído muestra un cambio notable al incrementar la concentración de la plata. Cuando se tiene un contenido de 0.5 peso, el residuo de la corrosión se compone principalmente de óxido de aluminio, con una pérdida por desprendimiento de la aleación, mientras que los residuos del material no son detectados debido a que fueron depositados en la solución salina del ensayo de corrosión. A medida de la concentración de la plata. Por otra parte la mayoritaria capa de óxido de aluminio decrece, considerando que la proporción en contenido de peso de la concentración

de la plata está entre 1.0 y 2 por ciento en peso, debido a que con este parámetro el contenido de esta capa puede ser óptima.

De igual forma al analizar la formación de la concentración de Zn/Al se tiene que las aleaciones con mayor contenido del tercer aleante en el eutectoide Zn-Al, modifica la concentración en las primeras capas de la pasivación. Es decir, la concentración del óxido de aluminio se reduce gradualmente de forma que esta capa protectora del material disminuye, aumentando proporcionalmente la concentración Zn/Al. Este fenómeno es atribuido a la fase formadora de  $(AgZn_3)$ , que rompe la pasivación.

Finalmente en los productos de la corrosión de la concentración Zn/O aumenta notablemente a través de los depósitos en la superficie inducidos a la precipitación de compuestos de zinc disueltos en la superficie de la muestra.

Si se relacionan los resultados de la curva de Tafel y lo analizado con las técnicas de superficie, se distingue que una vez que se inicia la polarización anódica se inicia la corrosión y así comienza la deszincificación de las aleaciones. Este efecto depende directamente de la capa de protección de óxido de aluminio y de acuerdo al contenido de plata que afecte al comportamiento de la corrosión y al mecanismo presente que este efectúe, es decir, que la reacción más resistente a la corrosión está determinada por las capas pasivantes y por el tamaño de grano de la estructura. En este efecto estriba la importancia de la plata en las aleaciones Zinag 1, 2, 3 y 4.

Considerando la figura 4.63. que presenta las variaciones que se encontraron en los espectros de AES, para las cuatro modificaciones en el contenido de plata en el eutectoide Zn-Al. Se tiene que las curvas son el resultado de las intensidades relativas pico a pico en los espectros AES de las fases Al/O, Zn/O y Zn/Al.

Para este caso es importante determinar cual aleación tiene el mejor comportamiento determinado por las capas que ayudan a que el material confirme sus propiedades, con lo anteriormente discutido se demuestra que la aleación Zinag-2 es la que tiene la mejor capa formadora resistente a los corrosión(Al/O).

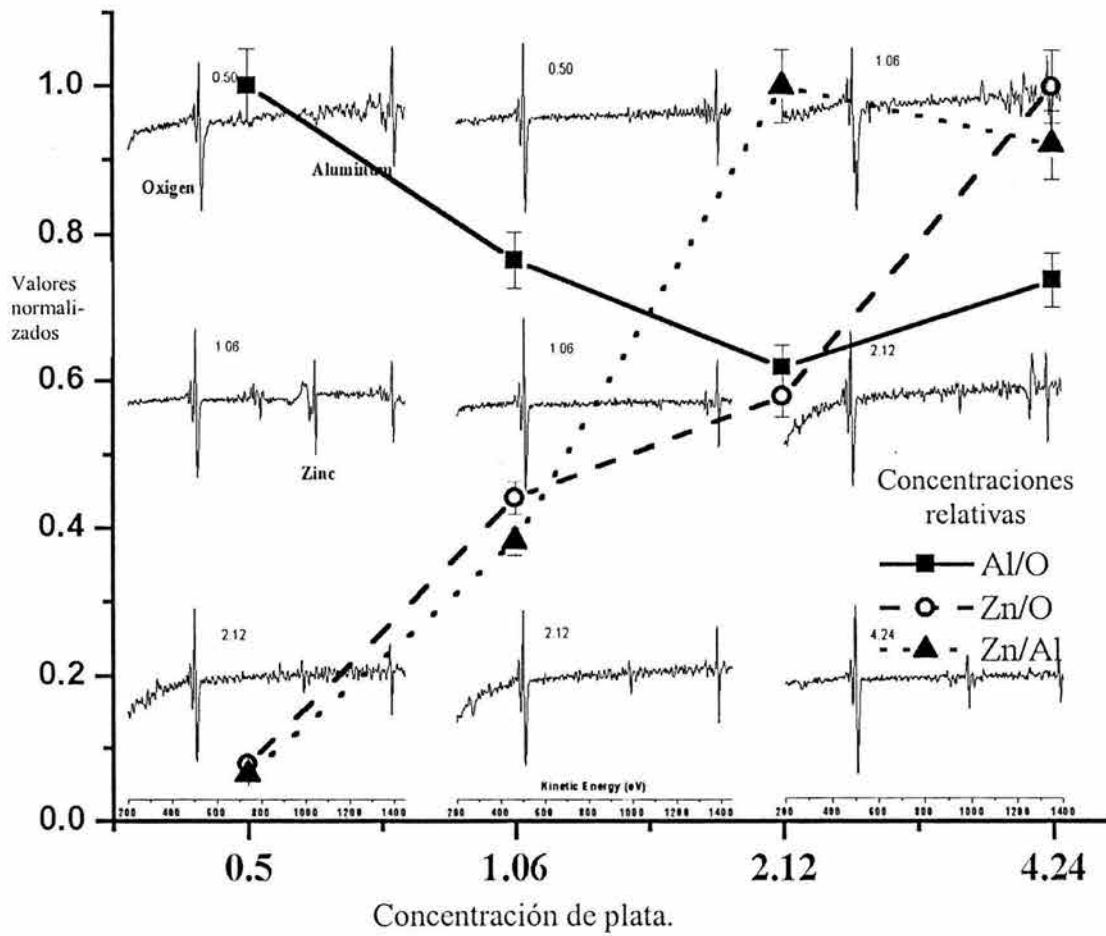


Figura 4.63. Variaciones encontrados de los espectros de AES.

## *CAPÍTULO V*

### *Aplicaciones*

#### **5.1 Conformado superplástico (CSP), con presión de gas**

Tomando como criterio el análisis de las cuatro composiciones de las aleaciones denominadas Zinag, el comportamiento de las aleaciones ante la deformación a la tensión a temperatura de 230°C definió que la aleación con óptimas condiciones al comportamiento superplástico era la aleación Zinag-2. Además los resultados de corrosión también garantizan a la aleación Zinag-2 como la aleación que mantendrá mejor su comportamiento ante ambientes corrosivos.

De tal forma se realizó a esta aleación experimentación de conformado superplástico con la finalidad de comprobar la eficiencia del proceso con la aleación óptima.

Los resultados obtenidos están determinados por la temperatura de ensayo efectuado en el conformado superplástico y la presión suministrada al equipo confinado, de esta forma se tiene que la deformación máxima alcanzada fue del 300% a una temperatura de 230°C. El tiempo resultante del ensayo a la máxima deformación fue de 80 segundos con una presión de 35 MPa y un espesor de lámina de 1.0mm.

En la figura 5.1. se muestra el comportamiento de la aleación en función de las diferentes etapas del conformado superplástico, por lo que es importante analizar que en la secuencia del conformado existen defectos en el conformado, este efecto es producido aparentemente por el adelgazamiento del material el cual falla drásticamente, este comportamiento también es originado por el proceso de la laminación. Otro problema aparentemente obvio, sucede comúnmente en la experimentación causado por la fisura del material en la unión del sellado entre la lámina y el acoplamiento de la tapa de inyección de la presión de gas, es por ello que se observa en la figura 5.1b y e, dicho comportamiento de ruptura. El procedimiento para evitar esta falla depende de un sellado, colocando en ambos extremos de la lámina un empaque de teflón laminar, el cual evita el contacto de metal con metal evitando degollar la lámina que está en experimentación.



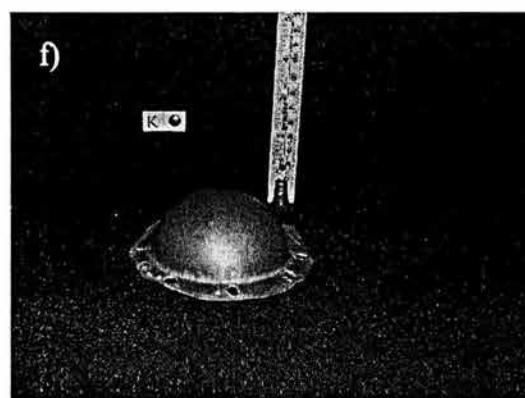
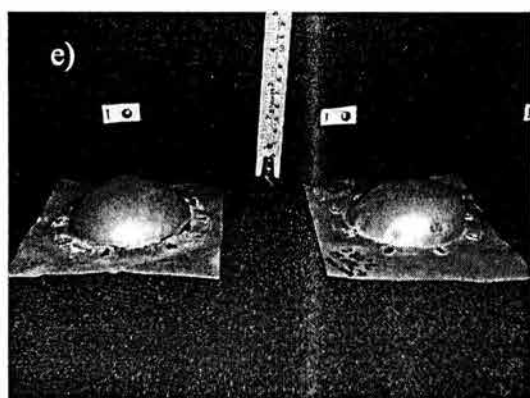
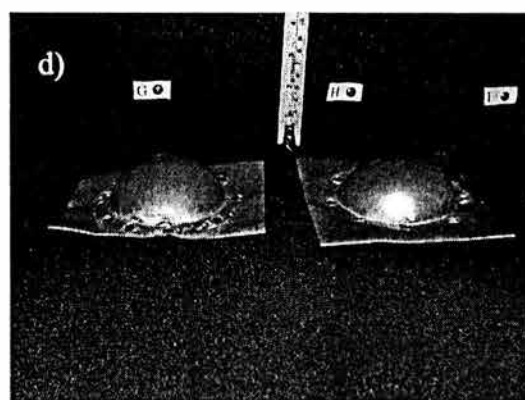
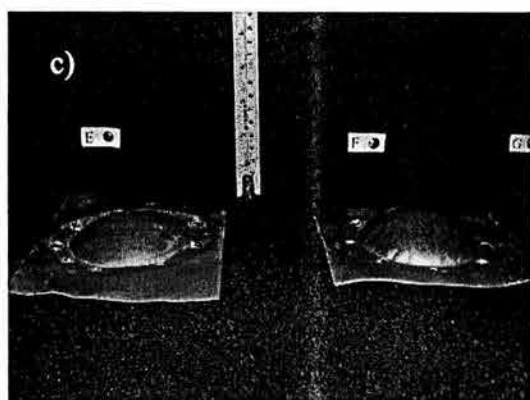
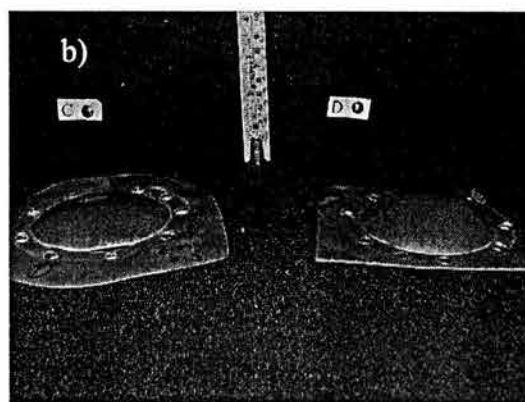
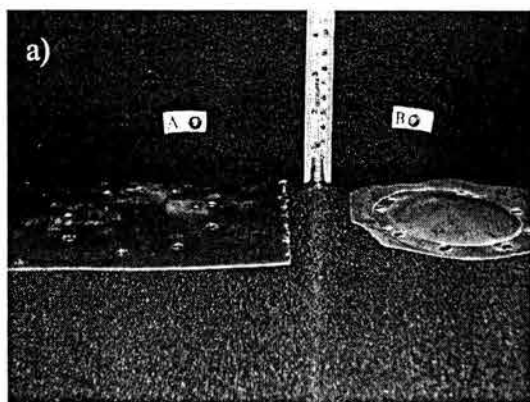
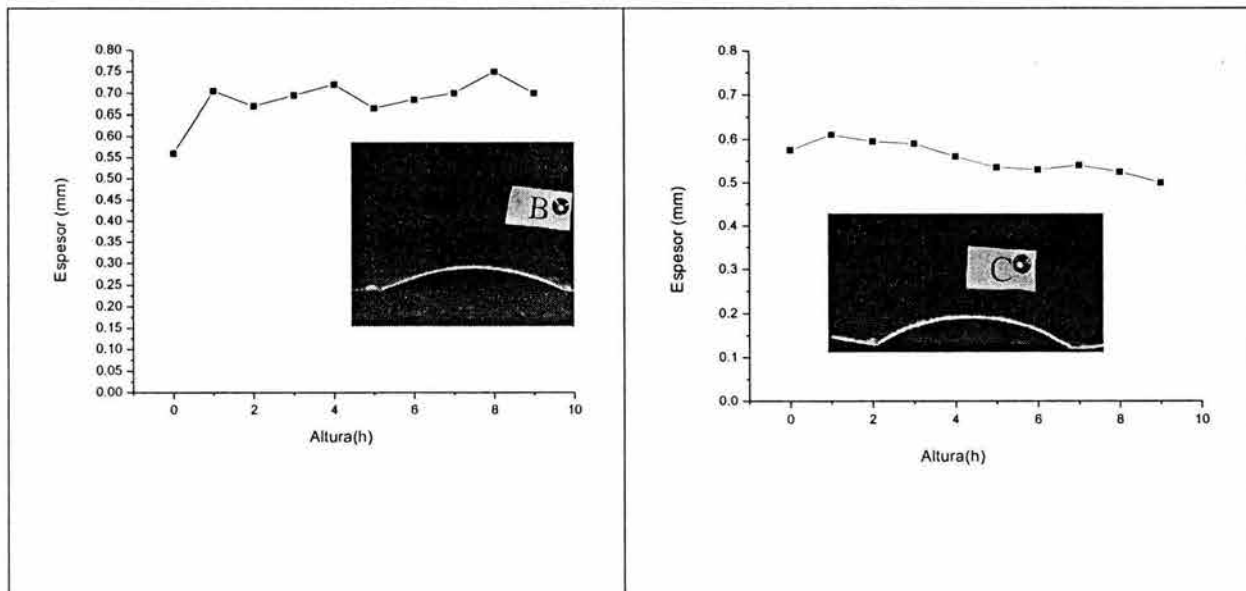


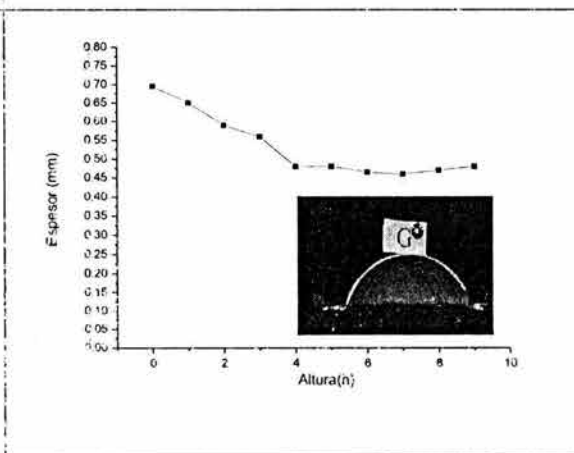
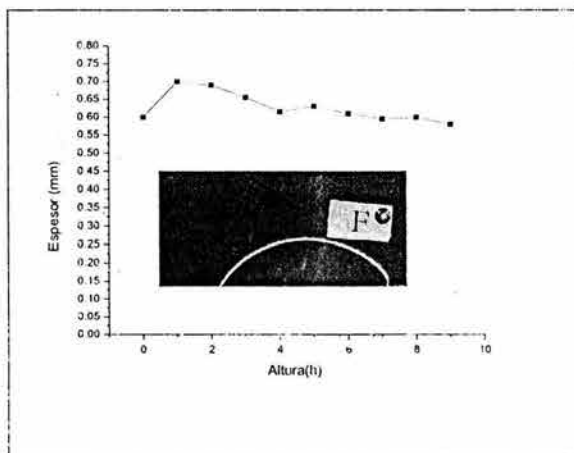
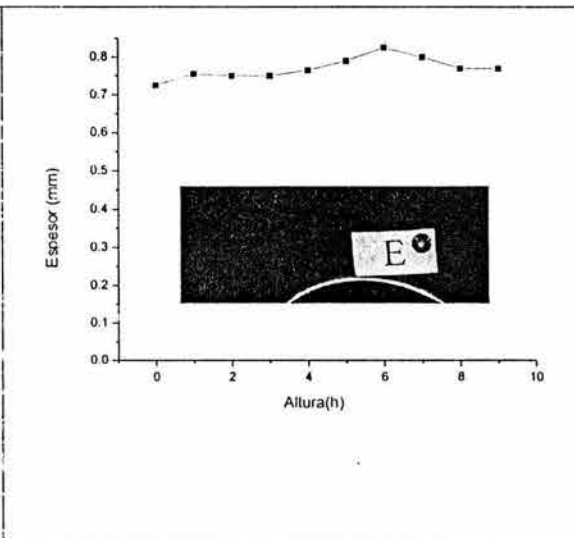
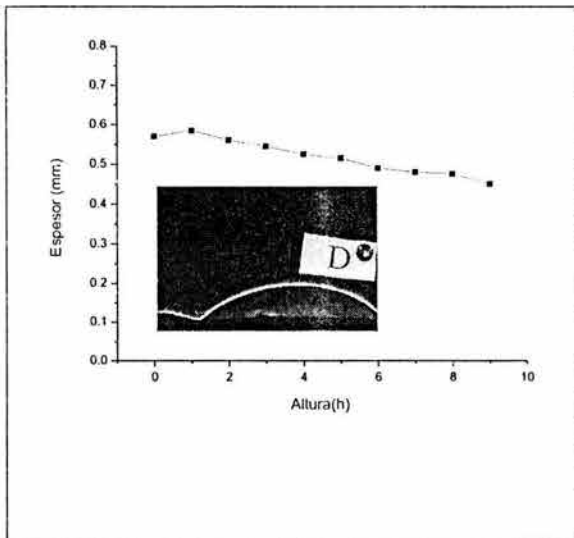
Figura 5.1 Evolución del conformado superplástico de la aleación Zinag-2.

## 5.2 Análisis del adelgazamiento del material en el (CSP).

El comportamiento del CSP, es determinante en las aplicaciones industriales del material debido a que con esto se puede tener una relación de cómo el material se puede extrapolar a grandes escalas, es por ello que se efectúa para cada paso de deformación mediciones por cada centímetro el valor del adelgazamiento del material. El objetivo es determinar si existe alguna linealidad óptima en cada paso de deformación de acuerdo al CSP, si el comportamiento no se mantiene constante en alguno de los pasos del conformado entonces no se continua el conformado, este criterio es del tipo ingenieril ya que si existe una gran variedad de niveles de adelgazamiento entonces por razones lógicas el material fallará.

En la figura 5.2 se presentan las gráficas que relacionan dicho comportamiento de linealidad en todos los casos del CSP.





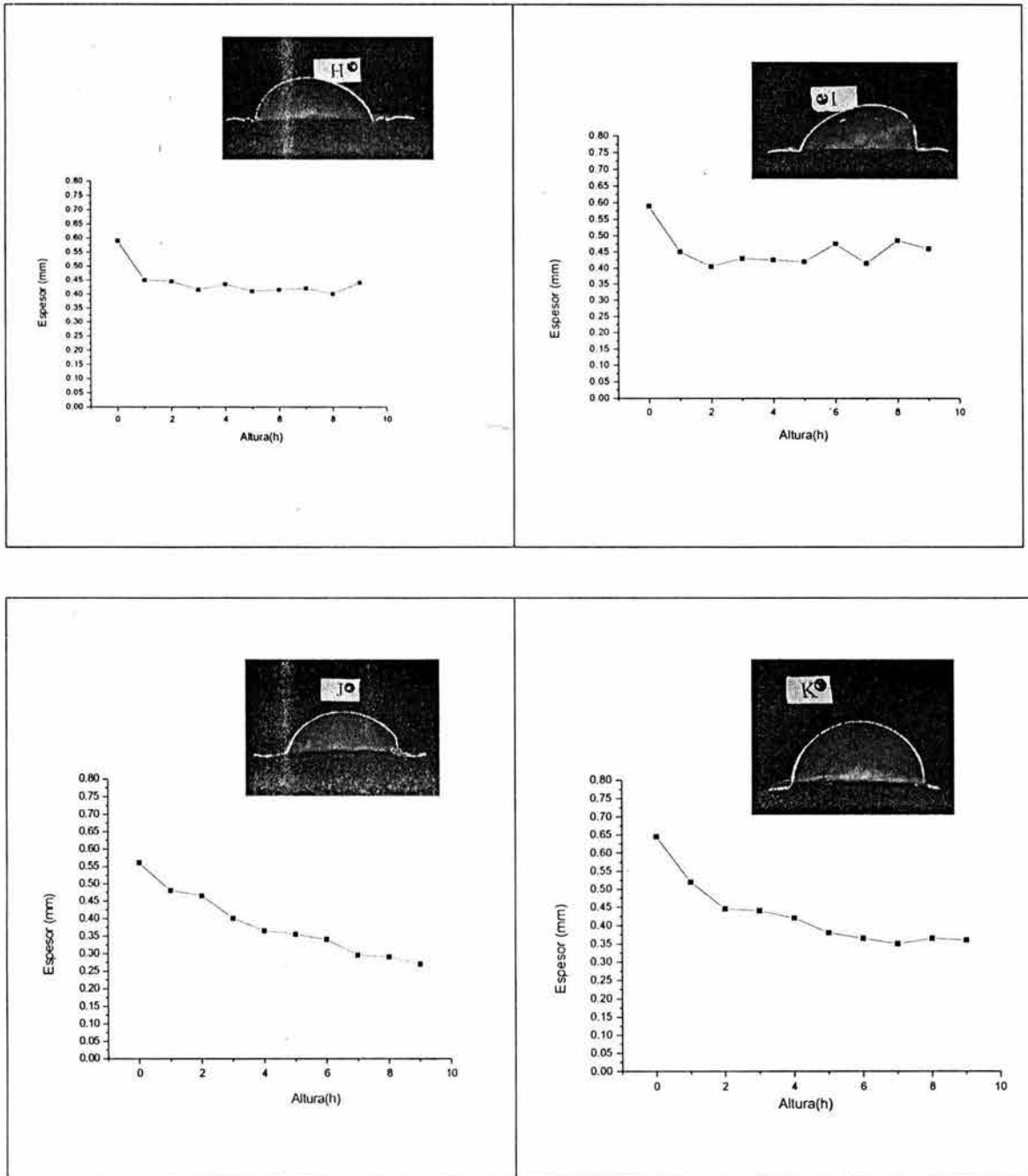


Figura 5.2. Comportamiento del CSP en la evolución de la aleación Zinag-2.

El análisis de la evolución de la lámina tiene un comportamiento comparado similar al de un líquido que debido a la tensión superficial, actúa como una membrana. En este caso la tensión superficial está dada por:

$$T = \frac{F}{l} \Rightarrow F = T \cdot l$$

donde  $T$  = coeficiente de tensión superficial

$F$  = la fuerza

$l$  = la longitud

De la figura 5.3a, se observa que la fuerza de tensión superficial es:

$$F = T \cdot \text{sen}\theta \cdot l.$$

Tomando en consideración a la figura 5.3b, se tiene que :

$$l = 2\pi \cdot r \cdot \text{sen}\theta,$$

por lo tanto:

$$F = T \text{sen}\theta (2\pi r \text{sen}\theta),$$

$$F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot T \cdot \text{sen}^2\theta.$$

Como la presión relativa debe equilibrarse con la componente  $T \text{sen}\theta$  se tiene:

$$PA = P \cdot \pi (r \cdot \text{sen}\theta)^2 = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot T \cdot \text{sen}^2\theta,$$

de donde:

$$P \cdot r = 2 \cdot T.$$

Pero  $r = D/2$ , por lo que:

$$P = 4T/D,$$

donde:

$P$  = es la presión aplicada,  
 $T$  = es la tensión superficial,  
 $D$  = diámetro.

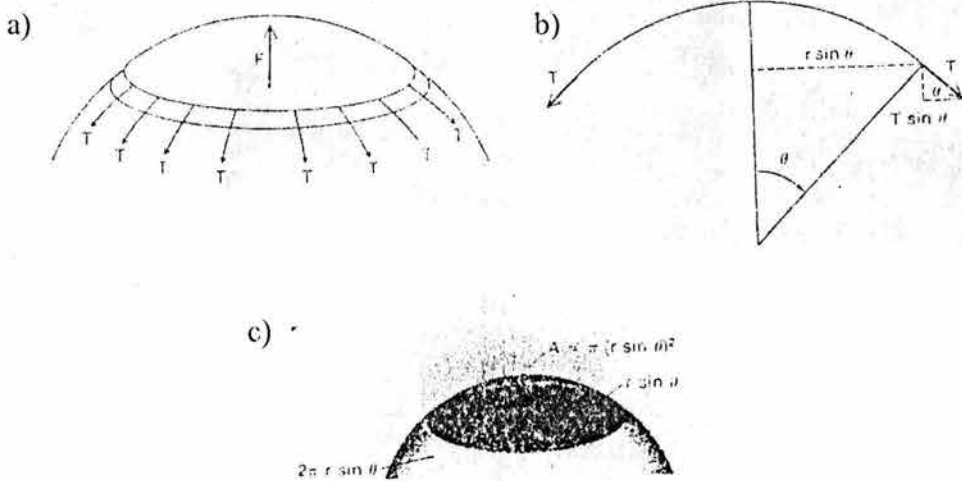


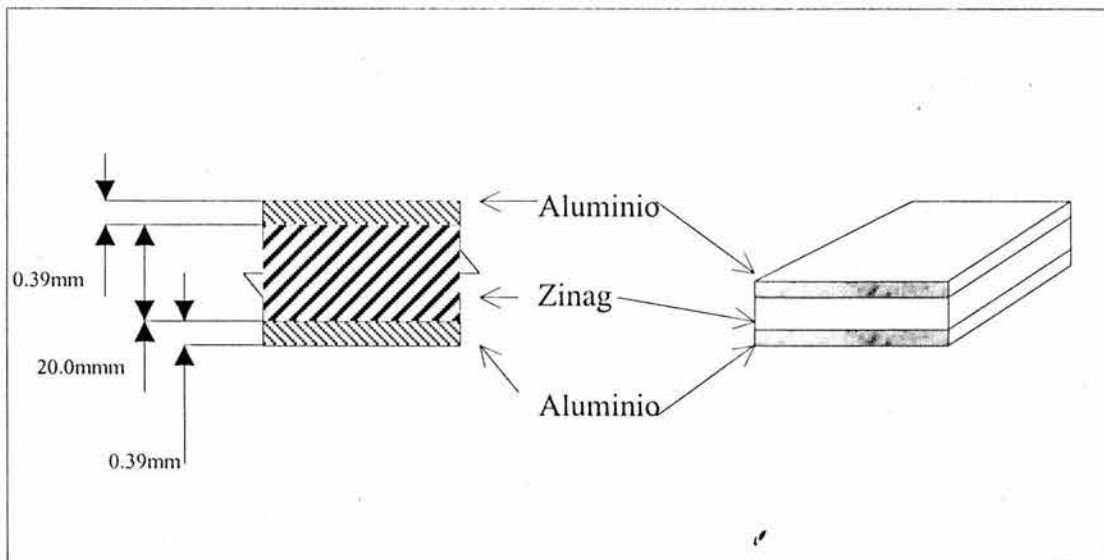
Figura 5.3. Distribución de fuerzas, relacionando la tensión superficial.

Esto indica que la presión para deformar la membrana aumenta de acuerdo al diámetro a deformar, por lo tanto el proceso no daña a la lámina en el ensayo, por lo cual se observa que el acabado y la relación de la deformación de la lámina en general tiene un adelgazamiento mínimo.

### 5.3 Laminado conjunto o colaminado de la aleación Zinag

Los materiales colaminados tienen una gran demanda en plantas químicas, refinerías de petróleo, plantas petroquímicas, plantas generadoras de electricidad, casas de moneda y la industria automotriz. Por esta razón la aleación Zinag ha sido caracterizada bajo la técnica de colaminación (figura 5.4), si se tiene una aleación en donde las paredes están determinadas por las propiedades del aluminio, entonces se tiene una mayor relación costo beneficio. Un claro ejemplo de las aplicaciones donde se utilizaría la aleación bajo este sistema de colaminación es en la producción de envases a presión, sustituyendo a los aceros

inoxidables por placas de Zinag colaminadas que resistan a la corrosión proporcionando rigidez estructural al contenedor. Otro ejemplo es la producción de monedas donde la combinación de diversas propiedades deseables en el producto final, así como la reducción de los costos asociados al proceso se ven favorecidas con la utilización de esta nueva innovación tecnológica de la aleación Zinag.



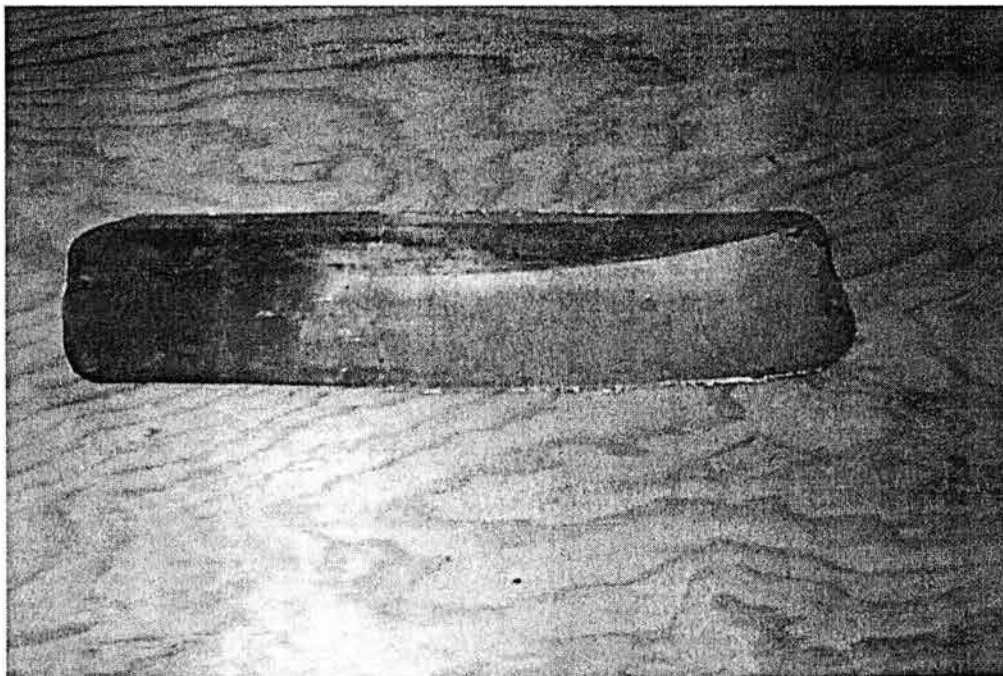
*Figura 5.4. Arreglo de las capas de la colaminación Zinag/Aluminio.*

De acuerdo a los resultados experimentales del conformado de la unión aluminio-zinag-aluminio, referente a la deformación de cada una de las capas y determinado por la acción de la fuerza aplicada por los rodillos, se tienen las siguientes consideraciones:

- 1.- Es fundamental el factor de limpieza al utilizar ambos materiales, para que la unión de ambos materiales pueda realizarse, esto se debe que ambos materiales no están exentos de la formación de óxidos que puedan evitar la unión de forma homogénea.
- 2.- Es importante considerar que la deformación plástica de reducción entre cada paso de colaminación, de acuerdo al sistema original, debe de ser de un máximo de 4 pasos, es decir, que para llegar al estado final de la lámina deseada es importante tener una relación 50% de reducción en el primer paso, 25% reducción segundo paso, 20% reducción tercer paso y finalmente calcular la deformación del espesor deseado.



3.- El tiempo de homogenización a la temperatura de 350°C, debe ser de al menos 1 hora. Este fenómeno está asociado a que ambos materiales a colaminar presentan un alto grado de ductilidad que permite alcanzar niveles de reducción de espesor hasta de un 90% sin que el material a colaminar presente agrietamientos o defectos en las piezas finales, esta condición también ayuda a que la velocidad de los rodillos de laminación sean altos considerando que la velocidad empleada fue del orden de 35MPM (metros por minuto). La figura 5.5 muestra el resultado final de la lamina colaminada. De lo que se concluye que se consiguió revestir a la aleación Zinag con aluminio mediante la caracterización de los puntos antes mencionados, obteniendo una excelente unión de buena calidad entre ambos materiales, asegurando que este método puede ser una buena aplicación para la comercialización de la aleación en particular.



*Figura 5.5. Lamina colaminada de Aluminio-Zinag-Aluminio.*

## CAPITULO VI

### Análisis de resultados

De acuerdo a los objetivos y a la problemática que motivó a este trabajo de investigación (capítulo 1), por el interés a desarrollar una metodología del comportamiento mecánico de nuevas aleaciones con un parámetro definido de composición en la modificación del eutectoide Zn-Al, se alcanzó con éxito. Por tal motivo se desarrollará a continuación un análisis de los resultados presentados para poder llegar a conclusiones concretas de la presente investigación.

#### 6.1. Composición

La obtención de valores cuantitativos de composición, es fundamental para el desarrollo en la presente investigación. La importancia se vera reflejado en la confiabilidad de los productos de fusión final de las aleaciones en estudio, es decir que los porcentajes en peso atómico y porcentaje en peso es determinante en los efectos que sufre cada aleación en microestructura, determinación de las fases, así como las características mecánicas y metalúrgicas finales para cada aleación en particular.

La composición química se realizó mediante la técnica de EDS; a partir de estos resultados se obtiene las siguiente tabla de datos.

Aleación	Zn	Al	Ag
Zinag-1	79.88	19.96	0.16
Zinag-2	79.16	19.90	0.94
Zinag-3	80.58	18.07	1.35
Zinag-4	75.01	18.82	6.17

*Tabla 6.1: Composición final de las aleaciones Zinag.*

El grupo de las aleaciones en estudio fue único, es decir, solamente se realizó una aleación maestra para todo el análisis del presente trabajo, considerando así que el compendio total de resultados está basado en una sola composición.

## 6.1. Caracterización microestructural

El arreglo microestructural de las aleaciones depende fundamentalmente de las condiciones a las que pueda estar sometido, como es el caso de los tratamientos térmicos u condición inicial. Sin embargo, la variación en su contenido de plata no afecta drásticamente en la morfología de las aleaciones con mayores contenidos de plata. De esta manera se tienen tres estructuras que corresponden a las variaciones del grupo de las aleaciones dependientes del tratamiento térmico a las que se sometieron. El estado inicial de la estructura es del tipo dendrítico con mayor crecimiento al aumento del contenido de plata. Si a las aleaciones se les somete a un trabajo de molienda por laminación de la estructura estará influenciado por la transformación microestructural de granos finos, dependiente de la recristalización inducida por el trabajo en caliente de laminación, el refinamiento de grano es una condición necesaria para establecer las propiedades mecánicas de las aleaciones. Con este fundamento se enfoca la hipótesis de la investigación.

Por otra parte se puede modificar la transformación de granos finos, a otra formación microestructural, con solo realizar tratamientos térmicos. En este caso se tomó la temperatura de 350°C basados en el argumento de que el material a esta temperatura de transformación es donde se puede modificar sus propiedades y características del material, de esta forma se realizaron tres tratamientos térmicos: temple, normalizado y recocido, considerando la nobleza de las aleaciones. Finalmente se observó que la transformación final está basada en el tiempo de transformación y retención de las fases de alta temperatura, por lo cual la transformación más importante es la formación laminar de las fases  $\eta$  y  $\alpha$ , influenciado fuertemente por la formación de perlita fina, predominando en la estructura de recocido, esta característica también está presente en las condiciones de temple y normalizado, pero su influencia es mínima de acuerdo al tiempo de enfriamiento y transformación de estos dos tratamientos térmicos.

Resumiendo se tienen las siguientes transformaciones.

Recocido: Laminillas de fase  $\alpha + \eta$ , con un espaciado interlaminar grueso, perlita gruesa.

Normalizado: Laminillas de fase  $\alpha + \eta$ , con espacio interlaminar fino, perlita fina.

Temple: Granos finos de las fases  $\alpha + \eta$ .

La influencia de la plata en los tratamientos térmicos se verá reflejada en la aparición de la fase ( $\epsilon$ ), la cual se presenta a concentraciones mayores de 1% en peso. La existencia de la fase intermetálica en las microestructuras estará ligada fuertemente en las propiedades de refinamiento de grano y principalmente en las propiedades mecánicas en estudio.

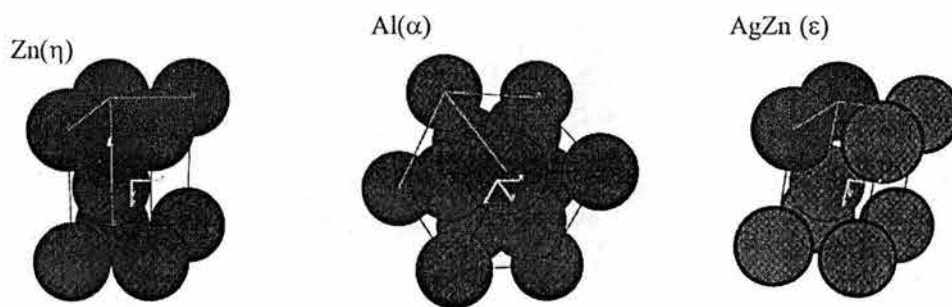
## 6.2. Difracción de Rayos-X

El análisis microestructural de las aleaciones, se relaciona con los difractogramas presentados en el capítulo 4.2., donde a partir del material en estado sólido se realizó la identificación de los picos que corresponden a cada difractograma característico de cada fase presente a los materiales utilizados ( $\alpha$   $\eta$ ). Los cambios efectuados en función a esta técnica permite determinar el reordenamiento atómico de las soluciones sólidas y las orientaciones de los planos de acuerdo a los tratamientos térmicos y fundamentalmente en la estructura final después de los ensayos a la tracción.

Los cambios resultantes de los patrones de difracción en las tres regiones superplásticas, están constituidos por la formación de un nuevo reordenamiento de los planos que están intercambiados por el efecto de la laminación y consecuentemente al estado de tensión que fue realizado a diferentes rapidezces de deformación, esto se explica considerando al cambio en las intensidades de los planos (111) de la fase  $\alpha$ , y del plano (002) de la fase  $\eta$ , que son susceptibles a acomodamientos intercalados de dichas fase.

El resultado más significativo de este estudio depende considerablemente, que las aleaciones Zinag-3 y Zinag-4, se detecta a esta composición una nueva fase intermetálica ( $\text{AgZn}_3$ ), las cuales en estas composiciones de plata se encuentra en pequeñas cantidades, relacionando el comportamiento microestructural, la cual es difícil de distinguir al microscopio de barrido.

La figura 6.1. muestran las celdas unitarias para cada elemento considerando los patrones de difracción.



*Figura 6.1. Redes cristalinas de las fases presentes.*

### 6.3 Dureza (HRF)

El promedio de la dureza en las cuatro composiciones es de 34RF, considerando que el estado de fundición es el que presenta los valores más altos de dureza (69RF), este valor se considera el promedio de las cuatro aleaciones, lo que corresponde al doble de la dureza, esto es a consecuencia del efecto de laminación y al comportamiento general del material a tener una ductilidad característica después de su transformación, considerando que existe la fase intermetálica, la dureza en las composiciones de mayor concentración de mantiene estable, por lo cual no se observó un incremento substancial macroscópicamente, esto a consecuencia del tamaño del indentador, lo cual no permite distinguir a las fases por separado. En contraste se analiza que en los resultados de microdureza, se observa claramente cómo al variar la composición el aumento de la matriz, incrementa proporcionalmente al contenido de la plata. considerando que el estado de laminación es el que permanece la máxima dureza.

### 6.4 Densidad

Siendo el valor de la densidad un concepto importante en nuevos materiales, se tiene que el incremento de la composición de las aleaciones afecta en un ligero aumento del eutectoide Zn-Al, proporcionando un valor característico para cada aleación en estudio.

## 6.5. Ensayos de tensión

Considerando el comportamiento de las cuatro aleaciones en dos condiciones de tracción (temperatura ambiente y a una temperatura específica de 230°C es de vital importancia interpretar de forma metalúrgica y relacionando los mecanismos hasta ahora vigentes de la teoría de la superplasticidad, Así que la relación del análisis será objetiva tomando aproximaciones meramente experimentales.

El comportamiento de las aleaciones a temperatura ambiente a la rapidez de deformación a los que se encuentran los valores de la máxima deformación ( $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ); están directamente relacionados con los mecanismos de la deformación, por el modelo de Nabarro-Heering (N-H) [82], esto se traduce como que el proceso difusivo está considerado presente en la deformación superplástica, de acuerdo al papel que desempeñan el movimiento de los granos durante la deformación, este efecto es evidente en las muestras que presentan las condiciones superplásticas, como lo es en el estado de laminación de las cuatro aleaciones, considerando que la máxima deformación está bajo estas condiciones estructurales. A consecuencia de estas observaciones, se tiene que la estructura la cual tiene comportamiento semejante al estado de laminación son aquellas aleaciones las cuales el temple mantiene principalmente el grano fino, considerando que las fases de alta temperatura son fundamentalmente el 20% de la estructura final, lo que se obtiene como consecuencia una disminución a la deformación.

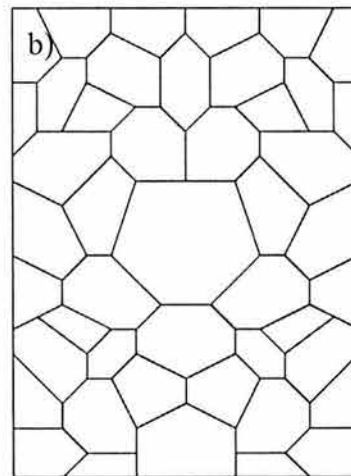
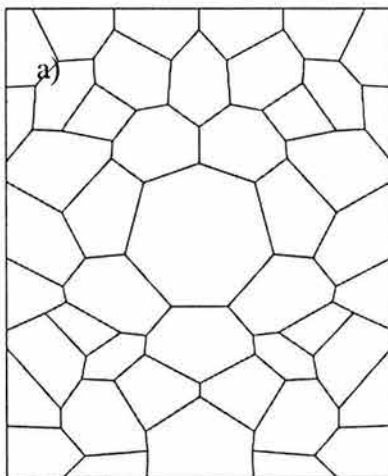
En contraste con los resultados donde se obtienen las máximas deformaciones (laminación y temple), los estados a los que el comportamiento no efectúa una deformación considerable, son los estado de recocido y normalizado. Fundamentalmente la deformación es frenada por el tipo de microestructura y considerablemente por que las aleaciones no está presente el movimiento de granos, tomando en cuenta al mecanismo de la deformación de N-H, para estas rapidezces de deformación y principalmente para el papel que juega la plata en el eutectoide Zn-Al.

El comportamiento de las aleaciones Zinag, ensayadas a temperatura constante de 230°C, están relacionadas al aumento en cuanto a la rapidez de deformación y a la siguiente contribución.

Se plantea que microestructuralmente el mecanismo que está actuando concuerda con lo planteado por Astanin y Kaibyshev (A-K)[129-130], considerando que el deslizamiento de granos es del tipo grupal y cooperativo. La evolución microestructural de la sección 4.2.8. da evidencia clara de la siguiente hipótesis en el proceso de la deformación de las aleaciones Zinag.

### 6.5.1. Modelo I (Efecto de la región I, suponiendo el efecto difusional)

Las deformaciones a la temperatura constante de 230°C, presentan una deformación inicial en el plan del deslizamiento de los granos en la dirección preferencial provocado por la deformación. El enunciado anterior es fácil de entender dada la naturaleza de la fenomenología si se considera que este comportamiento solamente estará relacionado en la región superplástica, donde el acomodamiento de los granos es un movimiento donde la deformación tiene lugar a pasos consecutivos de desplazamiento de flujo de granos y al transporte del mismo material.





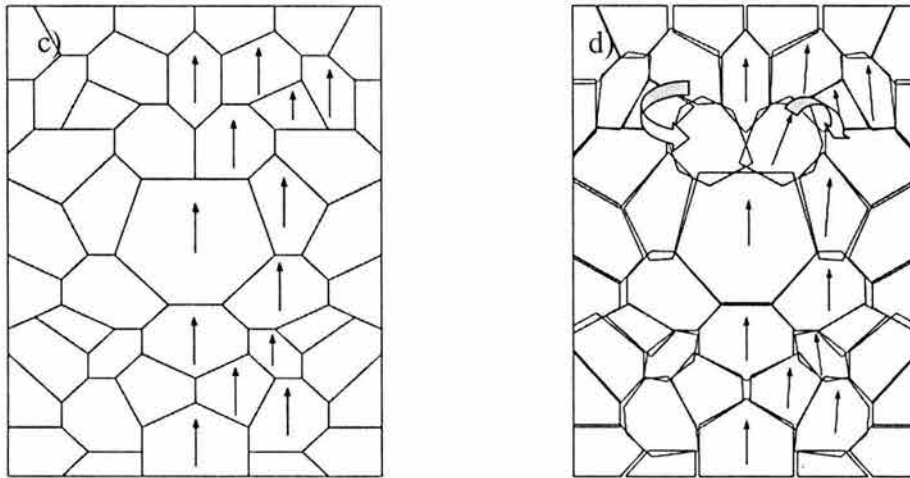


Figura 6.2 (a,b,c y d). Representación del movimiento de granos. de Zn-Al-Ag.

Si se considera a en estado inicial estructural de la figura 6.2a, como la representación esquemática de las dos fases mayoritarias en la aleación, se distingue que existe una estructura homogénea, similar a la observada en las figuras 4.2, de esta forma el efecto de la laminación en el material supone que en esta región es posible deducir en el momento en que empieza la homogenización del material dentro de la cámara de calentamiento en la máquina de tracción, el material estará relajando esfuerzos internos del materia (Fig. 6.2b), y de esta forma comienza la activación del material.

Considerando la evolución de los movimientos que realiza el material de acuerdo a la deformación que es relativamente lento, el material efectúa los primeros cambios con dirección al eje de tensión, de esta forma el deslizamiento del material es homogéneo y el transporte del mismo material cede, como consecuencia del deslizamiento entre los granos y la formación de espacios vacantes (fig. 6.2c.), los cuales están activados principalmente por la propia difusión del proceso en la región I, para este caso los esfuerzos que ocurren en este proceso son relativamente bajos, no originando consecuencia alguna en el desarrollo de la deformación. Que da como consecuencia el proceso esperado en aleaciones bifásicas.

Sin embargo, a medida que la rapidez de la deformación se incrementa ( $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ ), se observan pequeños saltos en las gráficas de  $\sigma$  vs.  $\epsilon$ , de las aleaciones Zinag con cantidades mayores al 0.5% en Ag., este efecto se plantea de la siguiente forma.

El movimiento del flujo granular de las aleaciones para estas rapidezces de deformación tienen un comportamiento tal que, el transporte de flujo granular ocurre en dos etapas:

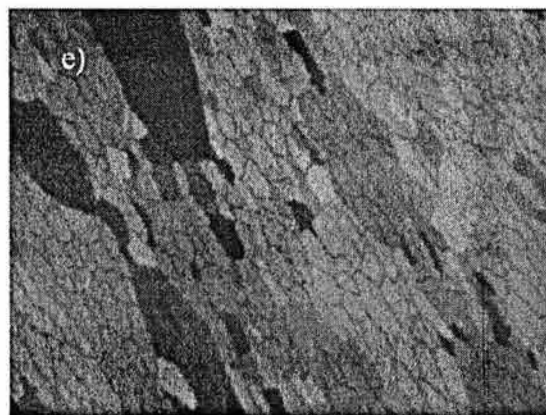
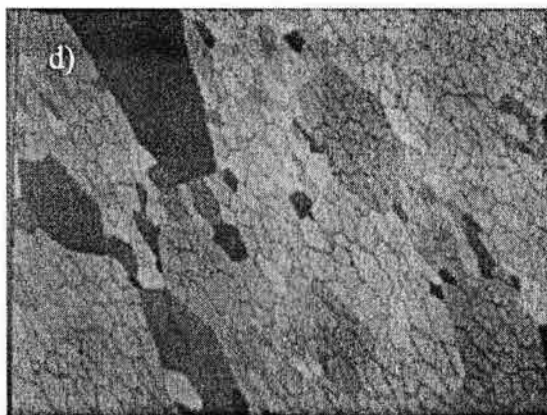
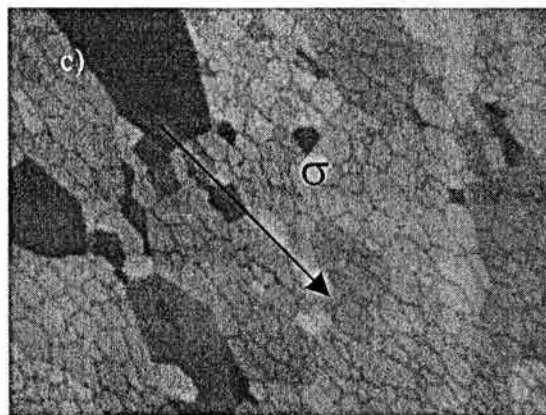
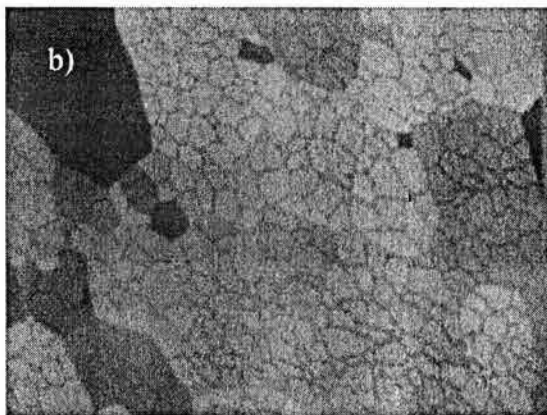
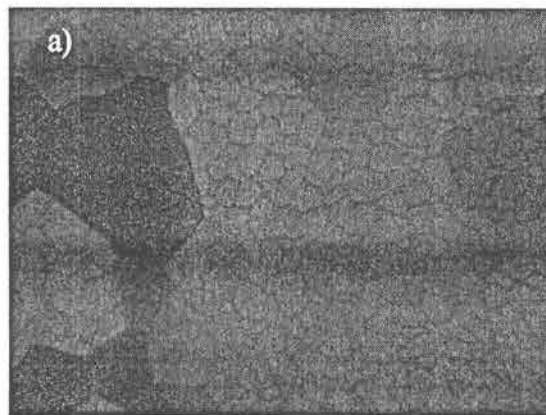
a) Existe el acomodamiento de los graos en función de la rapidez de deformación y la fuerza de la tensión.

b) Los granos con menor tamaño, realizan acomodamientos en forma rotacional en giros hasta de  $360^\circ$  (fig. 6.2d), lo cual tiene como consecuencia que exista una ligera colisión frenando la deformación. A consecuencia final de este acomodamiento por las diferencias de flujo y movimiento granular. Esto permite que exista de acuerdo a Gifkins [92-93], la elevación de granos permitiendo mayor aporte entre los granos y por supuesto que mayor deformación debido al mismo deslizamiento entre granos, que se asume que este proceso está dado por una consecuencia de multicapas en donde se efectúa el proceso en tres dimensiones para que suceda dicho fenómeno.

### **6.5.2. Modelo II. (Consideración a la alta rapidez de la deformación superplástica)**

El incremento precipitado de la deformación en la región superplástica en un zona aguda, se observa en las aleaciones Zinag de las figuras 4.23 a la 4.26, donde la rapidez de la deformación es:  $9 \times 10^{-1} s^{-1}$ , donde se estima que se encuentra el máximo de la deformación, dada estas consideraciones se propone el siguiente modelo considerando el movimiento microestructural.

Si se asume que la estructura es homogénea y estable (fig. 6.3a), se efectúa una deformación precipitada, esto como consecuencia del deslizamiento de los granos se da por un movimiento grupal y cooperativo, desarrollando un proceso contribución a los esfuerzos que son pequeños y encuentran una orientación que favorece su recorrido, facilitando el deslizamiento de los mismos en forma grupal, esto se da como el efecto donde las bandas de deslizamiento disminuyen en tamaño, producido por el efecto de la temperatura y la consecuentemente de la recristalización del materia, asumiendo que para la deformación el flujo corresponde a la misma dirección, esto se distingue por un esfuerzo cortante de  $45^\circ$ , en la cual llega hasta la ruptura del material evitando mayor deformación en el material. La comparación de las imágenes de la figura 6.3, están relacionadas con el capítulo 4.2.8.2. Sin embargo, se plantea una segunda consecuencia observado en el desarrollo de esta región.



*Figuras 6.3 (a,b,c,d y e). Movimiento del flujo granular en la región (HRDS).*

La deformación cooperativa, no solamente es un arreglo geométrico microestructural que permite la libre deformación obteniendo altas deformaciones en un corto espacio de tiempo, esto también es permitido a la consideración de que la matriz ( $\eta$ ), da libre paso a la fase ( $\alpha$ ), para que este efectúe un segundo proceso de liberación de espacio entre los granos y exista un deslizamiento mayor a ello.

### **6.5.3. Modelo III. (Región de máxima deformación superplástica)**

La evidencia de las bandas de deslizamiento son más notorias para este caso, lo cual la suposición del modelo se enfatiza más (figuras 4.35c, 4.36c, 4.37a y 4.38a), considerando que el movimiento para las regiones II y III, está regido por el movimiento granular flujo de tránsito de una fase ligera que da libre paso a la deformación dejando paso a una trayectoria de deformación, hasta llegar a un punto máximo donde este no tenga posibilidad de deslizamiento y ocurra un frenado hasta que llegue a la formación de un encuellamiento propiciando la ruptura del material.

De esta forma, es necesario considerar la fenomenología del proceso por lo que es importante tener una analogía que ayude a relacionar más el siguiente modelo de deformación.

Si se observa un cristal, después de un paso torrencial de lluvia, se observa un arreglo microestructural de gotas de agua, lo cual si este cristal se encuentra en forma vertical, al paso de unos minutos se observa que las gotas más pequeñas de la parte superior del cristal caen dejando un libre espacio de tránsito, donde gotas cercanas efectúan el mismo recorrido de la liberación de espacios vacantes. Lo cual este proceso es rápido considerando que al libre espacio entre granos permite un deslizamiento de granos con mayor longitud permitiendo este fenómeno.

Este concepto, para el desarrollo del modelo se puede suponer en un plano de múltiples capas que relacionan este fenómeno. Por lo cual es posible definir que para nuestro caso experimental, este libre paso de pequeños granos dan la oportunidad de un deslizamiento rápido y efectivo, donde ocurre la deformación. Sin embargo, para la región tres superplástica es tan rápido este comportamiento, que la liberación del libre tránsito y el deslizamiento de los granos no un acomodamiento y transporte de masa tan eficaz como

se da en la región II superplástica, por tal motivo la región II, es tan pequeña, ya que de acuerdo a los esfuerzos producidos en este régimen la ausencia de este comportamiento es muy precipitado y no es tan largo.

## **6.6. Análisis de la fractura**

Los resultado a la fractura, dependen considerablemente a cada región superplástica en particular de las zona que se observa, pero a consecuencia del análisis se tiene que la formación de las cavidades encontradas presenta principalmente una apariencia dúctil, donde los resultados a la deformación aclaran dicho análisis.

Sumando los resultados y las observaciones fractográficos se tiene que el mecanismo de la fractura es del tipo de exfoliación, y principalmente de puede distinguir que existe cavitación en la fractura, esto está íntimamente ligado con los mecanismos planteados en el apartado 6.5. De esta forma se define que existe una coalescencia en los resultados del sección 4.2.13. mecanismo del cual relaciona a las cavidades y las tres regiones superplásticas en distribución y orientación de acuerdo a la rapidez de deformación con la que se efectúa el ensayo de tracción.

## **6.7. Análisis a la corrosión.**

Considerando los resultados de tres análisis (MFA, MEB y Tafel) a las diferentes aleaciones, se observaron los efectos y mecanismos que son vitales para la puesta en operación de una aleación estructural, que pueda estar trabajando en condiciones agresivas a la corrosión y también a un tiempo de vida efectivo.

Es así, como se considera a la aleación Zinag-2, como la aleación que tiene las mejores propiedades a la corrosión dado las siguiente consideraciones.

Las curvas de Tafel, dan como resultado los valores óptimos de la aleación Zinag-2, como la composición a la que la pasivación del material se mantiene más noble, y la estabilización de la velocidad de la corrosión es más estable, de igual forma se tiene que los valores de velocidad de corrosión a la cual el material se degrada por año está en el rango menor, por lo cual se propone que a estos valores estará la mejor efectividad del material.

Por otra parte los resultados de la morfología del material presuponen que el mecanismo por el cual está regida la picadura ese encuentra por la frontera del grano donde el material es más sensible a este efecto corrosivo. Este efecto también está relacionando con los resultados de microscopía de fuerza atómica el cual predice dicho comportamiento y aseguran los valores a la composición del mecanismo a la picadura efectuado por el medio al que fue sometido.

Finalmente el estudio de superficie, determina una concepción más favorable para poder predecir que la aleación Zinag-2, es la que garantiza la confiabilidad del material. Determinando que existe un decaído de la primera superficie mayoritariamente de alúmina en las aleaciones Zinag 1,3 y 4, la cual sirve de capa protectora, por lo que a la composición de la aleación Zinag-2 esta es resistente, asumiendo que sin la primera capa protectora entonces se producirá la activación de la deszincificación, produciendo un fuerte desprendimiento de material y así la degradación de la misma aleación.

#### **6.8. Análisis de aplicaciones**

Se considera que las aplicaciones presentadas son una pequeña fracción del número de formas y consideraciones del material, es por ello que se pone a consideración que el análisis de las caracterizaciones y metodologías empleadas garantizan que la aleación Zinag, tiene futuro científico-aplicativo, ya que es sumamente importante vincular la ciencia básica a todos los rincones de la sociedad para beneficio de la aleación.



## CAPÍTULO VII

### Conclusiones

Las aleaciones Zinag, en las cuatro composiciones bajo estudio presentaron lo siguiente:

La microestructura de colada, consiste de dendritas de solución sólida rica en zinc, y del microconstituyente eutéctico ricas en la fase  $\alpha$  y  $\eta$ . La plata se encuentra en solución sólida en la fase primaria.

En el caso de la aleación Zinag-4 con contenido de plata de 6.17% peso, se encontró adicionalmente la presencia del intermetálico  $\text{AgZn}_3$ .

Mediante laminación en caliente, fue posible transformar la microestructura de colada, obteniendo una microestructura de grano fino que presentó el fenómeno de superplasticidad.

Las aleaciones sometidas al ensayo de tracción a temperatura ambiente en el estado de laminación y temple, presentan las mejores condiciones superplásticas en las cuatro composiciones, en contraste los estados de recocido y normalizado, pierden esta característica, lográndose alcanzar un porcentaje menor de elongación al los casos de laminación y temple, debido a que la deformación máxima fue del 30% de deformación

Se observó que a la temperatura de 230°C, se obtienen las mayores deformaciones correspondientes al comportamiento superplástico.

La presencia del intermetálico ( $\text{AgZn}_3$ ), en la aleación Zinag-4 no incrementa la dureza del material con respecto a las aleaciones Zinag-1, Zinag-2 y Zinag-3, de esta forma se considera que el intermetálico ( $\text{AgZn}_3$ ), está a una proporción lo suficientemente reducida para no efectuar los mecanismos de alta temperatura. Sin embargo, se encontró que la presencia de la plata incrementa la superplasticidad de las aleaciones base Zn-Al, y su efecto consiste en refinador de grano recristalizado, por lo cual promueve el



comportamiento superplástico. De tal forma, la presencia de la plata provoca que la máxima deformación se obtenga a mayores rapidezces de deformación, lo cual es conveniente desde el punto de vista industrial.

Se encontró que la aleación con mejores propiedades mecánicas y de corrosión es la aleación Zinag-2, ya que alcanzó deformaciones de hasta 1000%, por otra parte la velocidad de corrosión es la más baja (0.21mm/año).

## BIBLIOGRAFIA

1. Jesús Negrete S., Gabriel Torres V. Memoria Quinto Congreso ANIAC, septiembre 1979, México.
2. Jesús Negrete S., Gabriel Torres V. El aluminio en Latinoamérica OEA.
3. El zinalco y sus tecnología. Jesús Negrete S., Gabriel Torres V. UNAM.
4. Propiedades mecánicas de una aleación Zn-Al-Cu laminada a temperatura ambiente. J.Daniel Muñoz A. Tesis de maestría UNAM 1996.
5. Fu-Wen Ling and Laughlin, David E. *Metall. Trans. A. Vol. 10A* (1979) p.921.
6. J. Negrete, L. Valdés y G. Torres, *Metall Trans. A. Vol. 14A* (1983) p.1931.
7. J. Hinojosa, J.A. Montemayor y G. Torres-V., *Rev. Mex. Fís. 37* (1991)p.104.
8. K.A. Padmanabhan and G.J. Davies, *Superplasticity* (Springer-Verlag), Berlín (1980).
9. N.E. Paton and C.H. Hamilton, *Superplasticity Forming of Structural Alloy*, A.I.M.E. (1982).
10. T.R. Parayil, G.L. Dunlop and P.R. Howell, *Superplasticity in Metals, Ceramics and Intermetallics*, (Eds. M.J. Mayo, M. Kobayashi and J. Wadsworth) M.R.S. 96 (1990) p. 93.
11. V.N. Perevezentsev, V.V. Rybn and V.N. Clulvil'Deev, *Acta Metall. Mater* 40 (1992) p. 887.
12. Terence G. Langdon, *Materials Science and Engineering, A* 137 (1991)p. 1-11.
13. Terence G. Langdon, *Materials Science and Engineering A* 13 (1982) p. 689.
14. F.A. Mohamed, M.M.I. Ahmed and T.G. Langdon *Metall Trans. A* 8 (1979) p. 33.
15. Shepard E. S., *Journal of Chemical Physics*,9 (1905) p. 504-512.
16. Ewen D. and Turner T., *Journal Institute of Metals* 4 (1910) p. 140-156.
17. Owen E. A. and Pickup L., *Philosophical Magazine* 20 (1935) p. 761-767.
18. Presnyakov A. A., Gorban Y.A. and Chervyakova V. V., *Tr. Russ Journal of Physics Chemistry* 36No.6 (1961) p. 632.
19. Goldak G. R. and Parr G., *Journal Institute of Metals* 92 (1963) p. 230.
20. Ellwod E. C., *Journal Institute of Metals* 80 (1951) p. 217-224.
21. Gervais E., Barnhurst R. J. and Long C.A., *Journal of Metals* 11(1985) p. 217-224.

22. Mondolfo L.F., *Aluminium Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, London, 1976.
23. Hansen and Anderko, "Constitution of Binary Alloys" McGraw Hill, 1958.
24. Elliot R.D., *First Supplement*, McGraw Hill, 1965.
25. Murray J. L., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 4 No.1 (1983) p. 55-73.
26. Massalski T.B., *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM1(1986).
27. Sandoval Jiménez Alberto R. "Estructura y Cinética de las Transformación de Beta en la Aleación Zn-22Al" Tesis Doctoral (2002) UNAM-México.
28. Yang C.F., Sarkar G. and Fournelle R. A., *Acta Metallurgica*, 36No.6(1988) p. 1511-1520.
29. Smith A.E.W. and Hare G.A., *Journal of Institute of Metals*, 102(1973) p. 320-328.
30. Jones R.D. and Thomas K.G., *Philosophical Magazine*, (1970) p. 424-430.
31. Cheetman D. and Sale F.R., *Acta Metallurgical*, 22(1974) p. 333-337.
32. Boswell P.G. and Chadwick G.A., *Acta Metallurgica*, 25(1977) p. 779-792.
33. Razink N.A. and Maksoud S.A., *Applied Physics*, 19(1979) p. 331-335.
34. Zieba P., *Defect and Difusion Forum*, 143-147(1997) p. 1557-1560.
35. Abdou S., Solórzano G., El-Boragy M., Gust W. and Predel B., *Scripta Materialia*, 34, No.9(1996) p. 1431-1436.
36. Li Q., Jonson E., Johansen A. and Sarholt-Kristensen L., *Journal of Materials Science*, 28(1993) p. 691-699.
37. Yi H-G and Park J.K., *Scripta Metallurgica et Materialia* 25 (1991) p. 1799-1804.
38. Durman M., Sawalha K. and Murphy S., *Materials Science and Engineering*, A130(1990) p. 247-256.
39. Savaskan and Murphy, *Materials Science and Tecnology* 6(1990) p. 695-703.
40. Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V.S., *Acta Metallurgica*, 30(1982) p. 1147-1156.
41. Tunca N. and Smith R. W., *Journal of Materials Science*, 2(1988) p. 111-120.
42. Cheetham D. and Ridley N., *Journal of the Institute of Metals*, 99(1971) p. 371-376.
43. Dutkiewicz J., Pawlowski A. and Zieba P., *Journal of Materials Science* 23(1988) p. 2768-2771.

44. Solórzano I.G. and López M.F., Proceedings Phase Transformations, Institute of Metals, Edit. Lorimer, London 1987.
45. Abdou S., El-Boragy M., Gust W. and Predel B., Proceeding Phase Transformations Institute of Metals, Edit. Lorimer, London 1987.
46. Ju C.P. and Fournelle R.A., *Acta Metallurgica*, 33No.1(1985) p. 71-85.
47. Solórzano I. G., Pudrý G.R. and Weatherly G.C., *Acta Metallurgica* 32No.10(1984) p. 1709-1717.
48. Vijayalakshmi M. Seetharaman V. and Raghunathan V.S., *Acta Metallurgica* 32 No.9(1984) p. 1371-1380.
49. Sutton A.P., *International Metals Reviews* 29No.5(1984) p. 377-402.
50. Petersen N.L., *International Metals Reviews* 28No.2(1983) p. 65-91.
51. Balluffi R.W., *Metallurgical Transactions A* 13A(1982) p. 2069-2095.
52. Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V.S., *Materials Science and Engineering*, 52(1982) p. 249-256.
53. Pawlowki A. and Truszkowski W., *Acta Metallurgica* 30(1982) p. 37-50.
54. Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V.S., *Journal of Materials Science* 17(1982) p. 126-134.
55. Manna I., Gust W. and Predel B., *Scripta Metallurgica et Materialia* 24(1990) p. 1635-1640.
56. Vijayalakshmi M., Seetharaman V. and Raghunathan V.S., *Scripta Metallurgica* 15, No.9(1981) p. 985-988.
57. Satyanarayana K.G., *Journal of Materials Science* 16 (1981) p. 1233-1239.
58. Williams D.B. and Butler E.P., *International Metals Reviews* No.3(1981)
59. Acuña R.J., *Journal Of Materials Science* 15 (1980) p. 20-24
60. Pawlowski A., *Scripta Metallurgica* 13 No.9(1979) p. 785-790.
61. Carpay F.M.A., *International Metals Reviews* No.1 (1978).
62. Simerká M., Bartuska P. and Syncecek V., *Acta Crystallographica*. A34S4(1978)S304
63. Satyanarayana K.G. and Hirano K., *Trans JIM* 18(1977) p. 403-411.
64. Simerká M. and Syncecek V., *Acta Crystallographica* A31S3(1975)S185.
65. Melton K.N. and Edington J.W., *Acta Metallurgica* 22 (1974) p. 1457-1462.
66. Melton K.N. and Edington J.W., *Journal of Materials Science* 9 (1974) p. 543-546.

67. Anantharaman T.R., Ramaswamy V. and Butler E.P., *Journal of Materials Science* 9 (1974) p. 240-244.
68. Anantharaman T.R., and Satyanarayana K.G., *Scripta Metallurgica* 7 (1973) p. 189-192.
69. Fournelle R.A. and Clark J.B., *Metallurgical Transactions* 3 (1972) p. 2757-2767.
70. Malhotra U. and Rundman K., *Metallurgical Transactions* 3 (1972) p. 1521-1528.
71. Anantharaman T.R., *Scripta Metallurgica* 3 (1969) p. 899-904.
72. Rundman K.B. and Hilliard J.E., *Acta Metallurgica* 15(1967) p. 1025-1030.
73. Simerská M. and Syneccek, *Acta Metallurgica* 15 (1967) p. 223-230.
74. Kaur I., Mishin Y. and Gust W., *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Difusion*, John Wiley, New York (1995) p. 350.
75. Petzow and G. Effenberg, *Ternary Alloys. Vol.1 VCH*(1988) p. 89-95.
76. E.W. Hart, *Acta Metall.* 15 (1967) p. 351.
77. J.W. Hutchinson and K.W. Neale *Acta Metall.* 25 (1977) p. 839.
78. V.F. Kocks, J.J. Jonas and H. Mecking, *Acta Metall* 27 (1979) p. 419.
79. A. Nichois, *Acta Metall.* 28 (1980) p. 663.
80. D.A. Woodford, *Trans. Am. Soc. Met.* 62 (1969) p. 291.
81. T.G. Langdon, *J. Matter. Sci.* 16 (1981) p. 2613.
82. C. Herring, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) p. 437.
83. R.L. Coble, *J. Appl, Phys.* 34 (1963) p. 1679.
84. S.H. Vale D.J. Eastgate and P.M. Hazzledine, *Scripta Metall* 13 (1979) p. 115.
85. R.S. Misbra and G.S. Munty, *J. Matter. Sci.* 23 (1988) p. 593.
86. G. Rai and N.J. Grant, *Metall. Trans. A* 6A (1975) p. 385.
87. A. Arieli and A.K. Mukherjee, *Scripta Metall* 13 (1979) p. 331-38.
88. D.W. Livesy and N. Ridley, *Scripta Metall.* 16 (1982) p. 165-68.
89. A. Kanrim axid W.A. Backofen, *Acta Metall.* 3 (1972) p. 709-12.
90. M.F. Ashby and R.A. Verrall, *Acta Metall* 21 (1973) p. 149-63.
91. T.G. Langdon and F.A. Mohamed, *Scripta Metall.* 11 (1977) p. 575-79.
92. R.C. Gifkins, *Metall. Trans. A* 7A (1976) p. 1225-32.
93. R.C. Gifkins, *J. Matter. Sci.* 13 (1978) p. 1926-36.
94. F.A. Mohamed, *J. Matter. Sci.* 18 (1983) p. 582-92.

95. Prabir K. Chaudhury, V. Sivaramakrisman and Farghalli A. Mohamed, *Metall. Trans. A* 19A (1988) p. 2741-52.
96. R. Rajand A.K. Ghosh, *Acta Metall* 29 (1981) p. 283.
97. A.K. Ghosh and R. Raj, *Acta Metall* 29 (1981) p. 607.
98. P.K. Chaudhury and F.A. Mohamed, *Acta Metall* 36 (1988) p. 1099.
99. F.A. Mohamed, *J. Mater. Sci. Lett.* 7 (1988) p. 215.
100. N. Prasad, G. Malakondarah, D. Banerjee and P. Rama Rao, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) p. 1585-94.
101. M.G. Zellin, M.R. Dunlap, R. Rosen and A.K. Mukherjee, *J. Appl. Phys.* 74 (8) p. 4972-4982(1998).
102. A. Ball and M.M. Hutchison, *Met. Sci. J.*, 3 (1969) p. 1.
103. D.W.A. Rees, *The Mechanics of Solids and Structures*, McGraw-Hill (1992) p. 746-751.
104. K.A. Padmanabhan and G.J. Davies, *Phys. Stat. Sol (A)* 18 (1973) p. 295.
105. D.S. Wilkinson and C. H. Cáceres. *Acta . Metall.* Vol. 32 No.9 (1984) p. 1335-1345.
106. C.H. Cáceres and D.S. Wilkilson. *Acta Metall.* Vol.32 No.3 (1984) p.415-422.
107. C.H. Cáceres and D.S. Wilkilson. *Acta Metall.* Vol.32 No.3 (1984) p.423-434.
108. D.S. Wilkilson and C.H. Cáceres. *Acta Metall.* Vol.32 No.9 (1984) p. 1335-1345
109. C.H. Cáceres and D.S. Wilkinson. *Metall. Trans.* Vol.17A (1986) p. 1873-1875.
110. Prabir K. Chaudhury, V. Sivaramakrishnan and Farghalli A. Mohamed. *Metall. Trans.* Vol 19a (1988) p. 2741-2752.
111. Farghalli A. Mohamed. *J. Mater. Sci. Letters* 7 (1988) (1988) p.215-217.
112. Prabir K. Chaudhury and Farghalli A. Mohamed. *Acta Metall.* Vol. 36 No.4 (1988) p. 1099-1110.
113. Kyung-Tae Park and Farghalli A. Mohamed. *Metall. Trans. A.* Vol. 21A.(1988) p.2605-2608.
114. Prabir K. Chaudhury, Kyung-Tae Park and F. A. Mohamed. *Metall. Mater. Trans. A.* (1994) p.2391-2311
115. K.-KT. Park, S.T.Yang, J.C. earthman and F. A. Mohamed. *Mater. Sci . Eng.* A188 (1994) p. 59-67.

116. Kyung-Tae Park, James C. Earthman and Farghalli A. Mohamed. *Phil. Mag. Lett.* Vol. 70.No.1 (1994) p.7-13.
117. Susan T. Yang and Fargalli A. Mohamed. *Metall. Mater. Trans.* 26A (1995) p. 493-496.
118. M. Suery and B. Baudelet, *Journal Mater, Sci.* (1975) p. 1022-1028.
119. G. Herriot, B. Baudelet and J.J.Jonas, *Acta Metall.* Vol.24(1976) p. 687-694.
120. .K.Mukherjee, R.S. Mishira and T.R. Bieler. *Mater. Sci. Forum.* Vols.233-234 (1997) p. 217-234.
121. R.S.Mishra, V.V. Stolyarov,Cecher,R.Z.Valiev and A.K.Mukherjee. *Mater. Sci. Eng.* A298 (2001) p. 44-50.
122. A. Arieli and A.K. Mukherjee. *Mater. Sci. Eng.* 45 (1980) p. 61-70.
123. Adi Arieli and Amiya K. Mukherjee. *Scripta Metall.* Vol.14 (1980) p. 891-894.
124. A. Arieli and A.K. Mukherjee. *Acta Metall.* Vol.28 (1980) p. 1571-1581.
125. H.G.Jeong, K.Hiraga,H.S.Cho and M.S. Kim. *Mater. Lett.* Vol.45 (2000) p. 86-90.
126. *Metals Handbook 9 Edition Vol.12 Fractography ASM(1978).*
127. *Metals Handbook 8 Edition Vol.12 Fractography ASM(1974).*
128. Flores Martinez Martin, *Recubrimientos de TiN/Ti depositados sobre Zinalco por espurreo.Tesis de Maestría –UNAM(1997)*



ANEXO

(TRABAJOS  
PUBLICADOS)

# Influence of silver on the mechanical properties of Zn-Al eutectoid superplastic alloy

Said R. Casolco<sup>a</sup>, J. Negrete-Sánchez<sup>b</sup>, G. Torres-Villaseñor<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, UNAM, Apdo. P. 70-360, México DF 04510, México

<sup>b</sup>Instituto de Metalurgia, UASLP, Sierra Leona 550, Lomas 2<sup>a</sup> Sección, 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

Received 17 June 2003; received in revised form 26 September 2003; accepted 30 September 2003

## Abstract

Changes in the superplastic behavior of a Zn-Al eutectoid alloy were investigated in tension at strain rates from  $2 \times 10^{-4}$  to  $9 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  at 230 °C. The silver contents were 1.0 and 6.15 wt.% Ag. The presence of the silver addition has a great influence on the stress–strain curve. The main features are the development of region 0 and an increase of the strain rate for superplasticity. The experimental results suggest that the origin of this behavior is related to microstructural refinement induced by the silver content. This effect is compared with Zn-Al alloy.

© 2003 Elsevier Inc. All rights reserved.

**Keywords:** Superplasticity; Zn-Al-based alloys; Zn-Al-Ag

## 1. Introduction

It is a standard procedure in superplasticity to investigate the value of the strain rate sensitivity ( $m$ ) by logarithmically plotting flow stress versus strain rate. Experimental data on Zn-22.3 wt.% Al [1,2] eutectoid superplastic alloy have revealed the presence of a sigmoidal relationship between the applied stress and the strain rate. In general, the experimental data usually divide into three distinct regions as a function of the strain rate. Other authors [3,4] have proposed the existence of four or more regions. At high strain rate (region 3), the value of  $m$  is low and typically  $\leq 0.3$ ,

whereas at intermediate strain rates (region 2), the value of  $m$  is high and typically  $\geq 0.5$ . In the low strain rate (region 1), experimental data of several authors [5] tend to show different values of the slope  $m$  from 0.1 to 0.3. At still lower strain rates than those corresponding to region 1, a region 0 has been observed, with  $m$  value similar to that reported for region 2 [6–8].

Recent experimental evidence has shown that impurities (both level and type) affect the  $m$  values of region 1 [9–12]. In an ultrapure Zn-22.3 wt.% Al alloy with 6 ppm impurities, region 1 is absent. In the eutectoid Zn-Al alloy modified with 2 wt.% Cu [13,14], region 1 shows a  $m$  value close to 0.1. According to Suery and Baudelet [15], these sigmoidal relationships between applied stress and strain rate are only valid in a material that deforms with a constant microstructure. The introduction of microstructural

\* Corresponding author. Tel.: +52-555-622-4641; fax: +52-555-616-1371.

E-mail address: gtorres@servidor.unam.mx (G. Torres-Villaseñor).

Table 1  
SEM-EDX microscopic chemical analysis of alloys (in wt.%)

Alloy	Al	Ag	Si, Fe, Mg	Zn
Zinag1	21.93	1.0	Below 0.15	Bal.
Zinag2	18.84	6.15	Below 0.15	Bal.

changes during deformation will lead to a more complicated stress–strain rate curve, with up to five or six regimes, some of them characterized by high values of the strain rate sensitivity index.

It is the purpose of this paper on the Zn–Al eutectic alloy to examine the influence of silver content on the superplastic behavior and mechanical properties of this alloy. The phases present in the eutectoid alloy with up to 2 wt.% Ag are aluminum solid solution and zinc solid solution. A higher silver concentration causes the formation of  $\text{AgZn}_3$  (hcp)  $\epsilon$  phase, which is stable at room temperature.

## 2. Experimental material and procedure

Samples for superplastic tensile tests were prepared by melting 99.9% purity Al and special high-grade Zn and 99.99% Ag in a graphite crucible in air and

casting into 24-mm-thick ingots. The cast pieces were warm rolled at 350 °C to 1-mm-thick sheet to prepare tensile samples with a 10-mm gauge length and 7-mm width, the gauge length parallel to the rolling direction. To determine superplastic behavior as a function of strain rate, samples were deformed at each strain rate used in this work in the range from  $2 \times 10^{-4}$  to  $9 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  at a constant temperature of 230 °C. After testing, selected samples were mechanically polished and examined microstructurally before and after deformation by SEM. The crystallographic phase identification of the samples was carried out with a Siemens 5000 X-ray diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. Final compositions and designations of the alloys used in the present study are given in Table 1.

## 3. Results

### 3.1. Microstructures

According to the phase diagram, in the ternary Zn–Al–Ag alloy with 1 wt.% Ag (zinag1) and in the 6.15 wt.% Ag (zinag2), the stable structures are  $\alpha$  phase (Al) solid solution and  $\eta$  phase (Zn) solid solution. In

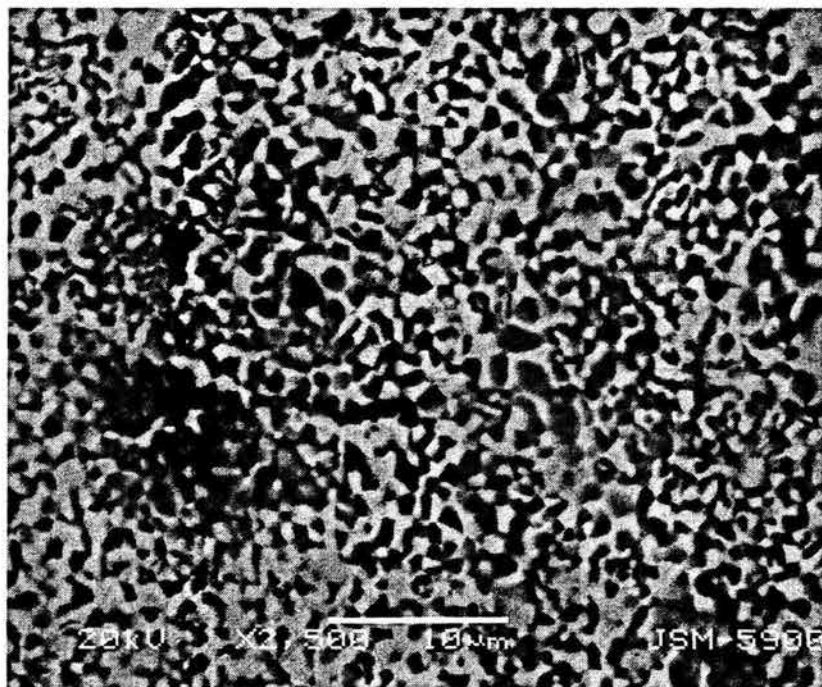


Fig. 1. Typical microstructure of the alloy zinag2 after rolling.

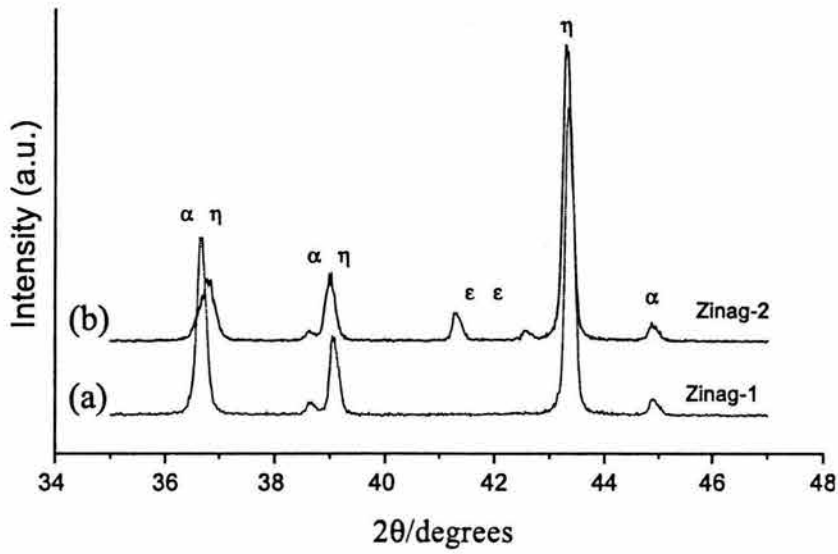


Fig. 2. XRD patterns of zinagl and zinag2 superplastic alloys.

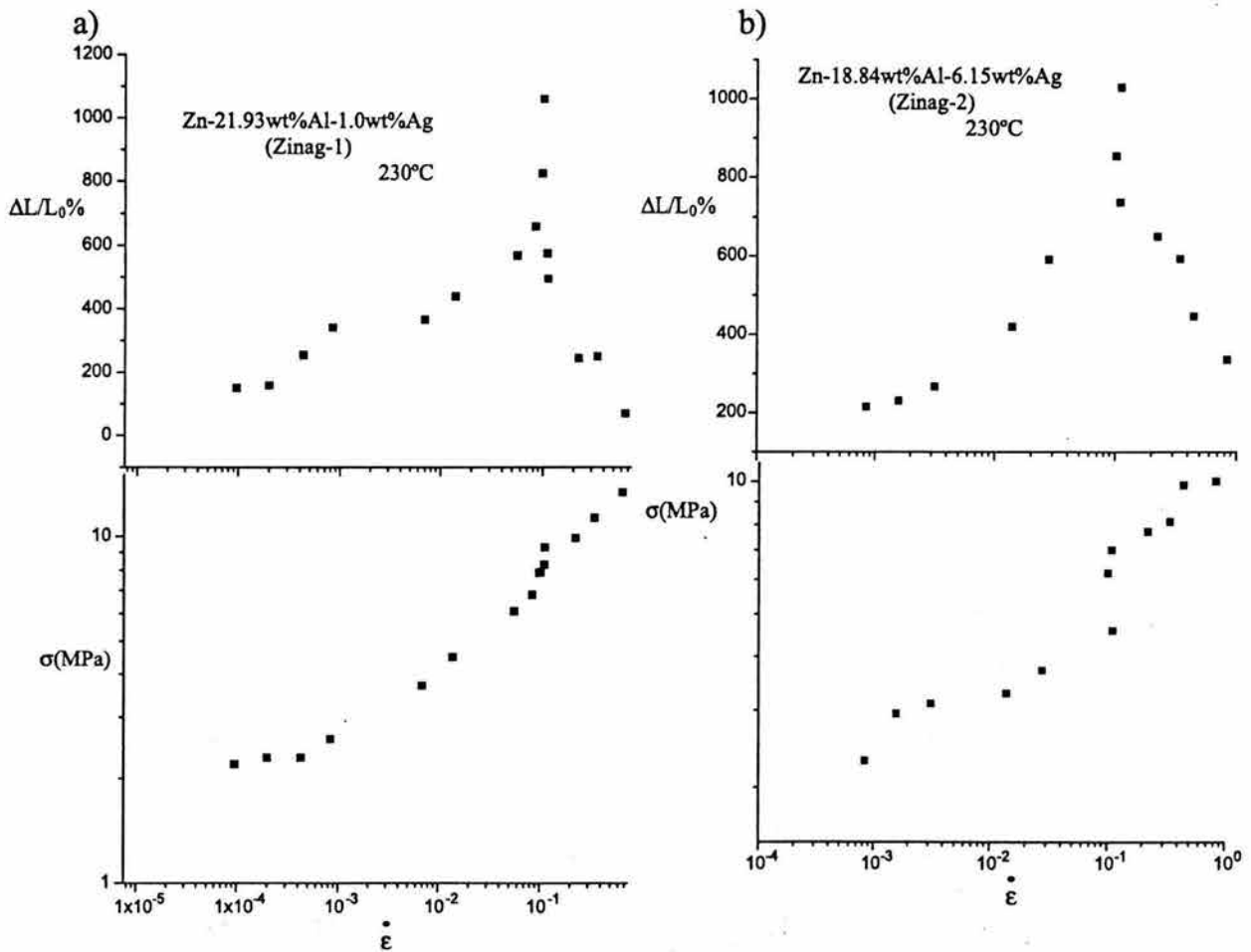


Fig. 3. (a) and (b) The variation in flow stress (top) and elongation to failure (bottom) at 230 °C as a function of strain rate for zinagl and zinag2.

the alloy with 6.15 wt.% Ag, the intermetallic  $\text{AgZn}_3$  exists. Fig. 1 shows a microstructure typical of zinag1 and zinag2 after rolling at 350 °C and 90% to reduction. The microstructure of the alloys consists of fine-grained (below 1  $\mu\text{m}$ )  $\alpha$  and  $\eta$  regions separated by big elongated bright zones of  $\eta$  phase. In the alloy zinag2, the  $\epsilon$  phase ( $\text{AgZn}_3$ ) is not observed probably because it is finally dispersed after rolling but was identified only by X-ray diffraction. Fig. 2 shows X-ray diffractograms of the initial materials zinag1 and zinag2 after rolling at 350 °C. Fig. 2 shows the presence of the aluminum solid solution ( $\alpha$ , fcc) and the zinc solid solution ( $\eta$ , hcp) in the zinag1 alloy and the presence of the intermetallic phase  $\text{AgZn}_3$  ( $\epsilon$ , hcp) in the zinag2 alloy, which was identified by the (002) and (101) reflections that appear at  $2\theta=41.5^\circ$  and  $42.5^\circ$ .

### 3.2. Mechanical behavior

The plots of elongation to failure versus strain rate show that these two alloys exhibit superplastic properties over a range of strain rates (Fig. 3a and b). The flow stress increases with increasing strain rate. Silver raises the strain rate for superplastic deformation from  $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  for the Zn-Al eutectoid alloy to  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  in the alloys of this study. A maximum deforma-

tion of  $\approx 1050\%$  was attained in both alloys. The stress versus strain rate curves show an almost sigmoidal shape. For zinag1, the curve is very similar to the Zn-Al superplastic eutectoid alloy; by contrast, the curve for zinag2 shows a region 0 before the classical region 1. The slope of this region is close to one followed by the classical region 1 between  $2 \times 10^{-2}$  and  $2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; then, region 2 starts with an average slope close to one.

Metallographic examinations were performed after testing to evaluate the structural changes following testing at different strain rates at 230 °C. The microstructures observed near the fracture regions of the specimens deformed at the minimum, superplastic and maximum strain rates show the same fine-grained structure with a greater degree of homogenization as observed by the refinement of the  $\eta$  phase structure and as shown in Fig. 4.

### 4. Discussion

The experimental results show some remarkable differences between the alloy with silver and the pure Zn-Al eutectoid alloy. The strain rate for maximum superplasticity was increased by the presence of silver ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) in comparison with the one observed in

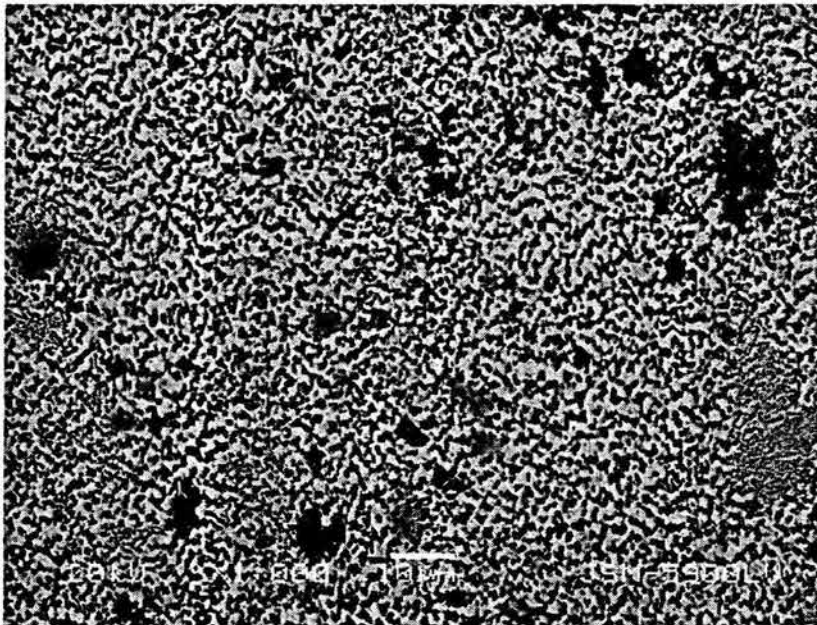


Fig. 4. Microstructures of zinag2 after deformation at 230 °C in the superplastic strain rate region.

the Zn-Al alloy ( $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ). The maximum superplastic deformation is diminished from  $\approx 3000\%$  in Zn-Al to  $\approx 1050\%$  in the alloys of this study. It has been shown by several authors that the strain rate for superplasticity is increased when the grain size is diminished [16–18]. From the observations of the microstructure, it is possible to observe that silver reduced the grain size by about 50% with respect to the Zn-Al superplastic alloys. The region 0, observed in zinag2 with a slope near one, maybe an indication of the existence of diffusional creep as result of diffusion that could be produced by the compositional changes produced in the zinag2 alloy by the dissolution of the  $\epsilon$  phase at the testing temperature as can be observed from the ternary phase diagram of this alloy.

## 5. Conclusions

The additions of Ag to the eutectoid Zn-Al alloy produce a grain refinement, increasing the strain rate for maximum superplasticity.

The presence of the  $\text{AgZn}_3$  intermetallic phase produces a new region 0 in the stress–strain rate curve possibly due to the increase of the diffusion by the dissolution of the intermetallic at the testing temperature.

## Acknowledgements

The authors thank J.M. Gómez de Salazar, J. Quiñones Diez, L. Baños and I. Puente Lee for their technical assistance and DGEP-UNAM and CONACyT (project NC-204) for the financial support.

## References

- [1] Mohamed FA, Langdon TG. Creep at low stress levels in the superplastic Zn-22%Al eutectoid. *Acta Metall* 1975;23: 117–24.
- [2] Mohamed FA, Shei S-A, Langdon TG. The activation energies associated with superplastic flow. *Acta Metall* 1975;23: 1443–50.
- [3] Vale SH, Eastgate DJ, Hazzledine PM. The low strain rate behaviour of superplastic Zn-Al eutectoid alloy. *Scr Metall* 1979;13:1157–62.
- [4] Geckinli AE, Barrett CR. Internal stresses and superplastic flow in the Pb-Sn eutectic. *Scr Metall* 1979;13:113–7.
- [5] Grivas D, Morris Jr JW, Langdon TG. Observations on the differences reported in region I for the superplastic Zn-22% Al eutectoid. *Scr Metall* 1981;15:229–36.
- [6] Coble RLJ. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *Appl Phys* 1963;34(6):1679–82.
- [7] Nabarro FR. Report of a conference the strength of solid. London: Physical Society; 1948. p. 75–9.
- [8] Herring CJ. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Appl Phys* 1950;21:437–45.
- [9] Park K-T, Mohamed FA. Effect of impurity content on cavitation in the superplastic Zn-22 Pct Al alloy. *Metall Trans A* 1990;21A:2605–8.
- [10] Yousefiani A, Mohamed FA. Correlation between former alpha boundary growth kinetics and superplastic flow in Zn-22 Pct Al. *Metall Mater Trans A* 2000;31A:163–72.
- [11] Yousefiani A, Mohamed FA. Superplastic flow and cavitation in Zn-22 Pct Al doped with Cu. *Metall Mater Trans A* 1998; 29A:1653–63.
- [12] Yang S, Earthman JC, Mohamed FA. Effect of Cd on superplastic flow in the Pb-62 wt% Sn eutectic. *Philos Mag A* 1993; 69(6):1017–23.
- [13] Torres-Villaseñor G, Negrete J. Superplastic behavior of Zn-20Al-2Cu at room temperature, superplasticity and superplastic forming. In: Hamilton CH, Paton ME, editors. *Superplasticity and Superplasticity Forming*. PA, USA: The Minerals, Metals and Materials Society; 1998. p. 51–4.
- [14] Martinez E, Montemayor-Alderete J, Muñoz-Andrade D, Torres-Villaseñor G. Discussion of “Effects of tensile stress on microstructural change of eutectoid Zn-Al alloy”. *Metall Mater Trans A* 1996;27A:3330–2.
- [15] Suery M, Baudelet BJ. Theoretical and experimental constitutive equations of superplastic behaviour: discussion. *Mater Sci* 1975;10:1022–8.
- [16] Higashi K, Okada T, Mukai T, Tanimura S. Superplastic behavior at high strain rate of a mechanically alloyed Al-Mg-Li alloy. *Scr Metall Mater* 1992;26:761–6.
- [17] Furukawa M, Ma Y, Horita Z, Nemoto M, Valiev RZ, Langdon TG. Microstructural characteristic ductility in a Zn-22% Al alloy with submicrometer grain size. *Mater Sci Eng A* 1998;241:122–8.
- [18] Furushiro N, Hori S, Miyake Y. High strain rate superplasticity and its deformation mechanism in aluminum alloys. In: Hori S, editor. *International Conference on Superplasticity in Advanced Materials-ICSAM-91*. The Japanese Society for Research on Superplasticity; 1991. p. 557–62.



polished with 1  $\mu\text{m}$  diamond past, and then the samples were exposed to the atmosphere for three weeks before the surface or corrosion tests. The current vs. potential measurements were performed in a 0.5 M NaCl aerated solution prepared from reagent grade NaCl and distilled water. A saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode. The sidewalls of the samples were double painted with enamel, leaving an area of 1  $\text{cm}^2$  in contact with the solution. The samples were initially immersed for 60 minutes to measured the open circuit potential and then the polarization was began from  $-1630$  mV to  $-300$  mV with a scan rate of 10 mV/min at room temperature (22  $^\circ\text{C}$ ).

Before the surface analysis all of the samples (1  $\times$  1 cm) were rinsed in distilled water and cleaned for 15 min in an ultrasonic bath with isopropyl alcohol.

The chemical analysis of the samples and the corroded surface was carried out by Auger Electron Spectroscopy (AES) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). These analyses were performed using a VG Microtech ESCA2000, with a CLAM4 MCD analyser for measuring the kinetic energy of the Auger and photoelectrons.

The AES spectra of Zn LMM, Al KLL, Ag MNN, O KLL and C KLL was obtained using 5 kV, 200  $\mu\text{A}$  electron beam at  $50^\circ$  from the sample normal. The XPS analysis was carried out using the Al  $K_{\alpha}$  X-ray source and the spectra were obtained at  $55^\circ$ . The fitting software of the equipment (VGX900) was used to analyse the spectra. The peak-to-background ratio values (P/B ratio) [6] were measured for the  $E_k N(E_k)$  spectra in order to evaluate the relative total elemental composition. The Auger spectra of the alloys with its passive native oxide were used as fingerprint reference spectra of ZINAG.

For the XPS the chemical composition of the surface and bulk material was determined from the peak area using the atomic sensitivity factors reported by Scofield and corrected by transmission function of the analyzer [7].

The Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) experiments were performed in a 5.5 MeV Van de Graaff accelerator. For this analysis the samples were irradiated with a 700 keV  $^4\text{He}^2$  beam at normal incidence. The backscattered particles were detected by a surface barrier detector, at a scattering angle of  $145^\circ$  in the laboratory frame. The spectra simulation was performed using the SIMNRA<sup>®</sup> code [8]. The RBS was mainly used to measure the Al, Zn and O concentration in the oxidized surface of the alloys.

## RESULTS AND DISCUSSION

It was expected that the noble Ag metal would be beneficial to the corrosion properties of the Zn-Al alloy, instead the temporal evolution of the open circuit potential, as shown in the figure 1, demonstrates that after 60 minutes the potential is less noble for the samples with the larger Ag concentrations. This behavior may be a result of the increased elastic energy related to the lattice deformations caused by the Ag when it is incorporated in the solid solution of the dendritic alloy. Another possible mechanism could be the formation of galvanic pairs promoted by the differential incorporation of Ag in the two phases of the dendritic alloy, further work is required to clarify the exact process.



## The Effect of Ag addition on the corrosion of Zn-22wt%Al Alloys

Flores M.<sup>1\*</sup>, Huerta L.<sup>2</sup>, Casolco S. R.<sup>2</sup>, Muhl S.<sup>2</sup>, Torres-Villaseñor G.<sup>2</sup>, and Luna J.A.<sup>1</sup>

1. Departamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI, Univ. de Guadalajara, A. P. 307, Zapopan, Jal., 45101, México.

2. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, A. P. 70-360, México D.F., 04510, México.

\* E-mail: maflores@cucea.udg.mx

### ABSTRACT

A new Zn-Al-Ag alloy (ZINAG) with mechanical superplastic properties has been developed. In this work four of the Zn-22wt%Al eutectoid alloy doped with between 0.5 to 4.24 wt% Ag have been studied. The superplastic behavior can be explained as a consequence of the fine grain distribution induced during the deformation process. Here the corrosion resistance of these alloys was studied by means of potentiodynamic polarization and measurements of the temporal evolution of the corrosion potential, in a 0.5 M NaCl solution. The corrosion products in the sample surface were analyzed by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Electron Spectroscopy (AES). It was found that the corroded surface had lost more Zn than Al. The surface was examined by SEM and it was seen that the corrosion products adhered to the surface cracks. It was found that the alloy with 2.12 wt% concentration of Ag had the best corrosion resistance in the electrolyte used, but no clear tendency with the Ag concentration was found.

### INTRODUCTION

The Zn-22wt%Al-2wt%Cu alloy called Zinalco is a superplastic material previously developed by one of the authors and whose superplastic behavior and deformation mechanisms have been extensively studied [1-2]. In Zinalco the mechanical and physical properties of the superplastic eutectoid Zn-Al alloy were enhanced by the addition of copper [3,4]. In this study an evaluation has been made of the influence of the substitution of the copper by silver on the corrosion resistance in a saline solution, the mechanical properties will be reported elsewhere. Previously, the corrosion of Zn-22wt%Al-2wt%Cu in a 0.5M NaCl solution was studied and it was reported that the corrosion potential was -1050 mV after 60mins of immersion in the electrolyte. [5]. Since Ag is a more noble metal than Cu it might be expected that Zn-Al-Ag (Zinag) alloy would have a similar or more noble corrosion potential than Zinalco.

This work is the first report on the corrosion resistance studies of the Zn-Al alloys and the analysis of the corrosion products in the surface.

### EXPERIMENT AND METHODS

The specimens were prepared by melting 99.9% pure Al, special high grade Zn and 99.95% pure Ag in a graphite crucible in air and casting into 24 mm thick ingots. The casting was warm rolled at 350°C to a thickness cubic of 10 mm. After testing, selected specimens were mechanically polished and examined by SEM.

Two groups of samples were used for this study: one was used for the electrochemical corrosion and corrosion products analysis and other for the analysis of the natural atmospheric oxidation surface layer. All the substrates were abraded using 600 and 2000 sandpaper and

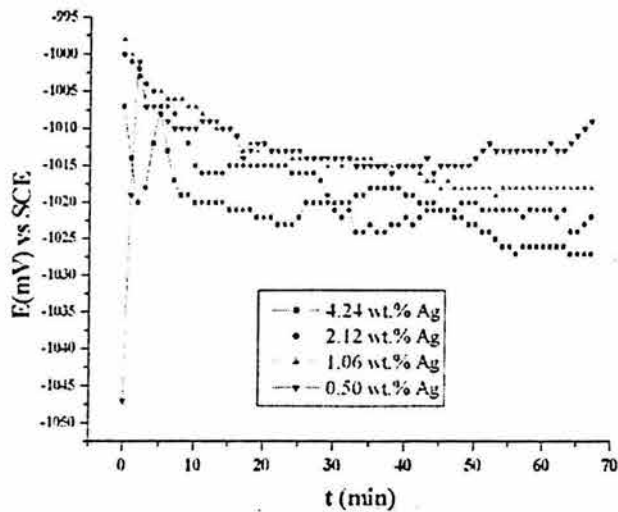


Figure 1. The temporal evolution of corrosion potential of the eutectoid Zn-Al-Ag alloy, for the different Ag concentrations, in a 0.5 M NaCl solution.

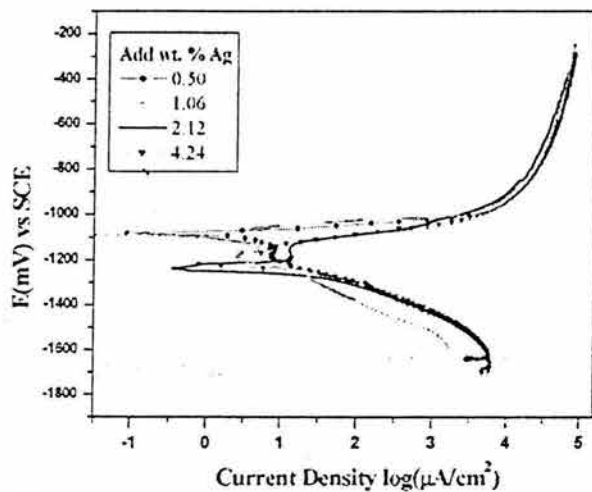


Figure 2. Polarization curves of the eutectoid Zn-Al-Ag alloy, for different Ag concentrations, in a NaCl 0.5 M solution.

For all four Zinag samples at the start of the cathodic part of the potentiodynamic polarization there was an increase in the current, and approximately 60 mV later the surface reaches stability and the current begins to decrease, see figure 2. The cathodic current is higher for the alloys with the higher Ag concentrations. The samples with a low Ag concentration (0.50 and 1.06 wt%) have a corrosion potential nobler than the samples with the larger concentrations (2.12 and 4.24 wt. % Ag). The samples with 2.12 and 4.24 wt% Ag show a difference of about 150mV between the corrosion potential measured at the open circuit potential and the corrosion potential corresponding to zero current in the current-potential curve. This may have been caused by bubble formation on the sample (in some cases this was observed) or some other surface changes. The two samples with most Ag showed a local passivation zone, between  $-1230$  and  $-1130$ mV, where a current reduction occurred. In the

anodic zone at about  $-900$  mV all of the samples have almost the same current but the 2.12 wt.% Ag was slightly lower.

The figure 3 presents the Auger spectra of the 0.5 and 4.12 wt % Ag alloys. The AES results indicated the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aluminum III, oxide) and Zn oxide in the passivated surface with an energy shift of the Al KLL and Zn LMM Auger peaks of 5 and 4 eV, respectively, to the peak positions for the bulk of all samples (fig. 4). Additionally, at the surface a significant O KVV Auger peak at 508.5 eV was observed [9].

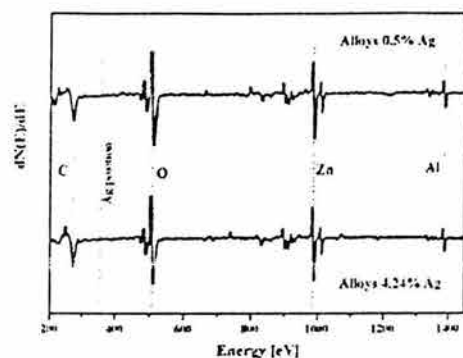


Figure 3. The comparison of the AES spectra of the passivated surface layer of the samples Zinag-0.50 and  $-4.24$  wt %Ag.

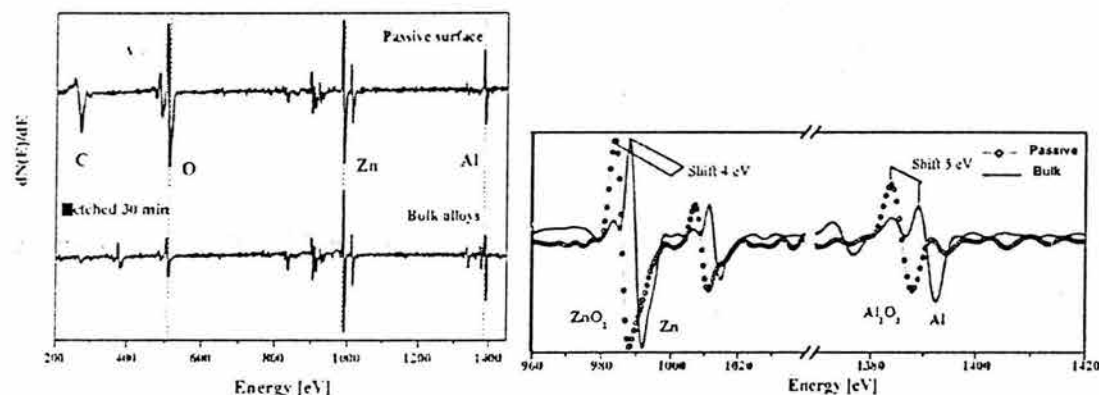


Figure 4. A comparison of the AES spectra of Zinag (1.06 wt.%Ag) sample for the bulk and passivated surface layer. The peak shifts show that the surface oxide is of Al and Zn, as indicated in the figure.

The sample containing 2.14 wt %Ag showed a compact and homogeneous structure and less cracking in the corrosion product; this characteristic was probably responsible for the reduction in the current density at potentials from  $-900$  to  $-400$  mV. The other three samples showed greater indications of crack formation. The fig. 5 shows the surface of different samples after the corrosion test.

The RBS spectra did not display notable variations with the different Ag concentrations in the alloy. The elementary concentration from RBS gave information of the change of the composition to a depth of  $3800 \text{ atm/cm}^2$  ( $\sim 200\text{nm}$ ). A diminution of the concentration of aluminum and oxygen (fig. 6) was observed, in agreement with AES results, in the passivated and etched surfaces (fig 4).

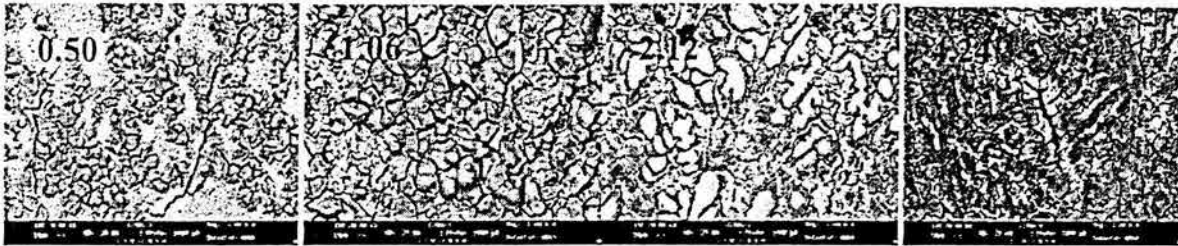


Figure 5. The sample surfaces after the corrosion test (1000 $\times$ ). The micrographs show the different degrees of cracking and compacting of the corrosion products in the surface. Number indicates the wt % of Ag in the alloys.

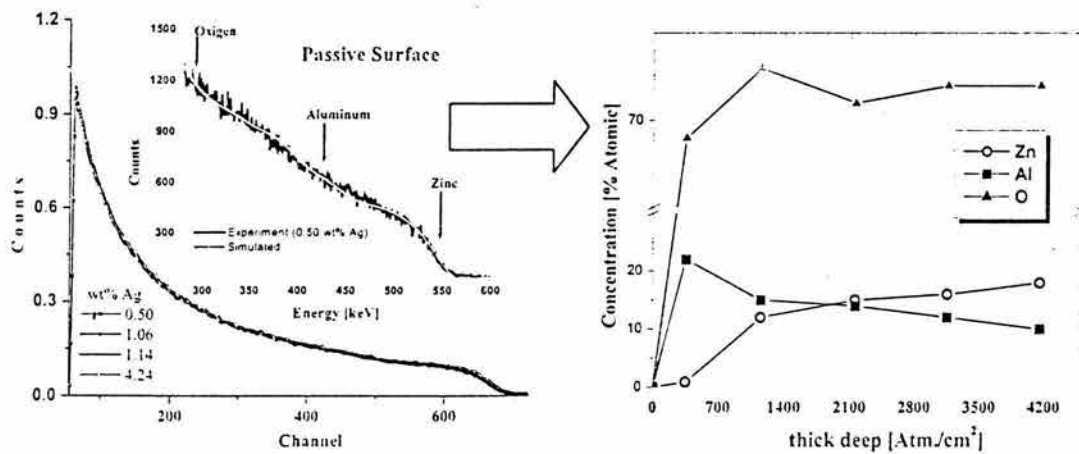


Figure 6. The RBS spectra were similar for all samples. The simulation indicated that the surface passivated layer contains a lower concentration of Al (right graphic).

For the XPS work the C 1s peak at 284.5 eV (Graphite) was used as a reference to quantify the elemental concentration of the samples before and after the corrosion testing. A typical spectra is shown in the figure 7. The peak shift of Zn 2p<sub>3/2</sub> at 119.81 eV corresponds to ZnO and that of Al 2s at 1021.93 eV to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the corroded surface the aluminum and oxygen signals increased relative to that from the zinc. The order of the concentration of Zn and Al in the surface layer, after corrosion relative, to the Ag content in the samples was:

Zn: Zinag-1.06 > Zinag-2.12 > Zinag-4.24 > Zinag-0.50

Al: Zinag-4.24 > Zinag-1.06 > Zinag-2.12 > Zinag-0.50

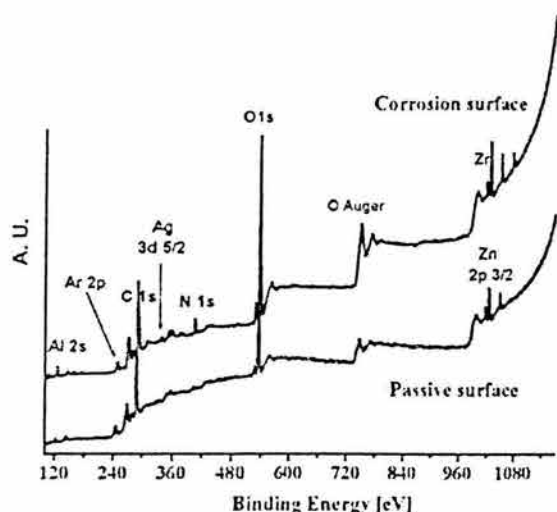


Fig. 5. Characteristic XPS spectrum for the Zinag samples of the 2.12 wt.% Ag.

## CONCLUSIONS

In Zn-Al alloys with concentrations between 0.5 to 4.242 % wt of Ag the corrosion resistance is weakly dependent on the Ag concentration but does not show a clear tendency with this variable. In the solution used and for the studied composition range, the corrosion potential after 1 hour of immersion is less noble for the alloys of higher Ag concentration. The sample with 2.12 wt. % Ag concentration developed a relatively compact surface that produced the lowest current density in the anodic zone in the potentiodynamic polarization scans.

The XPS and AES gave similar results indicating the existence of a passivated surface layer consisting of 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 30% ZnO. This surface analysis techniques indicated that the corrosion is accompanied by a dezincification of the surface. The sample with 2.12 wt.% Ag suffered the least loss of zinc.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank J. C. Pineda for their support in maintaining and operating the accelerator of IFUNAM. The financial support to CONACyT project NC-204 and FQ-UNAM.

## REFERENCES

1. G. Torres-Villaseñor, *Microestructura y Propiedades Mecánicas del Zinalco*, Ciencia, No. 39, México, (1988) 103-111,
2. G. Torres-Villaseñor, "El Aluminio en Latinoamérica", *Estado de la Industria del Aluminio en el Mundo*, Ed. UNAM, México, 1983.
3. Y. H. Zhu, G. Torres Villaseñor, and C. Piña. *J. Mater. Sci.* **29**, (1994) p.1549
4. Ling, F.W. and Laughlin, D.E., *Metall. Trans. A*, **10** (1979) p. 921.
5. M. Flores, O. Blanco, S. Muhl, et al., *Surf. Coat. Technol.* **108-109** (1998) 449-
6. M. P. Seah and I. S. Gilmore, *J. of Vacuum Science & Technology A*, Volume 14 (1996), Issue 3, pp. 1401-1407
7. J.H. Scofield, *Journal Electron Spectrosc.* **8**(1976)129.
8. Mayer Matej, SIMNRA software, F. J. Institut für Plasmaphysik, Germany, 1998.
9. Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T., Taylor J.A. *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 933 (1982).



MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA



Oficina Española de Patentes y Marcas

INSTANCIA DE SOLICITUD

NUMERO DE SOLICITUD

**P200303005**

**03 DIC 18 13:50**  
FECHA Y HORA DE PRESENTACIÓN EN LA O.E.P.M.

FECHA Y HORA PRESENTACIÓN EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.

(4) LUGAR DE PRESENTACIÓN: **MADRID** CÓDIGO **28**

(1) MODALIDAD

**PATENTE DE INVENCION**  **MODELO DE UTILIDAD**

(2) TIPO DE SOLICITUD:

- ADICIÓN A LA PATENTE  
 SOLICITUD DIVISIONAL  
 CAMBIO DE MODALIDAD  
 TRANSFORMACIÓN SOLICITUD PATENTE EUROPEA  
 PCT: ENTRADA FASE NACIONAL

(3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN:  
 MODALIDAD  
 N° SOLICITUD  
 FECHA SOLICITUD

(5) SOLICITANTE (S) APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

NOMBRE

NACIONALIDAD

**ES**

CÓDIGO PAÍS

**ES**

DNI/CIF

**Q2818014I**

CNAE

PYME

(6) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE:

DOMICILIO **RECTORADO . AVENIDA DE SENECA, 2**

LOCALIDAD **MADRID**

PROVINCIA **MADRID**

PAÍS RESIDENCIA **ES**

NACIONALIDAD **ES**

TELÉFONO **91 394 6374**

FAX **91 394 6382**

CORREO ELECTRÓNICO **otri@rect.ucm.es**

CÓDIGO POSTAL **28040**

CÓDIGO PAÍS **ES**

CÓDIGO PAÍS **ES**

(7) INVENTOR (ES)

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

CÓDIGO PAÍS

**ROBLES CASOLCO  
 GÓMEZ DE SALAZAR  
 QUIÑONES DIEZ**

**SAID  
 JOSE MARIA  
 JAVIER**

**MX  
 ES  
 ES**

**MX  
 ES  
 ES**

(8)  EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O ÚNICO INVENTOR

(9) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO:

INVENC. LABORAL

CONTRATO

SUCESIÓN

(10) TÍTULO DE LA INVENCION:

**Colaminación de chapas de aleación ZINAG recubiertas de láminas de Aluminio.**

(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA

SI

NO

(12) EXPOSICIONES OFICIALES LUGAR

FECHA

(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:

PAÍS DE ORIGEN

CÓDIGO PAÍS

NUMERO

FECHA

(14) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASAS PREVISTO EN EL ART. 162 LEY 11/86 DE PATENTES

(15) AGENTE / REPRESENTANTE: NOMBRE Y DIRECCIÓN POSTAL COMPLETA. (SI AGENTE P.I., NOMBRE Y CÓDIGO) (RELLENÉSE, ÚNICAMENTE POR PROFESIONALES)

(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:

- DESCRIPCIÓN Nº DE PÁGINAS.  DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN  
 Nº DE REIVINDICACIONES.  JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASA DE SOLICITUD  
 DIBUJOS. Nº DE PÁGINAS:  HOJA DE INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA  
 LISTA DE SECUENCIAS Nº DE PÁGINAS:  PRUEBAS DE LOS DIBUJOS  
 RESUMEN  CUESTIONARIO DE PROSPECCIÓN  
 DOCUMENTO DE PRIORIDAD  OTROS:  
 TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

**CARLOS AMBRADAS HERANZ  
 VICERRECTOR INVESTIGACIÓN  
 (VER COMUNICACIÓN)**

FIRMA DEL FUNCIONARIO

NOTIFICACIÓN SOBRE LA TASA DE CONCESIÓN.

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 2245/1986.

ILMO SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

informacion@oeprn.es

www.oeprn.es

C/ PANAMÁ, 1 • 28071 MADRID

MOD 31011 - 2 - EJEK PARA EL SOLICITANTE

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO





MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA



Oficina Española de Patentes y Marcas

NÚMERO DE SOLICITUD

**P200303005**

FECHA DE PRESENTACIÓN

PATENTE DE INVENCION

MODELO DE UTILIDAD

(5) SOLICITANTES:	APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL	NOMBRE	NACIONALIDAD	CÓDIGO PAÍS	DN/CF	CNAE	PYME
(7) INVENTORES:	APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD				
	TORRES VILLASEÑOR	GABRIEL	HX				
(12) EXPOSICIONES OFICIALES:	LUGAR	FECHA					
(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:	PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	NÚMERO	FECHA			

MOD. 31.021 - 2 - I.

PAR PARA EL SOLICITANTE

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO





MINISTERIO  
DE CIENCIA  
Y TECNOLOGÍA



Oficina Española  
de Patentes y Marcas

NÚMERO DE SOLICITUD

**P200303005**

FECHA DE PRESENTACIÓN

## RESUMEN Y GRÁFICO

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

**Colaminación de chapas de aleación ZINAG recubiertas de láminas de Aluminio.**

Se describe un procedimiento de colaminación de chapas de aleaciones de la familia ZINAG recubiertas de láminas de aluminio. El producto final obtenido posee mejores propiedades mecánicas que los materiales de partida y gran resistencia a la corrosión. Estas propiedades confieren a estos productos transformados una gran aplicabilidad en diferentes aplicaciones mecánicas y estructurales como en la acuñación de monedas o en la industria del automóvil.

GRÁFICO

(VER INFORMACIÓN)



12

# SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

21	NÚMERO DE SOLICITUD 200303005
22	FECHA DE PRESENTACIÓN 19-DIC-2003
62	PATENTE DE LA QUE ES DMSORIA

31	NÚMERO	DATOS DE PRIORIDAD	32	FECHA	33	PAÍS
----	--------	--------------------	----	-------	----	------

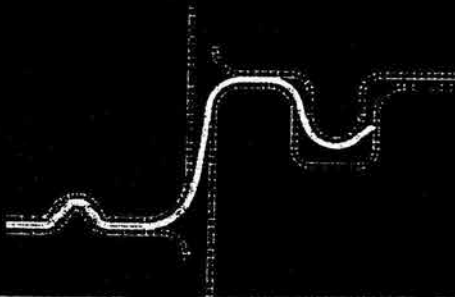
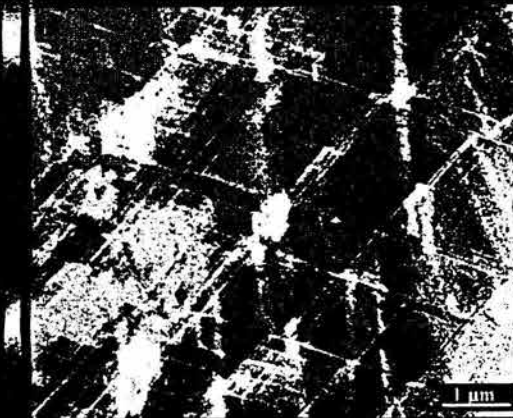
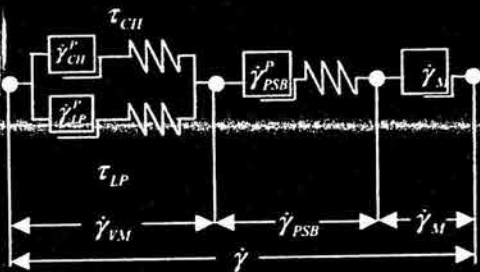
71 SOLICITANTE (S)  
**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
DOMICILIO **AVENIDA DE SENECA, 2 -28040 MADRID** NACIONALIDAD **ES**

72 INVENTOR (ES) **SAID ROBLES CASOLCO/ JOSE Mª GÓMEZ DE SALAZAR/JAVIER QUIÑONES DÍEZ/ GABRIEL TORRES VILLASEÑOR**

51	Int. Cl.	GRÁFICO (SÓLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)
54	TÍTULO DE LA INVENCION <b>Colaminación de chapas de aleación ZINAG recubiertas de láminas de Aluminio.</b>	

57 RESUMEN  
**Colaminación de chapas de aleación ZINAG recubiertas de láminas de Aluminio.**  
**Se describe un procedimiento de colaminación de chapas de aleaciones de la familia ZINAG recubiertas de láminas de aluminio. El producto final obtenido posee mejores propiedades mecánicas que los materiales de partida y gran resistencia a la corrosión. Estas propiedades confieren a estos productos transformados una gran aplicabilidad en diferentes aplicaciones mecánicas y estructurales como en la acuñación de monedas o en la industria del automóvil.**

# Dislocations, Plasticity And Metal Forming



*Editor*

**Akhtar S. Khan**

*Assistant Editors*

**Rehan Kazmi**

**Jianqiu Zhou**

**NEAT PRESS**

# INFLUENCE OF THE INTERMETALLIC PHASE $\text{AgZn}_3$ , ON THE SUPERPLASTIC PROPERTIES OF Zn-Al EUTECTOID ALLOY

Said R. Casolco\*, J. Negrete-Sánchez\*\*, and G. Torres-Villaseñor\*

\*Instituto de Investigaciones en Materiales – UNAM, Apdo. P. 70-360, México DF 04510, MEXICO.

\*\*Instituto de Metalurgia, UASLP, Sierra Leona 550, Lomas 2ª Sección, 78210 San Luis Potosí, S.L.P. MEXICO.

**ABSTRACT** Changes in the superplastic behavior of the Zn-22wt% Al with silver, were investigated in tension at strain rates from  $2 \times 10^{-6}$  to  $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  at  $240^\circ\text{C}$ . The silver content was 6.15 wt% Ag (3 at% Ag). The microstructure of the alloy, consist of two solid solutions, and the intermetallic  $\text{AgZn}_3$ . The intermetallic phase is going to dissolve at the testing temperature ( $240^\circ\text{C}$ ), increasing the grain boundary diffusion, producing the onset of a region "zero" with a strain rate sensitivity index close to one. An increase of the strain rate for superplasticity, in comparison with the eutectoid Zn-Al, was observed.

**INTRODUCTION:** It is a standard procedure in superplasticity to investigate the value of the strain rate sensitivity ( $m$ ) by logarithmically plotting flow stress vs strain rate. Experimental data on Zn-22wt%Al [Mohamed F.A. *et al* 1975] eutectoid superplastic alloy, revealed the presence of a sigmoidal relationship between the applied stress and the strain rate. In general, the experimental data usually divide into three and sometimes four [Vale S.H *et al* 1979] distinct regions in function of the strain rate. At high strain rate (region III), the value of  $m$  is low and typically  $\leq 0.3$ , whereas at intermediate strain rates (region II), the value of  $m$  is high and typically  $\geq 0.5$ . At low strain rate (region I), experimental data [Grivas D. *et al* 1981] tend to show different values of the slope  $m$  from 0.1 to 0.3. At still lower strain rates than those corresponding to region I it has been observed region 0, with  $m$  value similar to that reported for region II. Some experimental evidence has shown that impurities (level and type) affect the  $m$  values of the region I [Kashyap B.P. *et al* 1987]. In an ultra-pure Zn-22wt%Al alloy with 6 ppm impurities region I is absent. These sigmoidal relationship between the applied stress and strain rate are only valid in the case of a material which deforms with constant microstructure. Introduction of microstructural changes during deformation will lead to a more complicated stress-strain rate curve, with up to five or six regimes, some of them characterized by high values of a strain-rate sensitivity index. [Suery 1975].

Is the purpose of this paper on the Zn-Al eutectic alloy to examine the influence of the intermetallic  $\text{AgZn}_3$ , which dissolves around  $230^\circ\text{C}$ , on the superplastic and mechanical properties of the Zn-Al eutectoid alloy.

**PROCEDURES, RESULTS AND DISCUSSION :** The alloys studied in this work were based upon the Zn-Al eutectoid composition with final composition Zn-21.2wt%Al-

6 wt% Ag (zinag). The alloys were warm rolled at 350°C to 1 mm thick sheet. Tensile specimens with 10 mm gauge length, with the gauge length parallel to the rolling direction were cut from this sheet. Tensile tests were performed at strain rate from  $2 \times 10^{-4}$  to  $1.5 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  under a constant temperature of 230°C. After testing, selected specimens were mechanically polished and examined the microstructure of the specimens before and after deformation by SEM. The crystallographic phase identification of the samples was carried out with a Siemens 5000 X-ray diffractometer using  $\text{CuK}_\alpha$  radiation. The grain size of the as rolled material is almost equiaxed and below 1.5  $\mu\text{m}$  (Fig.1) X-ray diffractograms of the initial material, after rolling at 350°C shows the presence of aluminum solid solution ( $\alpha$ , fcc), zinc solid solution ( $\eta$ , hcp) and the intermetallic phase  $\text{AgZn}_3$  ( $\epsilon$ , hcp) recognized by the (002) and (101) reflection that appears at  $2\theta = 41.5$  and  $42.5^\circ$ . The plot of elongation to failure versus strain rate, exhibit superplastic properties with a maximum of deformation of  $\approx 1050\%$  at  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Fig. 2). The strain rate for maximum deformation is an order of magnitude higher than in the case of the pure Zn-Al eutectoid alloy. The flow stress increases with increasing strain rate, and its curve has an almost sigmoidal shape.



Fig. 1 Microstructure of zinag. Grain size is below 1.5 $\mu\text{m}$ . Silver induces a grain refinement in the Zn-Al eutectoid alloy

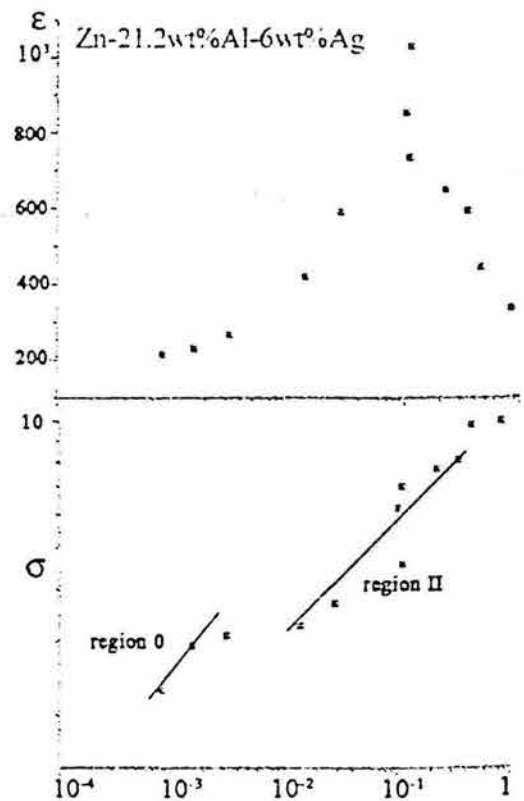


Fig.1 Elongation to failure ( $\epsilon$ ) and flow stress( $\sigma$ ) versus initial strain rate for specimens of zinag tested at 240°C

In the low strain rate range, ( $< 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), the alloy shows a zone zero with  $m$  value near one. The value of  $m = 0.75$  is reached, in the range of  $2 \times 10^{-3}$  to  $10^{-2}$ . This is the classical zone I observed in the Zn-Al alloys. Whereas a relatively average strain - rate sensitivity of 0.94 was obtained for region II.

The experimental results show some remarkable differences between the alloy with intermetallic phase  $\text{ZnAg}_3$  and the pure Zn-Al superplastic alloy. The intermetallic, introduces the zone zero in the stress-strain rate curve and increases the strain rate for superplastic deformation at the same temperature, from  $10^{-2} \text{ s}^{-1}$  to  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  in the alloy of this work. The region zero observed with slope near one, maybe an indication of the existence of a diffusional creep. An increase of the diffusion, that can be the origin of the diffusional creep, could be produced by the dissolution of the  $\epsilon$  phase, at the testing temperature and low strain rate, to produce aluminum solid solution and zinc solid solution. The observed increase of the strain rate for maximum superplastic deformation, in comparison with the Zn-Al superplastic alloy, could be produced by the smaller grain size (below  $1.5 \mu\text{m}$ ) achieved by the addition of silver to the alloy. It has been reported [Lee S.M *et al* 2001] the smaller the grain size of the alloy the higher the strain rate for superplastic deformation.

**ACKNOWLEDGEMENT:** To L. Baños, I. Puente L. for their technical assistance and the financial support from DGEP-UNAM and CONACyT (projet IN204).

#### REFERENCES:

- Grivas D., Morris J.W. and Langdon T.G., 1981, "Observations on the Differences Reported in Region I for the Superplastic Zn-22%Al Eutectoid Alloy", *Scripta Met.* **13**, 115-121
- Kashyap B.P. and Tangri K., 1987 "On the Contribution of Concurrent Grain Growth to Strain Sensitive Flow of a Superplastic Al-Cu Eutectic Alloy", *Metall. Trans A* **18A**, 417-424.
- Lee S.M. and Langdon T.G., 2001, "High Strain Rate Superplasticity in a Zn-22%Al Alloy after Equal-Channel Angular Pressing", *Superplasticity in Advanced Materials ICSAM-2000, Materials Science Forum* **357-359**, 321- 326.
- Mohamed F. A. and Langdon T. G., 1975, "Creep at Low Stress Levels in the Superplastic Zn-22%Al Eutectoid" *Acta Met.* **23**, 117 – 124
- Suery M. and Baudalet B. 1975, "Theoretical and Experimental Constitutive Equations of Superplastic Behavior: Discussion", *J. of Materials Sc.* **10**, 1022-1028
- Vale S. H., Eastgate D. J. and Hazzledine P. M., 1979, "The low Strain Rate Behaviour of Superplastic Zn-Al Eutectoid Alloy", *Scripta Met.* **13**, 1157-1162





MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Oficina Española de Patentes y Marcas

2

INSTANCIA DE SOLICITUD

NUMERO DE SOLICITUD <b>P200202030</b> PATENTE DE INVENCIÓN DE TASAS (Artículo 1.º de la Ley 24/1987) (Artículo 1.º de la Ley 24/1987) FECHA Y HORA DE PRESENTACIÓN EN LUGAR: 07 SEP 05 P.M. 12:44					
FECHA Y HORA PRESENTACIÓN EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M.					
(4) LUGAR DE PRESENTACIÓN: <b>MADRID</b>				CÓDIGO <b>28</b>	
(5) SOLICITANTE (S): APELLIDOS O DENOMINACIÓN SOCIAL <b>UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID</b>		NOMBRE		NACIONALIDAD <b>ES</b>	CÓDIGO PAÍS <b>ES</b>
				DNUCF <b>Q2818014I</b>	CNAE 
				PYME	
(6) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE: DOMICILIO <b>RECTORADO . AVENIDA DE SENECA, 2</b> LOCALIDAD <b>MADRID</b> PROVINCIA <b>MADRID</b> PAÍS RESIDENCIA <b>ES</b> NACIONALIDAD <b>ES</b> TELÉFONO <b>91 394 6374</b> FAX <b>91 394 6382</b> CORREO ELECTRÓNICO <b>otri@rect.ucm.es</b> CÓDIGO POSTAL <b>28040</b> CÓDIGO PAÍS <b>ES</b> CÓDIGO PAÍS <b>ES</b>					
(7) INVENTOR (ES): APELLIDOS <b>GÓMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS</b> <b>ROBLES CASOLCO</b> <b>QUIÑONES DIEZ</b>		NOMBRE <b>JOSE MARIA SAID</b> <b>JAVIER</b>		NACIONALIDAD <b>ES</b> <b>ES</b>	CÓDIGO PAÍS <b>ES</b> <b>ES</b>
(8) <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O ÚNICO INVENTOR			(9) MODO DE OBTENCIÓN DEL DERECHO: <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESIÓN		
(10) TÍTULO DE LA INVENCIÓN: <b>Procedimiento de fabricación y conformado superplástico de las aleaciones Zn - Al - Ag</b>					
(11) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA: <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(12) EXPOSICIONES OFICIALES: LUGAR FECHA					
(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:					
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NUMERO	FECHA	
(14) EL SOLICITANTE SE ACOGE AL APLAZAMIENTO DE PAGO DE TASAS PREVISTO EN EL ART. 162. LEY 11/86 DE PATENTES <input type="checkbox"/>					
(15) AGENTE /REPRESENTANTE: NOMBRE Y DIRECCIÓN POSTAL COMPLETA. (SI AGENTE P.L, NOMBRE Y CÓDIGO) (RELLENSE, ÚNICAMENTE POR PROFESIONALES)					
(16) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN: <input type="checkbox"/> DESCRIPCIÓN N.º DE PÁGINAS: <input type="checkbox"/> N.º DE REIVINDICACIONES: <input type="checkbox"/> DIBUJOS. N.º DE PÁGINAS: <input type="checkbox"/> LISTA DE SECUENCIAS N.º DE PÁGINAS: <input type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCIÓN DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD				FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE  <b>AGUSTÍN ZAPATA GONZÁLEZ</b> <b>VICERRECTOR DE INVESTIGACIÓN</b>	
				FIRMA DEL FUNCIONARIO 	
NOTIFICACIÓN SOBRE LA TASA DE CONCESIÓN: Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 2245/1986.					

MOD. 31011 - 2 - EJEMPLAR PARA EL SOLICITANTE

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO





MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA



Oficina Española de Patentes y Marcas

3

HOJA DE INFORMACION COMPLEMENTARIA

NUMERO DE SOLICITUD 7200202030

FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

MODELO DE UTILIDAD

(5) SOLICITANTES:		APELLIDOS O DENOMINACION SOCIAL	NOMBRE	NACIONALIDAD	CODIGO PAIS	DN/CI/F	CNAE	PYME
(7) INVENTORES:		APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD		
		TORRES VILLASEÑOR		GABRIEL		ES		
(12) EXPOSICIONES OFICIALES:				LUGAR		FECHA		
(13) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:				CÓDIGO PAIS		NUMERO		FECHA
PAIS DE ORIGEN								

MOD. 3102 - 2 - EJEMPLAR PARA EL SOLICITANTE

NO CUMPLIMENTAR LOS RECUADROS ENMARCADOS EN ROJO



NÚMERO DE SOLICITUD

P 20 020 20 30

FECHA DE PRESENTACIÓN

## RESUMEN Y GRÁFICO

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

Procedimiento de fabricación y conformado superplástico de las aleaciones Zn - Al - Ag.  
Método de fabricación, tratamiento y posterior conformado superplástico de las aleaciones de la familia ZINAG (Zn - Al - Ag) que consiste en la fabricación de lingotes de nuevas aleaciones base Zn con contenidos diferentes en aluminio y plata, de aplicación en la industria como material estructural. El método incluye una colada en hornos eléctricos o de combustión sin necesidad de realizar un control atmosférico y su posterior tratamiento termomecánico con el fin de obtener el tamaño de grano adecuado para que el material presente un comportamiento superplástico.  
Asimismo se describen las condiciones de temperatura y sollicitación (velocidad de esfuerzo) para conseguir deformaciones de cada una de las aleaciones superiores al 1000 %.  
La técnica permite el desarrollo y fabricación de componentes de estructuras complejas con una calidad final elevada tanto desde el punto de vista mecánico como el de su apariencia visual.

GRÁFICO



<b>SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION</b>			(21) NÚMERO DE SOLICITUD 200202030
(31) NÚMERO	DATOS DE PRIORIDAD (32) FECHA	(33) PAÍS	(22) FECHA DE PRESENTACIÓN 5-SEP-2002
(71) SOLICITANTE (S) UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID-			(82) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
DOMICILIO AVENIDA DE SENECA, 2 -28040 MADRID			NACIONALIDAD ES
(72) INVENTOR (ES) JOSE MARÍA GÓMEZ DE SALAZAR Y CASO DE LOS COBOS/SAID ROBLES CASOLCO/JAVIER QUIÑONES DÍEZ/GABRIEL TORRES VILLASEÑOR/			
(51) Int. Cl.	GRÁFICO (SÓLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)		
(54) TÍTULO DE LA INVENCION Procedimiento de fabricación y conformado superplástico de las aleaciones Zn - Al - Ag			
(57) RESUMEN Procedimiento de fabricación y conformado superplástico de las aleaciones Zn - Al - Ag Método de fabricación, tratamiento y posterior conformado superplástico de las aleaciones de la familia ZINAG (Zn - Al - Ag) que consiste en la fabricación de lingotes de nuevas aleaciones base Zn con contenidos diferentes en aluminio y plata, de aplicación en la industria como material estructural. El método incluye una colada en hornos eléctricos o de combustión sin necesidad de realizar un control atmosférico y su posterior tratamiento termomecánico con el fin de obtener el tamaño de grano adecuado para que el material presente un comportamiento superplástico. Asimismo se describen las condiciones de temperatura y sollicitación (velocidad de esfuerzo) para conseguir deformaciones de cada una de las aleaciones superiores al 1000 %. La técnica permite el desarrollo y fabricación de componentes de estructuras complejas con una calidad final elevada tanto desde el punto de vista mecánico como el de su apariencia visual.			