

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO FACULTAD DE QUÍMICA

"ANALYSIS OF DENDRITIC GROWTH IN CASTING ALLOYS A356 WITH Cu AND MODIFIED WITH Sr, BY: OPTICAL MICROSCOPY, POLES FIGURES."

ACTIVIDAD DE INVESTIGACIÓN

PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

> PRESENTA ALINE HERNÁNDEZ GARCÍA



México, D.F.

2010.



Universidad Nacional Autónoma de México



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. Jurado asignado.

Presidente:	Prof. M. en C. María Eugenia Noguez Amaya
Vocal:	Prof. I.Q.M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco
Secretario:	Prof. Dr. José Alejandro García Hinojosa
1 ^{er.} Suplente	Prof. M. en I. Adrian Manuel Amaro Villeda
2 ^{do .} Suplente	Prof. M. en C. Sergio García Galán

El presente trabajo fue desarrollado en los Laboratorio de solidificación, Laboratorio de simulación, Laboratorio de análisis químico, Laboratorio de metalografía, Laboratorio de Microscopia Electrónica, Laboratorio de ensayos mecánicos, Taller mecánico, Laboratorio de arenas, Laboratorio de DRX de la USAI de la Facultad de Química UNAM y Laboratorio de DRX de textura de la ESFM del IPN.

Dr. José Alejandro García Hinojosa.

ASESOR.

Aline Hernández García

SUSTENTANTE

AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. José Alejandro García Hinojosa, por dirigir este trabajo y por compartir su experiencia y conocimientos.

Al I.Q.M. Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco, M. en I. Adrian Manuel Amaro Villeda y el M. en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo por sus valiosas recomendaciones y soporte durante la realización de las muestras en el laboratorio de fundición.

A la M. en C. María Eugenia Noguez Amaya, por sus sugerencias en este trabajo y su apoyo durante la carrera.

Al Ing. Iván Puente Lee por su constante soporte en la realización de los análisis a estas muestras durante todo el proyecto, por medio de microscopia electrónica de barrido y aporte de ideas de caracterización de las mismas. Por sus clases de microscopia.

A la M. en C. María Cecilia Salcedo Luna por su apoyo en la realización de barridos DRX convencionales y las clases de introducción a DRX.

Al Dr. Jesús Gómez Palacios y la Dra. Gabriela Gómez Gasga por su apoyo para la realización de figuras de polos y ODF's, así como las clases sobre el tema de textura por DRX.

Al I.Q.M. José G. Ramírez Vieyra por la realización de pruebas mecánicas de las muestras.

A Francisco T. Estéves Alcázar por su ayuda en la preparación de muestras e interpretación de resultados.

A la Facultad de Química, a la USAI de la Facultad de Química de la UNAM y a la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN.

Al apoyo financiero de los proyectos PAPIIT en especifico IN100206.

DEDICATORIA.

Dedico este trabajo primordialmente a un grupo de mujeres que han sido mi inspiración, empezando por las que conforman mi familia, ya que son generaciones de mujeres que han dedicado su vida por sacar adelante esta familia y porque a lo largo de sus vidas siempre han buscado un cambio para bien, siempre han buscado seguir evolucionando, así pues menciono sus nombres de estas maravillosas mujeres sin las cuales no habría encontrado el rumbo a tomar y sin las cuales a su vez no sabría disfrutar de los matices de la vida: María Luisa Gómez† (aunque no tuve el placer de conocerte los relatos sobre ti me inspiraron), Concepción García Gómez† (Fuiste y siempre serás de las mujeres más grandes en mi vida F.E.C.), Alicia García García (que puedo decir... te debo todo en absoluto, desde la vida hasta la guía a través de ella, mi compañera que me ha apoyado siempre), Guadalupe García García (mi tía de ilusiones, a pesar de estar las cosas mal siempre sonríes), mi tía Ruth Parra (siempre entusiasta y nunca quieta, con una cantidad de energía impresionante) LAS QUIERO MUCHO!!!.

Fuera de mi familia quiero mencionar a tres grandes mujeres en mi vida, la maestra Herminia Lara Acosta, la maestra María Eugenia Noguez Amaya y la Dra. Silvia Landgrave Ibáñez porque siempre buscan la manera de continuar aprendiendo, de seguir avanzando, porque las reglas que a veces pone la sociedad no son barreras para ellas.

Todas las antes mencionadas son grandes luchadoras sociales desde mi punto de vista y les hago un pequeño reconocimiento a través de este trabajo.

De los hombres que más admiro y siempre admirare me gustaría mencionar (de mi familia) al gran Javier Cecilio Rebollar Bustamante†, que fue todo un ejemplo profesional para mi, a mi querido tío el maestro Luis Ángel García García (Guichito de la Hermana República de Veracruz)LOS QUIERO MUCHO!!!.

De los hombres que admiro fuera de mi familia se encuentran el GRAN Salomón Quiroz Álvaro, me guiaste, me apoyaste, me enseñaste y nunca dejaste de creer en mí, gracias por ver siempre más allá de las cosas... gracias por todo tu cariño eres maestro entre maestros. Porque todo debes hacerlo con FE, ESPERANZA Y CARIDAD.

A mi maestro Juan Cárdenas García, por todas sus enseñanzas y apoyo. A Mauricio Ochoa Carmona por enseñarme a ver la vida de un modo distinto, por ser un Sol. Así mismo al profesor Bernardo Campillo por su tiempo, su apoyo, su forma de ver la vida, por ser siempre sonriente...

GRACIAS A USTEDES POR SUS ENSEÑANZAS DE VIDA...

Y pasando a las dedicatorias más informales...

A mis primas y primos Elisa, Ruth, Gaby, Luis, Rafael, Rodrigo, Agust y anexo Juan Carlos

A mi amigo desde la primaria Cesar Nava, de la secu a Eloísa, Thalía, Roció. De la super banda de la voca a Marisol, Yuriko, Jesús Gallegos, Paul, Carlos, Julio Cesar, Paco, Toñito, Manuel (y Sei), Viri, Hayde, Arturo y Toñito (Sahotome). De ESIQIE a mi amigo Rogelio (Rollilius), Roberto Rivas, de ESIME a Roberto Almeida. De FQ a mi super amigo Adán Navarro, Rodrigo (Roy), a Emmanuel, Jair (Bob), a Gaby Sak, Chabela, a Daniel, Ricardo (Copy), Roxana, Nadia, Adair Jiménez (Oax), Lulu (pelusita), mi super amiga Lupe, Arturo Ugalde, Francisco Topiltzin, Arturo (hijo), Carlos Mares, la pequeña Clau, Almita, Iván Puente, Delia Xóchitl, Jorge Luis Rojas Díaz (el Koko), Cristián Maldonado, a Eudoxio (Dochito), Gerardo Ayuso, Wiener Cruz, Lamberto Díaz, Arturo Hdz., a super Huitzilihuitl (Huichis), a Iván (T), a Judith (Jochita) y Judith grande, Juan Manuel Hdz., a Sergio Serna, Yessenia Moreno, Luis (Guaguaras).

Gracias a todos mis niños de estancia. A los profesores José Ramírez Vieyra, Ignacio Beltrán†, Edgar Onofre (otro amigote mío), Francisco Javier Rodríguez, Antonio Huerta, Juan de la Rosa (Juanito), Marco Aurelio Ramírez, Sergio García, Gerardo Arámburo, Bernardo Campillo, a las maestras Rosa Elba Rivera y Balbina Ojeda. Gracias por compartir sus conocimientos y experiencia conmigo.

A Roberto R.M., Carlos T.A., Paul M.M., Juan Manuel H.L., Iván P., por su tiempo, infinita paciencia, cariño, por todas las cosas que me brindaron, mil gracias.

A M:·M:· Iván P.L. por enseñarme el siguiente paso y hacerme ver que no es malo continuar creciendo, por mostrarme otra perspectiva del mundo, por ser un compañero con quien compartir otras ideas, otras formas de ver.

A todos ustedes gracias por estar en este mundo conmigo.

También dedicó este trabajo a los que no creyeron en mí nunca, porque me sirvieron como impulso para continuar.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, por resguardarme desde pequeña, por ser mi segundo hogar, porque en las buenas y en las malas siempre estuvo para mí, porque cuando estaba derrotada me recibió con los brazos abiertos, porque me ha dado sustento y a mi familia, porque sin ti no existiría.

"Solo lo absoluto merece el acompañamiento de la eternidad." José Vasconcelos INDICE.

PAGINA

1.	Protocolo del proyecto	1
	1.1. Titulo del proyecto	1
	1.2. Clave	1
	1.3. Introducción	1
	1.4. Objetivos de la investigación	2
	1.5. Materiales y métodos	
	1.5.1. Estrategias y Metodología de Investigación	3
	1.5.1.1. ETAPA1. Documentación y análisis de la bibliografía.	3
	1.5.1.2. ETAPA 2. Diseño Experimental.	3
	1.5.1.3. ETAPA 3. Simulación termodinámica de la	5
	solidificación de las aleaciones.	
	1.5.1.4. ETAPA 4. Fabricación de las aleaciones y obtención	6
	de las curvas de enfriamiento a partir de sistemas de	
	adquisición de daros asistidos por computadora.	
	1.5.1.5. ETAPA 5.Análisis de concordancia de la simulación	7
	termodinámica y las curvas de enfriamiento experimentales.	
	1.5.1.6. ETAPA 6. Caracterización metalografíca de las	8
	aleaciones experimentales.	
	1.5.1.7. ETAPA 7. Análisis de concordancia entre el análisis	9
	metalografico y las fases predichas termodinámicamente	
	por Thermocalc.	
	1.5.1.8. ETAPA 8. Evaluación de las propiedades mecánicas	10
	tensiles y correlación con las características	
	microestructurales de la aleación.	
	1.5.2. Materiales y Equipo.	10
	1.6. Revisión bibliográfica preliminar.	11
	1.6.1. Referencias bibliográficas.	17
2.	Artículo (versión en español)	20
3.	Artículo	30

1. PROTOCOLO DEL PROYECTO

1.1. Titulo del Proyecto al que perteneció la alumna: "Desarrollo de Aleaciones Complejas Al-7Si-XCu-YMg-ZNi"

1.2. Clave: PAPIIT IN100206-3

1.3. Introducción:

En el proyecto se desarrollo un estudio sistemático del efecto de la adición de altos niveles de los elementos aleantes principales (Cu, Mg y Ni) sobre la microestructura y propiedades de la aleación hipoeutéctica Al-7 Si, con el propósito de obtener una precipitación controlada de la fracción y morfología de los intermetálicos durante la solidificación, de forma tal que se promueva un incremento significativo en sus propiedades mecánicas en condiciones de colada. Para ello a la aleación base AI-7Si se le adicionaran en fase líguida cantidades específicas de Cu, Ni y Mg las cuales definirán la fracción de intermetálicos, eutécticos binario, terciarios, cuaternario o complejos. La morfología de estos se controlara principalmente adicionando agentes modificadores como el Sr, el cual afecta el Si eutéctico acicular y algunos intermetálicos que se convertirán a morfologías menos dañinas y más finas, las cuales generalmente tienen morfologías globulares o de símbolos chinos. El propósito es obtener a partir del control microestructural durante la solidificación las máximas propiedades mecánicas en condiciones de colada y sin tratamiento térmico adicional. Considerando que el tratamiento térmico de las aleaciones coladas Al-Si consume hasta 30 hrs/proceso adicionales, esto resulta en un incremento significativo del costo del material. Lo anterior lleva a beneficios como son: reducción del costo de proceso del material, generar mayores perspectivas de aplicación especialmente estructurales como lo demanda actualmente la industria automotriz, obtener de altas propiedades en condiciones de colada, así como una alta relación propiedades/densidad.



1.4. Objetivos de la investigación:

Los principales objetivos que se pretendieron alcanzar en este proyecto experimental son:

- a) Predecir la formación de las fases precipitadas y la fracción correspondiente por medio del simulador termodinámico llamado Thermocalc, así como las temperaturas a las cuales se forma cada microconstituyente en la aleaciones bajo estudio.
- b) Fabricar las aleaciones experimentales y realizar la caracterización metalográfica cualitativa y cuantitativa (análisis de imágenes) de la microestrructura por medio de microscopia óptica, así como la composición química puntuales y mapeos elementales de las mismas por microscopia electrónica de barrido apoyada por técnicas EDS, tanto para aleaciones sin Sr y con Sr.
- c) Obtener y analizar las curvas de enfriamiento experimentales en condiciones de solidificación cercanas al equilibrio, asistidas por computadora y en base a la primera derivada determinar las temperaturas de precipitación de los diferentes intermetálicos.
- d) Evaluar el grado de concordancia entre la caracterización metalográfica experimental y la simulación termodinámica (Thermocalc) de las fases, fracciones y temperaturas de precipitación.
- e) Evaluar el efecto de modificación de los microconstituyentes primarios, secundarios y complejos principalmente por la adición de Sr.
- f) Evaluar las principales propiedades mecánicas tensiles (resistencia a la tensión, resistencia a la cedencia, % de elongación y modulo de Young), así como la dureza Brinell de las aleaciones experimentales y determinar el grado de incremento o decremento de las mismas en relación a la aleación base Al-7Si en condiciones de colada y con tratamiento térmico de solubilización- envejecimiento.



- g) Incluir en el proyecto la participación de jóvenes de licenciatura y posgrado en el campo de investigación del diseño de aleaciones ligeras con altas relaciones propiedades/densidad.
- h) Presentar los resultados obtenidos en foros nacionales e internacionales.
- Publicar las resultados en revistas especializadas de circulación nacional e internacional.



1.5. Materiales y métodos.

1.5.1. Estrategias y Metodología de Investigación

Las estrategias, metodologías, así como las técnicas específicas de investigación que se aplicarán en la realización de cada una de las etapas que involucra el presente proyecto se describen a continuación:

1.5.1.1 ETAPA1. Documentación y análisis de la bibliografía.

En esta etapa se ha realizado una amplia revisión sobre el tema, de los resultados de la misma se desprende la falta de estudios sistemáticos para evaluar el efecto de los elementos aleantes más importantes en las aleaciones hipoeutécticas AI-Si, como lo son el Cu, Mg y Ni. Esta actividad se desarrollara continuamente durante todo el proyecto, con el propósito de tener información relevante y actual sobre el tema. La Documentación en base a artículos de revistas especializadas se realizara en los bancos de datos digitales de la UNAM, especialmente en las bibliotecas del Instituto de Física y el Instituto de Materiales.

1.5.1.2. ETAPA 2. Diseño Experimental

Considerando el efecto individual de los aleantes y con el propósito de establecer la estrategia de interacción sistemática entre el efecto de los elementos aleantes bajo estudio (Cu, Mg y Ni) sobre la aleación base Al-7Si se partirá de un diseño experimental del tipo 3²X2, en los cuales se definen los siguientes niveles de adición de aleantes, para Cu: 1, 1.5 y 2 %, para Mg: 1, 1.5 y 2.0 % y para: Ni 0.25 y 0.50 %, el cuadro de diseño experimental se presenta en la Tabla 1. Las aleaciones se fabricaran en dos condiciones sin modificar y modificadas esencialmente con Sr. Lo que lleva a un total de 36 aleaciones.



	% Cu	% Mg	% Ni
		1.0	0.25
			0.50
	1.0	1.5	0.25
			0.50
		2.0	0.25
			0.50
		1.0	0.25
			0.50
	1.5	1.5	0.25
Al-7 Si			0.50
		2.0	0.25
			0.50
		1.0	0.25
			0.50
	2.0	1.5	0.25
			0.50
		2.0	0.25
			0.50

Tabla 1. Diseño experimental para la manufactura de aleaciones multicomponentes.



De las cuales en la tabla 2 se observan las composiciones propuestas de todas las muestras experimentales para la realización del artículo presente, así como la nomenclatura que se empleara para identificarlas.

Nombre	Si	Cu	Mg	Ni	Sr	Al
A356	7	0.3	0.35	0.02	0.0	Bal.
A356M	7	0.3	0.35	0.02	0.02	Bal.
1.5 Cu	7	1.5	0.35	0.02	0.0	Bal.
1.5 CuM	7	1.5	0.35	0.02	0.02	Bal.
2 Mg	7	0.3	2	0.02	0.0	Bal.
2 MgM	7	0.3	2	0.02	0.02	Bal.
0.5 Ni	7	0.3	0.35	0.5	0.0	Bal.
0.5 NiM	7	0.3	0.35	0.5	0.02	Bal.
1.5Cu2Mg	7	1.5	2	0.02	0.0	Bal.
1.5Cu2Mg	7	1.5	2	0.02	0.02	Bal.
1.5Cu2Mg0.5Ni	7	1.5	2	0.5	0.0	Bal.
1.5Cu2Mg0.5NiM	7	1.5	2	0.5	0.02	Bal.

Tabla 2. Nomenclatura y composiciones de las muestras experimentales (%peso)

*Letras resaltadas son las composiciones que se proponen modificar.



1.5.1.3. ETAPA 3. Simulación termodinámica de la solidificación de las aleaciones

En esta etapa se realizara la simulación termodinámica de la solidificación al equilibrio de las aleaciones experimentales mencionadas en la tabla1, para lo cual se utilizara el software llamado Thermocal. A partir de los resultados generados por este simulador se podrán determinar parámetros de análisis térmico como son las temperaturas a las cuales precipitan las diferentes fases: soluciones sólidas, eutécticos e intermetálicos. Así como las fases que precipitan, la fracción correspondiente en base a la composición química y así como la estequiometría más común de los intemetálicos, para lo cual es muy importante contar con la base de datos más adecuada. Se generara una base de datos de las aleaciones bajo estudio para utilizarse posteriormente en las etapas 5 y 7 de este proyecto.

1.5.1.4. ETAPA 4. Fabricación de las aleaciones y obtención de las curvas de enfriamiento a partir de sistemas de adquisición de daros asistidos por computadora

En esta etapa se fabricaran las aleaciones experimentales, para ello se utilizará un horno de resistencia eléctrica con crisol de carburo de SiC conectado a un control de temperatura de ±6 C de variación. Se fundirán cargas de peso promedio de 3.5 Kg de cada aleación, utilizando como materiales de carga la aleación AI-7Si, aleaciones maestras de AI-20%Mg y AI-& % Ni y Cu puro grado conductor para introducir la cantidad correspondiente de aleante. El agente modificador se adicionara en forma de aleación maestra AI-10 % Sr, y casos especiales Na en forma de sal comercial, o muy pequeñas cantidades de Be en forma de metal puro.

De cada una de las cargas se obtendrán curvas de enfriamiento por triplicado, con la finalidad de asegurar la repetibilidad experimental, cada muestra de análisis térmico tiene un peso del orden de los 200 gr. Para ello se fabricaran moldes de arena aglutinada con silicato-CO₂ con un diámetro interior de 2 cm y 5 cm de alto colocados en un dispositivo aislante para favorecer solidificaciones cercanas al equilibrio, en cada molde se colocara un termopar tipo K siempre en la misma



posición (al centro de la pieza), el cual será cubierto con tubos de cerámica, estarán conectados a un adquisidor de datos en el que se almacenaran los datos correspondientes de la disminución de la temperatura en función del tiempo, para posteriormente obtener la curva de enfriamiento correspondiente. Las curvas obtenidas, serán procesadas y analizadas en base al curva nominal y la primera derivada de la misma, de donde se obtendrán los parámetros de solidificación de cada aleación.

Posteriormente cada muestra será cortada a la mitad y caracterizada siguiendo la metodología planteada en la etapa 6 de este proyecto.

La composición química de cada carga (aleación) se determinara por espectrometría de emisión atómica, con el objeto de tener las composiciones más cercanas a las definidas en el diseño experimental, de ser necesario se recurrirá a espectrometría de absorción atómica, ambas técnicas están disponibles en departamento de Ingeniería Metalúrgica. En los análisis se tendrá especial cuidado con el Cu, Mg, Ni y Sr.

El material restante será vaciado en moldes de arena para obtener tres barras, las cuales serán maquinadas para obtener probetas de tensión de dimensiones acordes a normas ASTM, en las cuales se evaluarán las propiedades mecánicas correspondientes de acuerdo a las metodologías propuestas en la etapa 8 del proyecto.

1.5.1.5. ETAPA 5.Análisis de concordancia de la simulación termodinámica y las curvas de enfriamiento experimentales

En esta etapa se realizara un análisis de concordancia de los resultados simulados por Thermocalc y las curvas de enfriamiento, para los principales parámetros de solidificación de las aleaciones experimentales como lo son: temperaturas de liquidus (inicio de la solidificación), magnitud del sobreenfriamiento en la zona de liquidus, temperatura de solidificación de la fase eutéctica principal, magnitud del sobreenfriamiento en la zona de solidificación eutéctica, efecto del Sr sobre la magnitud del sobreenfriamiento eutéctico,



temperaturas a las cuales precipitan segundas fases, intermetálicos y eutécticos complejos. Estos parámetros son muy importantes ya que rigen el fenómeno de solidificación el cual define las características microestructurales de las aleaciones, a partir de las cuales se puede explicar las propiedades mecánicas de las mismas. Así mismo servirá para validar el desempeño y utilidad dl simulador Thermocalc

1.5.1.6. ETAPA 6. Caracterización metalografíca de las aleaciones experimentales

En esta etapa se realizará la caracterización metalográfica de la microestructura de las aleaciones obtenidas en la etapa 4. Para ello las muestras del análisis térmico serán cortadas en dos partes simétricas, una de ellas será preprarada por técnicas metalográficas tradicionales, es decir corte, desbaste fino en lijas 240, 320, 400 y 600, adicionalmente se podrá utilizar la lija mil para un mejor acabado de las mismas, finalmente serán pulidas a espejo utilizando alúmina de 0.3 micras y de ser necesario de 0.05 micras y como lubricante una solución de tartrato de amonio al 2 % en peso, para evitar la oxidación y el manchado de la microestructura.

La primera etapa de caracterización se realizara utilizando microscopia óptica la cual a su vez se realizara en dos niveles, microscopia cualitativa y microscopia cuantitativa. Previo al análisis por microscopia óptica es muy importante la selección del reactivo de ataque así como las condiciones de ataque (tiempo, temperatura y forma de ataque), mediante el cual se revelaran con la máxima nitidez y claridad las fases y microconstituyentes presentes. Para ello se partirá del reactivo tradicional que es una solución al 0.5-1 % vol de HF fresca, la cual revela con nitidez el eutéctico principal Al-Si. Como reactivos complementarios se tiene una solución de NAOH al 5-10 % en peso la cual es recomendada en la bibliografía para revelar el intermetálico CuAl2 y el Mg2Si realizándose el ataque a 70 C. Finalmente los intermetálicos ricos en Ni pueden revelarse con un reactivo que es una mezcla de los siguientes ácidos: 0.5 % vol. HF, 1.5 % vol de HCl y 2.5



% vol de HNO3 en solución acuosa, con ataques a temperatura ambiente entre 5 y 25 seg.

En el primer nivel de análisis que es por microscopia óptica cualitativa, se determinara base а la morfología característica en los principales microconstituyentes presentes, así como su ubicación en la microestructura de colada, entre estos están las fases principales que son la solución sólida base Al, el eutéctico principal Al-Si y Si acicular de la fase eutéctica, la presencia de fases secundarias que son: los intermetalicos base hierro en forma de agujas de AlSiFe5, las fases ricas en Cu en forma de colonias eutécticas finas o fases másicas interdendríticas, los intermetálicos ricos en Ni los cuales presentan bloque masivos de color café característico, los finos intermetálicos ricos en Mg que se presentan de coloraciones obscuras casi negras, mezcladas con el eutéctico principal Al-Si, así como los adicionales intermetálicos complejos precipitados.

En el segundo nivel de análisis que es por microscopia óptica cuantitativa asistido por análisis de imágenes se determinaran las características cuantitativas de la microestructura como lo son: la fracción de cada una de las fases presentes, la magnitud del espaciamiento interdendritico el grado de modificación del eutéctico principal y el de los eutécticos complejos o intermetálicos, eventualmente podrá evaluarse el tamaño de magrograno ASTM.

La segunda etapa de caracterización se realizara por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) acoplado a la técnica de microanálisis de EDS, mediante la cual será evaluada esencialmente la composición química de los intermetálicos presentes, la distribución de los elementos de la aleación por medio de mapeos elementales y técnicas de análisis de barrido lineal.

Los datos de la fracción de cada fase obtenidos por microscopia óptica asistidos por análisis de imágenes y los de composición química (estequiometría) de los intermetálicos, servirá para validar los resultados obtenidos por el simulador Thermocalc, lo cual será comentado en le etapa 7 de este proyecto.



1.5.1.7. ETAPA 7. Análisis de concordancia entre el análisis metalografico y las fases predichas termodinámicamente por Thermocalc

En esta etapa se realizara el análisis de concordancia de los resultados obtenidos por Thermocalc de las fracciones y estequiometria de los intermetálicos precipitados comparados con el de las fracciones precipitadas obtenidas por análisis de imágenes y la composición química de las fases obtenidas por microscopia electrónica de barrido-EDS. Con esto se podrá validar la funcionalidad del simulador Thermocalc. Datos que serán muy valiosos para publicarse en revistas internacionales y explicar el comportamiento de las aleaciones coladas bajo estudio.

1.5.1.8. ETAPA 8. Evaluación de las propiedades mecánicas tensiles y correlación con las características microestructurales de la aleación.

En esta etapa se evaluaran en probetas de tensión en condiciones de colada, normalizadas por ASTM, las principales propiedades tensiles como lo son: la resistencia a la tensión, la resistencia a la cedencia, el % de elongación, el modulo de Young, así como la dureza Brinell. Estas propiedades serán correlacionadas con la calidad microestructural de las aleaciones, es decir con las fases y fracción precipitada definida por la composición química, así como por la morfología de cada una de ellas definidas por la presencia o no de agentes modificadores. Con ello se podrá determinar el efecto sistemático de la adición de los aleantes bajo estudio y su impacto sobre la propiedades mecánicas, parámetros que servirán para ampliar el campo de aplicación de estas aleaciones ligeras. Se determinara finalmente la condición para alcanzar la máxima relación propiedades/densidad, que es muy importante en el desarrollo actual de materiales de alta calidad, especialmente en aleaciones ligeras en condiciones de colada.

1.5.2. Materiales y Equipo.

Aleaciones maestras:

- Aleación comercial A356.
- Aleación maestra Al-31.6Cu.



- Aleación maestra Al-31.7Mg
- Aleación maestra Al-9.8Ni.
- Aleación maestra Al-5Ti-1B.
- Aleación maestra Al-10Sr.

Materiales para fabricación de copas y moldes:

- Arena sílica (No. AFS 80-90)
- Silicato de sodio (aglutinante)
- Gas CO₂ (catalizador).
- Arena en verde (6% bentonita cálcica, 4% bentonita sódica, 4% humedad, resto arena Oklahoma)
- Modelo de sistema de colada de barras de tensión.

Equipo y herramientas:

- Adquisidor de datos (lothec Daq/56)
- Espectrómetro de emisión atómica (SPECTROLAB M8)
- Termopares tipo K (Cromel-Alumel) armados con bifilares cerámicos.
- Conectores macho-hembra.
- Horno de resistencia eléctrica Lindberg Blue M
- Mufla.
- Crisol de carburo de silicio AT 16.
- Pinzas y maneral para el manejo del crisol.
- Lanza para desgasificación.
- Gas argón.
- Escorificante.
- Cucharon para toma de muestras de metal líquido.
- Cucharilla para retirar escoria.
- Campana para introducir aleantes.



1.6. Revisión bibliográfica preliminar:

La bibliografía reporta estudios e investigaciones, en los cuales se analiza el efecto de algunos elementos aleantes sobre la microestructura, propiedades y la respuesta al tratamiento térmico de algunas aleaciones AI-Si hipoeutécticas los cuales son referidos en la primera parte de los siguientes párrafos Sin embargo antecedentes de estudios sistemáticos del efecto de elementos aleantes mediante los cuales se promueve la formación de fase benéficas complementadas con la modificación de la morfología de las fases formadas, por métodos de tratamiento en fase líquida son escasos. En la segunda parte de estos antecedentes se resume la experiencia adquirida a través de la investigación en el departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química con este tipo de aleaciones complejas. De la bibliografía se pueden citar algunos estudios interesantes relacionados con la temática de este proyecto.

Primeramente, Samuel, F H; Ouellet, P; Samuel, A M; Doty, H W, investigan para la aleación 319 con contenidos hipoeutécticos de Si y 3.5 % Cu el control de las fases Mg2Si, así como intermetálicos base hierro y base Cu formados por enfriamientos lentos, las cuales en formas masivas disminuyen las propiedades mecánicas. Para ello tratan en fase líquida la aleación con Mg y Sr. Sus resultados indican que la presencia de Mg promueve la precipitación de los intermetálicos Al8Mg3FeSi6, Mg2Si y Al5Mg8Cu2Si6. Mientras que la presencia de Sr disuelve la largas agujas de intermetálico Al5FeSi. Cuando el Mg y el Sr se adicionan conjuntamente la presencia de la fase beta o Al5FeSi es reducida, ya que se transforma en el intermetálico Al8Mg3FeSi6. la caracterización de las fases se realiza mediante análisis térmico, microscopia óptica, análisis de imágenes. MEB acoplada a técnicas de análisis EDS.

Por otra parte Chen, J; Qi, X; Wang, W; Bian, X A, los cuales realizan estudios de como se intensifica la modificación del Si eutéctico en aleaciones Al-Si hipoeutécticas con altos contenidos de Mg cuando se adicionan niveles de 0.20 % Sb en conjunto con 0.60 % Mg, así como el efecto sobre las propiedades mecánicas correspondientes,



En estudios adicionales, Heusler, L; Schneider, W., estudian el efecto benéfico que tiene la adición de Sr sobre el tamaño de la particular de intermetálico, con lo cual se mejora la resistencia a la tensión, sin embargo altos contenidos de Sr pueden generar elevada absorción de hidrógeno. El efecto del Sr es más sensible en aleaciones que solidifican lentamente y con altos contenidos de Si en los cuales se promueven estructuras más homogéneas.

Por otro lado, Ourfali, M F; Todd, I; Jones, H, estos autores estudian fundamentalmente el efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la morfología y cantidad de partículas de la fase Mg2Si para el caso de aleaciones Al-Mg-Si, los resultados definen la velocidad a la cual se lleva a cabo la transición de poliédrica irregular a poliédrica regular. Otros autores como Serak, J. y Vojtech, D., realizan estudios para caracterizar las fases complejas de aleaciones Al9Si2Cu(MnCr) y la relación que tiene la morfología de las mismas con la velocidad de enfriamiento. Se determina que el incremento de Mn y Cr engrosan los brazos de las fases intermetálicas con morfologías poliédricas y de estrella, lo cual afecta la colabilidad de estas aleaciones. En el trabajo de Warmuzek, M; Sek-Sas, G; Lech, Z, se reporta la evolución de la morfología microestructural de los intermetalicos precipitados durante la solidificación. Se estudia para el caso de aleaciones Al-Si hipoeutécticas la morfología de los intermetálicos en función de la composición química (concentración de Fe y Mn) y la velocidad de enfriamiento, parámetros que determinan la morfología específica de los intermetálicos.

Los investigadores Palle Nagendra y colaboradores, han desarrollado un método cuantitativo para predecir y minimizar la cantidad de fases eutécticas masivas Al2Cu durante la solidificación de aleaciones Al-Si-Cu. La simulación de la solidificación de estas aleaciones en función de las variables del proceso de fundición permite el control de estas fases, los resultados son comparados mediante el análisis de curvas de enfriamiento. En el trabajo de Markoli, B; Spaic, S; Zupanic, F, estudian la presencia de fases intermetálicas complejas multicomponentes en aleaciones Al-Si-Cu (3 a 4 %) como la Al5(FeMe)3Si2 en donde Me puede ser Mn, Cr, Co, Cu o (Cu+Mn+Cr+...). Estas fases presentan



morfologías predominantemente poligonales o estrelladas en las cuales están contenidos estos elementos de transición, y los cuales afectan a las propiedades mecánicas y comportamiento de las aleaciones. Otro interesante trabajo realizado por Shahestari, S G; Moemeni, H, estudian para la aleación A356 el efecto de la adición de Cu (0.2 a 2.5 %) sobre las propiedades mecánicas en diferentes condiciones de solidificación (moldes de grafito, arena, cobre y hierro). Los intermetálicos precipitados son estudiados por MEB-EDS y microscopia óptica, los resultados finales indican que las mejores propiedades se alcanzan con contenidos de 1.5 % de Cu y solidificación en moldes de grafito.

También Jie, W; Chen, Z; Reif, W; Muller, K, estudian el efecto del llamado supercalentamiento (calentamientos entre 720 y 950 C) en la estructura solidificada de la aleación Al-7Si-0.55Mg, sus resultados indican que por efecto del sobrecalentamiento las fases perjudiciales aciculares base Fe son transformadas a formas de esqueleto cambio que no es produce por la presencia de Sr, se reduce ligeramente el espaciamiento interdendrítico, se modifica el eutéctico interdendrítico eutéctico a niveles comparables a los producidos por el Sr y finalmente este cambio microestructural mejora la resistencia de la aleación. En otro estudio Warng, P-S; Liauh, Y-J; Lee, S-L; Lin, J-C, estudian el efecto de la adición de Be sobre la microestructura de la aleación A319 (Al-Si-Cu) en condiciones de colada y con tratamiento térmico. Para el caso de las condiciones de colada, la presencia del Be incrementa la temperatura del eutéctico Al-Al2Cu de 515 a 522 C, adicionalmente la morfología acicular dañina del intermetálico de Fe es cambiada a morfología tipo símbolo chino que son mucho menos perjudiciales, así mismo la fase acicular del Si eutéctico es convertida a formas más globulares. Otros autores como Gomes, R M; Sato, T; Tezuka, H; Kamio, A, estudiaron el efecto de la presencia de Fe y Ni en aleaciones Al-Si-Cu-Mg hipereutécticas básicamente en la etapa de tratamiento térmico. Los elementos bajo estudio incrementan en gran medida la densidad de dislocaciones e influyen en la formación de la llamada fase Q que es un intermetálico del tipo Al5Cu2Mg8, el cual puede ser modificado en su esteguiometria de acuerdo a la relación Cu/Mg en la matriz.

También Edwards, G A, Sigworth, G K y colaboradores, estudian la influencia del Si, Cu, Mg y Fe, en aleaciones base Al, solidificadas direccionalmente en el rango de 0.1 a 10 C/s. Sus resultados indican que el Cu provoca la mayor tendencia a la formación de microporosidad, mientras que contenidos de Si entre 4.5 y 9 % decrecen la cantidad de porosidad. Finalmente el Fe y el Mg en contenidos menores al 0.5 % no tiene un efecto significativo sobre la presencia de porosidad En trabajos de Smith, R; Caceres, C; St. John, D; Edwards, G, estos investigadores trabajan con aleaciones base Al con contenidos de 4.5 a 9 % de Si, 1 a 4 % de Cu, 0.1 a 0.5 % Mg y 0.20 a 0.50% Fe. Aplicando técnicas de microscopia óptica, obtienen que la presencia de Fe promueve la precipitación de la fase beta rica en Fe, mientras que con exceso de Fe y presencia de Mn y Cu se favorece la fase alfa rica en Fe. Con altos contenidos de Mg se promueve la formación de intermetálicos ricos en Fe y Mg. Cuando el % de Cu es mayor al 1 % se promueve la formación de CuAl2 y Al5Cu2Mg8Si6. El incremento en el contenido de Si no tiene un efecto significativo en la precipitación de intermetálicos, básicamente afecta la fracción de Si eutéctico presente.

Yao, J-Y; Edwards, G A; Zheng, L-H; Graham, D A, estudian el efecto de la concentración de Fe y Mn sobre la aleación Al-5%Si-4%Cu-0.4%Mg, la aleación fue solidificada direccionalmente y analizadas por microscopia óptica, análisis térmico y MEB. Se encontró que durante la solidificación se presentan tres etapas principales: la formación y crecimiento de las dendritas primarias de Al, la formación del eutéctico binario Al-Si y finalmente la formación de eutécticos cuaternarios complejos. Para el caso de aleaciones base Al con Ni, los investigadores hindúes, Kumar, R; Chakrabarti, A K; Chatterjee, U K, realizan estudios de la modificación de la microestructura de aleaciones Al-Ni, adicionando una aleación maestra Al-15Mg como agente modificador. Se observo que tanto el eutéctico como la fase primaria de Al3Ni en una aleación hipereutéctica puede ser modificada de formas cuboidales a morfologías globulares mediante la adición de 4.5 % de aleación Ni-Mg.



Es importante mencionar dentro de estos antecedentes los trabajos publicados por Backerud y colaborares, los cuales han caracterizado las fases presentes en la aleación A356 comercial (Al-7Si), tanto por presencia del elemento aleante principal Si como el de las impurezas tolerables y sugeridas por las normas correspondientes como son: Fe, Mn, Mg, Zn, entre otros. Otro trabajo también muy importante es el publicado por Gruzleski y colaboradores los cuales reportan técnicas de análisis térmico para el análisis microestructural de aleaciones colas base Al-Si.

En lo que respecta a la investigación y experiencia adquirida sobre la manufactura y caracterización microestructural y de propiedades mecánicas de aleaciones complejas base AI-Si hipoeutécticas tratadas con agentes modificadores (Sr y Na) y con adiciones de aleantes Cu, Mg y Ni se tienen los siguientes antecedentes.

Respecto al uso y efecto de agentes modificadores, se ha investigado el efecto de los dos modificadores comerciales más importantes que son el Sr y el Na sobre la morfología del Si eutéctico de aleaciones hipoeutécticas Al-Si, al respecto se han evaluado diferentes variables como: efecto de la concentraciones en la aleación, eficiencia y decaimiento, efecto de la temperatura y tiempo de permanencia, así como estudios del proceso de modificación en el molde con Sr, se han caracterizado algunas aleaciones comerciales base Sr, así como el grado de modificación evaluado en función de las variables mencionadas. Los resultados de estos estudios han sido presentados en diferentes foros científicos, publicados en las memorias de los mismos, y también publicado en algunas revistas nacionales e internacionales (referencias propias 1, 2, 3, 4, 5).

En relación a las experiencia adquiridas en estudios de investigación sobre el efecto conjunto de la adición de agentes modificadores y de aleantes, también se han hecho algunos trabajos con las aleaciones, AI-7Si- (0.5, 1.0 y 2.0)Cu, AI-7Si- (1, 1.5, 2.0)Mg y AI-7Si-(0.5, 1.0)Ni con y sin agente modificador (Sr). En estas se han ensayado técnicas de control de composición química. Considerándolas esencialmente como aleaciones ternarias han sido caracterizadas microestructuralmente por microscopia óptica identificando cada una de las fases

de acuerdo a su morfología y ubicación, también se han realizado ataques selectivos para la identificación de las fases en base a su coloración particular, se ha evaluado el grado de modificación(cambio morfológico) de las fases y microconstituyentes presentes. Por microscopia electrónica de barrido se ha determinado la composición química de cada microconstituyente por técnicas EDS, se ha evaluado el efecto del agente modificador sobre la morfología de las fases intermetálicas ricas en Cu, Mg y Ni, así como la redistribución de estos elementos (grado de homogeneidad), antes y después de la modificación. Respecto a propiedades mecánicas se tiene evaluadas algunas propiedades mecánicas como resistencia a la tensión y cedencia, % de elongación y dureza Brinell Los resultados en este sentido también han sido presentados y publicados en memorias de congresos científicos especializados, así como publicado en algunas revistas nacionales o internacionales (referencias propias 6, 7, 8, 9). Algunos de estos estudios fueron realizados en conjunto con la Universidad de Gante en Bélgica a través de una estancia de investigación de dos meses, los resultados fueron presentados en algunos foros internacionales y la publicación de un artículo internacional (X, X), por lo que es importante para el proyecto y para la propia UNAM reactivar esta importante colaboración. En relación a la experiencia de curvas de enfriamiento obtenidas por adquisidores de datos asistidos por computadora, se tiene experiencia en la caracterización de algunas aleaciones Al-Si, compositos de matriz base Al, así como en otras aleaciones como los son los hierros grises y nodulares (10, 11, 12).

1.6.1. Referencias Bibliográficas

- Samuel, F H; Ouellet, P; Samuel, A M; Doty, H W, Effect of Mg and Sr additions on the formation of intermetallics in Al-6 wt.% Si-3.5 wt.% Cu-(0.45) to (0.8) wt.% Fe 319-type alloys, Metallurgical and Materials Transactions A (USA). Vol. 29A, no. 12, pp. 2871-2884A. Dec. 1998
- Chen, J; Qi, X; Wang, W; Bian, X AF Title Study on the intensifying effect of magnesium on modification of antimonium in Al-alloys, Foundry (China), vol.
 3, pp. 3-7, Mar. 1998.



- Heusler, L; Schneider, W AF: Author Affiliation VAW Title Refining of aluminum die cast alloys--a critical review, Giesserei (Germany), vol. 85, no. 8, pp. 76-81, 18 Aug. 1998.
- Ourfali, M F; Todd, I; Jones, H, Effect of Solidification Cooling Rate on the Morphology and Number per Unit Volume of Primary Mg2Si Particles in a Hypereutectic Al-Mg-Si Alloy, Metallurgical and Materials Transactions A. Vol. 36A, no. 5, pp.1368-1372A. May 2005
- Serak, J; Vojtech, D, Influence of (AlSiFeMnCr) intermetallic phases on the casting properties of AlSi9Cu2FeMnCr alloys, Aluminium (Germany). Vol. 78, no. 5, pp. 384-387. May 2002
- Warmuzek, M; Sek-Sas, G; Lech, Z Microstructure evolution in presence of the transition metals (Fe, Mn, and Cr) in the Al-Si alloys. Biuletyn Instytutu Odlewnictwa. Vol. 4, no. 6, pp. 4-11. 2002
- Palle, Nagendra; Vijayaraghavan, Ravi; Zindel, Jacob Wesley; Donlon, William Thomas; Allison, John Edmond Method for optimizing mechanical strength of a casting using microstructure predictions, Ford Global Technologies, Inc
- Markoli, B; Spaic, S; Zupanic, F, The intermetallic phases containing transition elements in common AI-Si cast alloys, Aluminium. Vol. 80, no. 1-2, pp. 84-88. Jan.-Feb. 2004
- Shahestari, S G; Moemeni, H, Effect of copper and solidification conditions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Me alloys, Journal of Materials Processing Technology. Vol. 153-154, pp. 193-198. 10 Nov. 2004
- Jie, W; Chen, Z; Reif, W; Muller, K, Superheat Treatment of *AI*-7Si-0.55Mg Melt and Its Influences on the Solidification Structures and the Mechanical Properties Metallurgical and Materials Transactions A (USA). Vol. 34A, no. 3A, pp. 799-806A. Mid-Mar. 2003



- 11.Warng, P-S; Liauh, Y-J; Lee, S-L; Lin, J-C, Effects of Be addition on microstructures and mechanical properties of B319.0 alloys Materials Chemistry and Physics (Switzerland). Vol. 53, no. 3, pp. 195-202. June 1998
- 12.Gomes, R M; Sato, T; Tezuka, H; Kamio, A, Precipitation behavior of P/M hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloys containing Fe and Ni, Materials Transactions, JIM (Japan). Vol. 39, no. 3, pp. 357-364. Mar. 1998
- 13.Edwards, G A; Sigworth, G K; Caceres, C H; St. John, D H; Barresi, J, Microporosity formation in Al-Si-Cu-Mg casting alloys, One Hundred First Annual Meeting of the American Foundrymen's Society, Rosemont; IL; Seattle, WA; USA; 3-4 Sept. 1996; 20-23 Apr. 1997. pp. 809-818. 1998
- 14.Smith, R; Caceres, C; St. John, D; Edwards, G, The microstructure of Al-Si-Cu-Mg alloys, Materials Research 96. Vol. III; Brisbane; Australia; 12 July 1996. pp. 140-143. 1996
- 15.Yao, J-Y; Edwards, G A; Zheng, L-H; Graham, D A, Directional solidification of Al-Si-Cu-Mg alloy, Materials Science Forum. Vol. 217-222, no. 1, pp. 183-188. 1996
- 16.Kumar, R; Chakrabarti, A K; Chatterjee, U K, Modification Of Aluminum-Nickel Alloys, Foundry Management and Technology. Vol. 131, no. 5, pp. 33-37. May 2003
- 17.Backerud L., Guocai C, Tamminen J., Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, AFS/SKANALUMINIUM 1990, Printed in USA
- 18.Gruzleski J., Closset B., Mulazimoglu H, Tenekedjiev N., Microstructures and Thermal Analysis of Strontium-Trated Aluminum-Silicon Alloys, AFS 1995, Printed in USA.



ANALISIS DEL CRECIMIENTO DENDRITICO EN UNA ALEACION DE COLADA A356 CON Cu Y MODIFICADA CON Sr, MEDIANTE MICROSCOPIA OPTICA Y FIGURAS DE POLOS

Francisco Esteves-Alcazar¹, Alejandro Garcia-Hinojosa¹, Aline Hernandez-Garcia¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica Fac. de Química

Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria S/N

Coyoacan 04510 México D.F, Tel: 00 52 55 56225225

Palabras claves: A356, AI, tratamiento líquido, textura, DRX.

Resumen.

Un factor que define las propiedades en los metales como es el aluminio es el plano o dirección de crecimiento, porque eso es lo que crea la anisotropía. En el caso de la aleación A356 (AI-7Si-0.3Mg) en condiciones de colada se presenta una morfología dendrítica con precipitados de Si (eutéctico) en formas aciculares o de placas, las cuales influyen junto con el tamaño de grano en las propiedades finales de la aleación. La matriz puede llegar a ser muy importante ya que es la fracción más grande de la microestructura, por lo tanto, en una pieza de colada si se promueve un crecimiento unidireccional, la pieza presentará varias direcciones de calor. Pero no sólo el Si eutéctico determina la dirección preferencial de crecimiento, también es importante la presencia de elementos aleantes así como de modificadores del silicio eutéctico causadas por la adición de Sr.

Introducción.

Las aleaciones de aluminio han incrementado su importancia debido a sus aplicaciones ingenieriles, por lo que es fundamental el desarrollo de nuevas aleaciones. Por otro lado es muy importante tener en mente que existen aleaciones comerciales que son empleadas en la industria por sus propiedades, como es el caso de la aleación A356 (AI-7Si), la cual, al hacerle ciertos cambios en su microestructura puede modificar significativamente sus propiedades mecánicas.

Para el estudio de una nueva aleación es importante conocer sus propiedades físicas y mecánicas, estas propiedades son gobernadas por la microestructura, la



cual es del orden de micrómetros (granos, precipitados y dendritas) o del orden de Amstrongs (red cristalina), esta es la importancia que conduce a realizar este estudio identificando las fases y explicando las propiedades.

Para llevar a cabo el estudio de la dependencia de las propiedades con la orientación de crecimiento fueron empleadas diferentes técnicas: metalografía a color con luz polarizada, difracción de rayos X y medición de figuras de polos. Los materiales cristalinos pueden diferir dependiendo de las propiedades cristalográficas, a este fenómeno se le conoce como anisotropía.

Como ya se indicó, existen direcciones cristalográficas de crecimiento preferenciales durante la solidificación, este fenómeno es conocido como textura y como se mencionó anteriormente las propiedades de un material varían de acuerdo a la anisotropía por lo que es necesario determinar estas direcciones preferenciales. Sin embargo, para hacerlo, es necesario contar con un sistema que pueda distinguir las direcciones presentes en cada grano o en cada dendrita. Hay dos técnicas, entre otras, una es la microscopia de imagen orientacional y la otra es la medición de figuras de polos aplicando difracción de rayos X, las dos tienen sus orígenes en el principio básico que es la medida de los ángulos de Euler.

La existencia de anisotropía en materiales policristalinos puede alterar sus propiedades macroscópicas, por lo que es importante entender la distribución y la preferencia de diferentes orientaciones cristalográficas presentes en un área. Basados en el hecho de que el aluminio, en forma elemental, presenta anisotropía es de esperarse que también sus aleaciones.

Desarrollo Experimental.

Como parte de las pruebas realizadas inicialmente, se hizo la prueba de microdureza en una aleación comercial A356, en diferentes puntos de la matriz donde se encontraron significativas diferencias y que algunos de estos valores estaban relacionados entre sí, todos dentro de la escala de dureza de la aleación, esto se atribuyo a la existencia de textura en la muestra; por lo que se decidió realizar un estudio más a fondo de la textura presente en estas aleaciones de colada.

Para lograr el propósito de conocer los cambios de la textura en el crecimiento dendrítico en una aleación comercial A356, se analizó en diferentes condiciones (Tabla 1).



La aleación base usada fue una A356 comercial. Para obtener la aleación con cobre, se uso un horno de resistencia eléctrica con un crisol de SiC, después de fundir la aleación a 700°C, se agregó 1.5% Cu. A su vez se realizó una muestra de la misma aleación con 0.02% de Sr (Estroncio) como modificador del Si eutéctico. También se preparó una aleación de referencia (A356) a la cual se le agrego 0.02% de Sr. Todas las aleaciones se colaron en un molde cilíndrico de arena (Silicato-CO₂). Las composiciones se determinaron empleando Espectroscopía de Emisión Atómica (EEA) con un Spectrolab M8, éstas se muestran en la Tabla 1.

Nombre	Si	Cu	Mg	Ni	Sr	Al
A356	7.21	0.3	0.35	0.02		Bal.
A356-0.02 Sr	6.98	0.31	0.35	0.02	0.02	Bal.
A356-1.5 Cu	6.93	1.47	0.31	0.01		Bal.
A356-1.5 Cu -0.02Sr	6.9	1.52	0.30	0.015	0.02	Bal.

Tabla 1. Composición de las aleaciones usadas.

Una vez que las muestras se obtuvieron se procedió a realizarles metalografía a color con luz polarizada. Para poder observar bajo el microscopio las diferentes direcciones se empleo el reactivo de ataque a color Week, con un tiempo de alrededor de 10 a 15 segundos, los especímenes se colocaron bajo el microscopio, se observaron y fotografiaron empleando para su análisis luz polarizada a 90° y el software Image Pro Plus. Posteriormente se determinó la microdureza Vickers para cada una de las distintas orientaciones observadas bajo el microscopio. Las muestras fueron preparadas con y sin ataque para obtener los espectros de rayos X en las direcciones de 2 θ , lográndose los espectros que confirman la existencia de textura en las muestras y observando diferentes intensidades en los picos correspondientes al aluminio entre muestra y muestra. Esto se exhibe en el difractograma 1.





Difractograma 1. Comparación del pico 44 en las muestras A356, A356-1.5Cu y A356-1.5Cu-0.02Sr, correspondientes a la orientación (200).

Desafortunadamente en este tipo de difractogramas no se puede apreciar la textura, por lo que es necesario usar figuras de polos y la función de distribución de orientación ODF, por sus siglas en inglés. Las mediciones de las figuras de polos fueron realizadas empleando un difractómetro Bruker D8 Advance, para analizar las muestras y para la calibración del difractómetro se emplearon los difractogramas en 2 θ , entonces el barrido se desarrolló manteniendo el ángulo θ fijo y variando los ángulos ϕ y ξ , los cuales corresponden a las inclinaciones con respecto al eje vertical que va de 0° a 90° y el otro en la dirección normal al eje de 0° a 355°. Subsecuentemente se realiza una medición de figura de polo burda a la cual aún es necesario realizar correcciones. Estas mediciones se efectúan tres veces por muestra y se miden las orientaciones correspondientes al aluminio (111), (200) y (220), los resultados se procesan empleando Fortran y popLA y se presentan en la siguiente sección.

Resultados experimentales.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica con luz polarizada se muestran en la figura 1(a), (b) y (c). En la figura 1(a) se pueden ver dos orientaciones dendríticas así como una predominante (zona clara). En la figura 1(b) se pueden distinguir dos diferente direcciones sin embargo, en este caso, la predominante es la obscura. En el caso de la figura 1(c), se pueden ver tres diferentes direcciones en la que ninguna es predominante.





Figura 1. (a) muestra A356 a 200X atacada con el reactivo Week y empleando luz polarizada, (b) muestra A356-1.5Cu a 200X y (c) muestra A356-1.5Cu-0.02Sr a 200X.

Para la cuantificación de las direcciones de la Figura 1 se empleo el Software Image Pro Plus, dichas cuantificaciones se muestran en la tabla 2 y un ejemplo en la Figura 2.

Tabla 2. Porcentaje del área obtenida mediante la cuantificación empleandoanálisis de imágenes.

Dendrita	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu-0.02Sr
Clara	51.48	51.59	31.68
Oscura	16.53	15.33	16.78





Figura 2. Método de cuantificación de direcciones por análisis de imágenes mediante el Software Image Pro Plus. Se cuantifica la zona roja y la verde que representan dos orientaciones diferentes.

Otra técnica de medición usada fue la cuantificación en los difractogramas 2θ , que se ilustra en el difractograma 2. Estas mediciones se realizaron para todas las muestras en las cuales se hizo una corrección de fondo y se integraron las áreas de los picos 38 y 44 (los cuales corresponden a los planos (111) y (200) del aluminio) los resultados se presentan en la Tabla 3.



Difractograma 2. Comparación de los picos por DRX de las muestras A356-1.5Cu y A356-1.5Cu-0.02Sr



 Plano
 A356
 A356-1.5Cu
 A356-1.5Cu-0.02Sr

 (111)
 47.72
 54.369
 32.232

17.89

10.523

(200)

13.14

Tabla 3. Porcentajes de áreas correspondientes a los planos (111) y (200) de todas las muestras medidas por DRX.

Las mediciones de figuras de polos se realizaron a las cuatro muestras experimentales. Los resultados se muestran en las figuras 4 (a) y (b) para figuras de polos de las muestras A356 y A356-1.5Cu-0.02Sr, así como las figuras 5(a) y (b) las cuales corresponden a las ODF de las mismas muestras. Estas se escogieron para mostrarse por ser representativas y por tener las menores y mayores propiedades respectivamente.



Figura 4. Figuras de polos de los planos (111), (200) y (220) para las muestras
(a) A356 y (b) A356-1.5Cu-0.02Sr. Nótese que las intensidades disminuyen en la muestra (b) en comparación con la (a).





Figura 5. ODF para las muestras (a) A356 y (b) A356-1.5Cu-0.02Sr. En la muestra (b) existen más simetrías que en la (a), por lo que en la b, hay mas direcciones cristalográficas.



Las mediciones de microdureza Vickers para cada tipo de dendrita se muestran en la tabla 4. Estas mediciones se hicieron mediante la identificación de cada plano llevada a cabo comparando la cuantificación de DRX contra la de microscopía óptica.

Microdureza Vickers						
Plano	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu-0.02Sr			
(111)	155	152	107			
(200)	141	128	130			

Tabla 4. Microdureza de las dendritas de las muestras A356, A356-1.5Cu y A356-1.5Cu-0.02Sr.

Las propiedades mecánicas de las muestras se tabulan en la tabla 5.

Muestra	Resistencia a la Tensión (MPa)	Resistencia a la cedencia (MPa)	%E
A356	160	80	3
A356-0.02Sr	180	130	5
A356-1.5Cu	159	154	1.3
A356-1.5Cu-0.02Sr	268	178	4

Tabla 5. Propiedades mecánicas de las muestras experimentales.

Análisis y discusión de resultados.

A través de las figuras de polos se puede confirmar la existencia de textura en las muestras, así como notar la existencia de máximos en cada una de las medidas y también ver que en las muestras tratadas con Sr la textura difiere con respecto a aquellas que no tienen, presentando una ligera disminución en la textura. Además en las ODF's se puede apreciar haciendo la comparación entre aleaciones que en las muestras con Sr la dispersión de direcciones es mayor que las que no tienen tratamiento con Sr.



Por otra parte en la comparación de figuras de polos de diferentes aleaciones de este trabajo, se observa la misma tendencia en cada prueba y existe una mayor orientación en la familia del plano <111>; sin embargo, para analizar las lecturas de ODF's contra tablas de orientación del Bunge [1] se puede ver que tanto la A356 como la muestra A356-0.02Sr son las que muestran más direcciones predominantes en esta familia en comparación con las que tienen Cu.

Así mismo si comparamos los valores de porcentaje de área obtenidos a través del análisis de imágenes, con los obtenidos mediante la integración de los difractogramas, se puede ver que existe una relación entre ellos, por lo cual se pueden determinar las orientaciones observadas en las micrografías (Tabla 6).

		Análisis de Imágenes			Integración	de DRX
Plano	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu- 0.02Sr	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu- 0.02Sr
(111)	51.48	51.59	31.68	47.72	54.369	32.232
(200)	16.53	15.33	16.78	13.14	10.523	17.89

Tabla 6. Comparación de % de área obtenida por análisis de imágenes y DRX.

Las propiedades mecánicas se ven muy afectadas por la adición de Sr y a su vez la adición de Cu, la muestra con mayores propiedades fue la A356-1.5Cu-0.02Sr, que es la que tiene más anisotropía.

Conclusiones.

- La adición de Cu afecta la textura, en el caso particular de una aleación A356 la disminuye.
- La adición de Sr a la muestra A356 así como la A356-1.5Cu no muestra cambios significativos en la textura, esto puede ser explicado debido a que el cambio cinético afecta el crecimiento del Si y no de la matriz.
- Las aleaciones de aluminio muestran una disminución en la textura y en su distribución homogénea de orientaciones preferenciales con lo cual se ve que las propiedades mecánicas no son influenciadas por una sola orientación cristalográfica.



• La aleación A356-1.5Cu-0.02Sr es la que tiene la mayor disminución de textura y por lo tanto presenta las mayores propiedades mecánicas.

Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo financiero del proyecto PAPPIT IN100206, así como al Dr. Jesús Gómez Palacios y la Dra. Gabriela Gómez Gasga por su apoyo realizando las figuras de polos y ODF's hechos en el laboratorio de DRX de textura de la ESFM del IPN, así como a la participación de María Cecilia Salcedo Luna del laboratorio de DRX de la USAI de la Facultad de Química UNAM. Y del I.Q.M. José G. Ramírez Vieyra en las pruebas mecánicas.

Referencias.

[1] Bunge, H.-J. (1982). Texture Analysis in Materials Science. London: Butterworths. (Reprint: Cuvillier Verlag, Göttingen 1993.)

Bibliografía.

- Frank King, "El aluminio y sus aleaciones", 1^{era.} Edición, Editorial: Limusa, S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores, México, 1992.
- Beraha, Shpigler, "Color Metallography", 1^{fst.} Edition, Editorial: American Society for Metals, United States of America, 1977.
- ASM Specialty Handbook "Aluminum and aluminum Alloys",4^{ta}. Edition, Editorial: Davis & Associates, United States of America, 1998.







A Publication of **The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)** 184 Thorn Hill Road Warrendale, Pennsylvania 15086-7528 (724) 776-9000

> Visit the TMS Web site at http://www.tms.org

Statements of fact and opinion are the responsibility of the authors alone and do not imply an opinion on the part of the officers, staff, or members of TMS. TMS assumes no responsibility for the statements and opinions advanced by the contributors to its publications or by the speakers at its programs. Registered names and trademarks, etc., used in this publication, even without specific indication thereof, are not to be considered unprotected by the law.

No part of this book may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording, or otherwise, without written permission from the publisher.

Printed in the United States of America ISBN Number 978-0-87339-740-7 Authorization to photocopy for internal or personal use beyond the limits of Sections 107 and 108 of the U.S. Copyright Law is granted by TMS, provided that the base fee of \$7.00 per copy is paid directly to the Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA, www.copyright. com. Prior to photocopying items for educational classroom use, please contact the Copyright Clearance Center, Inc. For those organizations that have been granted a photocopy license by the Copyright Clearance Center, a separate system of payment has been arranged. Copyright 2009 The Minerals, Metals & Materials Society This consent does not extend to copying items for general distribution or for advertising or promotional All rights reserved purposes or to republishing items whole or in part in any work in any format. Please direct republication or special copying permission requests to the Copyright Clearance Center, Inc., 222 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923 USA; (978) 750-8400; www.copyright.com.

If you are interested in purchasing a copy of this book, or if you would like to receive the latest TMS Knowledge Resource Center catalog, please telephone (724) 776-9000, ext. 270, or (800) 759-4TMS.



Supplemental Proceedings: Volume 3: General Paper Selections TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2009

Analysis of dendritic growth in casting alloys A356 with Cu and modified with Sr, by: optical microscopy, poles figures.

Francisco Esteves-Alcazar¹, Alejandro Garcia-Hinojosa¹, Aline Hernandez-Garcia¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica Fac. de Química Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria S/N Coyoacan 04510 México D.F, Tel: 00 52 55 56225225

Keywords: A356, aluminum, liquid treatment, texture, DRX

Abstract

One factor that defines the properties of a metal such as aluminum is the plane or direction of growth, because this is done anisotropy. In the case of the A356 alloy (A1-7Si-0.3Mg) in casting conditions this presents a dendritic morphology with precipitates of Si (eutectic) in acicular or plaques forms, which influence in conjunction with the grain size properties end of the alloy. The matrix will be very important as it is the largest fraction of the microstructure, so in the case of a piece of casting if not done a check on growth unidirectional, submit a piece growth in many directions, with some preference toward extraction of heat direction. But not only the eutectic Si determines the direction of preferential growth, it is also important the presence of alloying elements as well as the modification of silicon eutectic caused the addition of Sr.

Introduction

The aluminum alloy and increases its importance due to their applications engineering, so it is very important to develop new alloys for use. On the other hand it is very important to keep in mind that there are alloys for commercial properties are currently used in some industries, this is the case of the A356 alloy (Al-7Si) which add to perform certain alloy and micro structural changes can be significantly improve its mechanical properties.

For the study of a new alloy is important to know its physical and mechanical properties, these properties are governed by either the micro structure of the order of micrometers (grains, precipitates and dendrites) or the order of angstroms (red crystal), by This is important to conduct such studies should be able to identify and explain these properties.

In order to undertake the study of the dependence of the properties and the orientation of growth were used different techniques: metallography color with polarized light, X-ray diffraction and measurement of figures from pole The crystalline materials can differ depending on properties of the crystallographic in which these are determined, this phenomenon is known as anisotropy.

As mentioned there are crystallographic directions of growth prevailing during the solidification, the phenomenon of the existence of these addresses is known as texture and as I mention the properties of a material vary due to anisotropy, so it is necessary to determine these guidelines. However, in order to determine these guidelines is necessary to have a system which determines

839

the direction that presents every grain or every dendrite. There are two techniques to determine these guidelines, is a microscopy image orientacional and the other is the measurement of figures from the poles to apply x-ray diffraction, the two have their origins on the same principle that is measuring the angles of Euler.

Experimental development

As mentioned the existence of the anisotropy in a polycrystalline material can alter their macroscopic properties, so it is important to understand the distribution and prevalence of the different crystallographic orientations present in that area. Based on the fact that the aluminum in its elemental form presents anisotropy is expected to also submit their alloys.

In conducting tests at various micro hardness test as part of an investigation on the addition of alloy to a commercial A356 alloy and its improvement of properties, which was observed at different points in the matrix there was a significant difference and that some of these values are were related to each other and also had some degree of similarity with those presented in the hardness scale of item, this was attributed to the existence of texture in the test, so it was decided to conduct a more specific study on the texture present in these alloys in terms of casting.

To achieve the purpose of knowing the change of texture in the growth dendrítico in a commercial A356 alloy is analyzed under different conditions (Table 1). The base alloy used was a commercial A356, to get the Cu alloy, the alloy base is put into a crucible of SiC and was heated in a furnace of electrical resistance, after the alloy melt at 700 $^{\circ}$ C will add 1.5% Cu. Also there was the same alloy with 0.02% as a modifier of Sr Si eutectic. It also prepared an alloy of reference to which is added 0.02% Sr. All the alloys were cast in cylindrical test. The compositions were determined by atomic emission spectroscopy on a computer Spectrolab M8 and are shown in Table 1.

Name	Si	Cu	Mg	Ni	Sr	Al
A356	7.21	0.3	0.35	0.02		Bal.
A356 con Sr	6.98	0.31	0.35	0.02	0.02	Bal.
A356-1.5 Cu	6.93	1.47	0.31	0.01		Bal.
A356-1.5 Cu Sr	6.9	1.52	0.30	0.015	0.02	Bal.

Table 1. Compositions of the alloys used.

Once the test was conducted were obtained metallography color with polarized light. To observe under a microscope from different directions polarized light was used as the reagent attack in coloring Week, with a time of attack between 10 and 15 seconds, the test specimens were placed under a microscope, observed and photographed for analysis with polarized light 90°. Using the software ImagePro plus. It was subsequently determined the Vickers microhardness for each distinct orientation observed under the microscope. Samples were prepared with and without fine polishing attack to get the spectrum of x-rays in the direction of 2θ , to obtain these spectra is confirm the existence of texture in the samples and observed that the existence of difference of intensity peaks corresponding to aluminum between sample and sample one of these is shown in the difractograma 1.





Difractograma 1. Comparison of the peak of 44 in the samples A356, A356 and A356-1.5Cu-1.5CuSr, corresponding to the orientation (200)

Unfortunately in this type of difractogramas can not appreciate the texture of the sample, to observe it is necessary to use the figures of poles and the ODF (orientation distribution function by its acronym in English). The measurements were made of poles figures on a computer Bruker D8 Advance, to analyze the samples and calibrate the Diffractometer setting will perform a measurement of a difractograma 2 θ , then a scan was performed to maintain the angle θ constant and varying angles ϕ and ξ , which correspond to an inclination with respect to the vertical axis and goes from 0 ° to 90 ° and the other with an own twist on the normal axis of the test and which goes from 0 ° to 355 °. It was subsequently measured figure of a pole on a crude test of dust which has no texture in order to make the corrections by fund and blur, it was performed three times per cylinder were measured as the three main levels corresponding to the aluminum (111), The (200) and (220), the results were processed using the Fortran and Poplar. The results are presented in the next section.

Experimental results.

The images obtained by optical microscopy with polarized light are shown in Figure 1 (a), (b) and (c). In Figure 1 (a) can be seen mainly dendritic two orientations, as well as the predominance of one of the directions (clear zone). In Figure 1 (b) can distinguish two different directions, however, in this case the predominant dark orientation. In the case of Figure 1 (c) you can see three different directions while one of the three is less predominant

841



Image 1. (a) shows A356-200X to 1.5Cu attacked with light and reactive Weekes under polarized light, (b) shows A356-1.5Cu Sr 200X attacked with a reagent Week and sight under polarized light, 1 (c) shows a 200X attacked A356 Weekes reagent with low light and polarized light. For the quantification of the guidelines use the software for image-plus and divided the air as shown in picture 2 and table 2.

	Dendrita	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu Sr	
	Clear	51.48	51.59	31.68	1
	Dark	16.53	15.33	16.78	
				and the second second	
n. Da	aŭrita clara				
				2.446	
			•		

Table 2. Percentage of area obtained by quantification by image analysis.

Image 2. Method for quantification of guidelines by image analysis software Image-Pro Plus.

A measurement technique that was used was also the quantification in diffactogramas 20, this measurement is only performed for samples A356, A356 and A356-1.5Cu-1.5Cu Sr. In conducting the background correction and integral to the peaks of 38th and 44th (which correspond to the (111) and (200) for aluminum) were the results of Table 3.



Plano	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu Sr
(111)	47.72	54.369	32.232
(200)	13.14	10.523	17.89

Table 3. Percentage area corresponding to planes (111) and (200) in samples A356, A356 and A356-1.5Cu-1.5Cu Sr, as measured by XRD.



Difractograma 2. Comparison of XRD peaks for the sample 1.5Cu and 1.5CuM.

The measurement was made of poles figures for the four experimental samples, the results obtained from these measurements are shown in Figure 4 (a) and (b) for figures of the poles of the sample A356 and A356-1.5Cu Sr well as Figure 5 (a) and (b) which correspond to the ODF of the samples A356 and A356-1.5Cu Sr. Muestrs these were chosen because they are the representation of those with minor and major properties



Figure 4. Figures from the poles to (111) (200) and (220) of the samples (a) A356 and (b) A356-

1.5Cu Sr

ada persona prodila seine de persona productione entre entre

o la rite





Figure 5. ODF for the samples (a) A356 and (b) A356-1.5Cu Sr.

The Vickers microhardness measures for each type of dendrites s shown in Table 4. These measurements were made by prior identification of each plane, carrying out a comparative quantification of DRX against quantification of optical microscopy.

Table 4. Microhardness of dendrites for the sample A356, A356 and A356-1.5Cu-1.5Cu Sr.

Vickers microhardness						
Plane	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu Sr			
(111)	155	152	107			
(200)	141	128	130			

The mechanical properties of the samples are found in Table 5.

Sample	UTS (MPa)	YS (MPa)	%E
A356	160	80	3
A356 Sr	180	130	5
A356-1.5Cu	159	154	1.3
A356-1.5Cu Sr	268	178	4

Table 5. Mechanical Properties of the experimental samples.

Analysis and discussion of results.

Through the figures of poles confirming the existence of texture in the samples as it notes the existence of maximums in each of the measured and also can be seen that the texture in the samples treated with Sr differ with respect to those who do not have Sr, presenting a slight decrease in texture. In addition to the ODFs can be appreciated if done the same comparison between alloys, shows that for the samples without Sr dispersion is higher than guidelines for the samples treated with Sr.

On the other hand, from the comparison of the figures of poles for different materials, the same trend was observed in each test, which is a greater orientation toward the family of planes



<111>, however, to analyze the reading of the ODFs against tables orientation of Bunge [1] can be seen that both the A356 as the sample shows Sr A356 are the samples that showed more guidance in this family of planes.

On the other hand, if we compare the values of% area obtained through analysis of images and obtained through the integration of difratogramas can be seen that there is a relation between the values by which one can determine the levels that are observed in the micrographics (Table 6).

Plano	image analysis			Integrating DRX		
	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu Sr	A356	A356-1.5Cu	A356-1.5Cu Sr
(111)	51.48	51.59	31.68	47.72	54.369	32.232
(200)	16.53	15.33	16.78	13.14	10.523	17.89

Table 6. Comparing% area obtained by image analysis and XRD.

The mechanical properties are much improved with the addition of Sr and with the addition of Cu in the samples, which still owns the best properties shows A356-1.5Cu Sr.

Conclusions

• The addition of Cu affects crucial to the texture, in the event of an A356 alloy texture will decrease.

• The amendment added by Sr alloy A356 in a together with a A356-1.5Cu not submit a change in texture bluntly, this may be because this is aimed at generating a kinetic change in the growth of silicon and not in the matrix.

• Al-show a decrease in the texture is a homogeneous distribution of guidelines by which the mechanical properties of the alloy will not be governed by a single crystallographic orientation.

• The alloy A356-1.5Cu Sr is making the biggest decline in texture, so it presents the best mechanical properties.

Acknowledgments:

The authors wish to acknowledge the support PAPPIT IN 100,206 to the project, Dr. Jesus Gomez Palacios and to Dra. Gabriela Gomez Gasga their valuable support in carrying out as figures of poles and ODFs made in the laboratory of DRX texture of the ESFM of IPN as well as the participation of Maria Cecilia Salcedo Luna laboratory of the DRX USAI, College of Chemistry UNAM.

References:

 Bunge, H.-J. (1982). Texture Analysis in Materials Science. London: Butterworths. (Reprint: Cuvillier Verlag, Göttingen 1993.)





Bibliography:

- Frank King, "El aluminio y sus aleaciones", 1^{era.} Edición, Editorial: Limusa, S.A. de C.V.
 Grupo Noriega Editores, México, 1992.
- Beraha, Shpigler, "Color Metallography", 1^{era.} Edición, Editorial: American Society for Metals, United States of America, 1977.
- ASM Specialty Handbook "Aluminum and aluminum Alloys",4^{ta}. Edición, Editorial: Davis, Associates, United States of America, 1998.

(a) and (b) and (b) and (c) and (c)

Environment of a construction of a strain of the second of the second of the second of the second of the second

and a the second sec

the many states with the set of t

niegas anteina anteina Constantina anteina anteina destructura de la constantina de la constantina de la const La constantina de la c

the second se



