

11161



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

COORDINACION GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL DE LA ALEACION
Zn-22Al-2Cu PREPARADA POR COLADA CONTINUA
EXTRUIDA Y TREFILADA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA (METALMECANICA)

P R E S E N T A :

HUGO LECONA MEDINA



CUAUTITLAN, MEXICO,

ENERO DEL 2003 **4**



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.



FACULTAD NACIONAL
DE ESTUDIOS SUPERIORES
DE CUAUTITLÁN

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado
FES-Cuautitlán
Presente.

Por medio de este conducto nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL DE LA ALEACIÓN Zn-22Al-2Cu PREPARADA POR COLADA CONTINUA EXTRUÍDA Y TREFILADA." que presenta el alumno LECONA MEDINA HUGO con número de cuenta 9881311-7 y número de expediente 100981029 para obtener el grado de **Maestro en Ingeniería (Metal-Mecánica)**. Consideramos que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

_____ a _____ de _____ del _____.

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente: DR. ANDRÉS HERRERA VÁZQUEZ

Vocal: M. en I. FELIPE DIAZ DEL CASTILLO RODRIGUEZ

Secretario: M. en I. SOCORRO CARMONA ESTRADA

Primer Suplente: M. en I. ANA MARÍA PANIAGUA MERCADO

Segundo Suplente: DR. JAIME HINOJOSA TORRES

Agradezco...

A mi asesor, el Dr Hinojosa, por su paciencia y sus sabios consejos en la realización de esta tesis, sin los cuales, ésta no hubiera sido posible.

A mi esposa Zuzuky, por su amor y apoyo incondicional, por depositar en mí la confianza y darme palabras de aliento para culminar este trabajo, dándome fuerzas y aliciente para no claudicar.

A mi pequeña hija Diana Paola que indirectamente sirvió de motivación para llevar a buen término este trabajo.

A mis padres, Héctor y Margarita, quienes siempre han estado a mi lado, apoyándome en mis proyectos e impulsándome para terminar siempre con lo que empiezo.

A mi jefe, el Ing. Fernando Hernández, quien me dio todas las facilidades en mi trabajo para poder concluirlo exitosamente, dándome el tiempo necesario, a pesar de la inestabilidad del empleo.

A todos mis familiares, amigos y compañeros de trabajo, quienes siempre me animan y apoyan y hacen que mi vida sea mejor.

A Dios, por permitirme ver y llegar hasta este punto de mi vida a quien nunca podré terminar de agradecerle por todo lo que me ha dado.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....	5
1.1 COLADA CONTINUA.....	5
1.2 EXTRUSIÓN.....	6
1.3 TREFILADO.....	7
1.4 ENDURECIMIENTO POR TRABAJO.....	8
1.5 ENDURECIMIENTO POR TRANSFORMA CIÓN.....	9
CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN Y TEORÍA.....	10
2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	10
2.2 MICRODUREZA.....	11
2.3 MICROSCOPIA POR BARRIDO ELECTRÓ- NICO.....	12
2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	13
2.5 INDICES CRISTALOGRAFICOS.....	15
2.6 ESPACIAMIENTO ENTRE PLANOS.....	16
2.7 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES CRISTALINAS.....	17
2.8 ESPACIAMIENTO INTERPLANAR.....	18
CAPITULO 3. RESULTADOS.....	23
3.1 MICRODUREZA.....	23
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	26
3.3 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.....	31
3.4 MICROESTRUCTURA.....	33
CAPITULO 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	36
CONCLUSIONES.....	39
BIBLIOGRAFÍA.....	40

INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas de los sólidos metálicos o intermetálicos dependen en gran parte del proceso de solidificación empleado, debido a que el proceso mismo induce a alcanzar un cierto estado de equilibrio termodinámico (distribución de los elementos, tamaño y forma de grano, tipo y número de defectos) en dichos sólidos. Existen diversos y variados procesos que permiten el paso de líquido a sólido entre los que podemos citar el de colada continua. A través de la colada continua los materiales metálicos adquieren un estado de equilibrio termodinámicamente metaestable; esto significa que el sólido posee una energía libre mayor que la que tiene cuando su equilibrio es estable. Dicha situación de equilibrio metaestable puede ser aprovechada, ya que las propiedades del sólido dependerán del estado termodinámico en que se encuentre como se mencionó [1].

Mediante procesos mecánicos posteriores a la solidificación, es posible incrementar aún más el nivel de metaestabilidad de los metales y aleaciones. Luego, a medida que la energía interna del material metálico es incrementada por medio del empleo de algún proceso mecánico, el espectro de valores de los parámetros que definen las propiedades de dicho material se extiende, conformando todo un campo de estudio para el conocimiento de dicho material.

Tratamientos térmicos posteriores permiten que el sólido en equilibrio metaestable disminuya su energía interna y por ende adquiera un estado termodinámico más estable que el de colada. Por lo tanto, mediante tratamientos térmicos como el de recocido y el de envejecimiento artificial, los sólidos en equilibrio metaestable pueden ser traídos a condiciones adecuadas para su aplicación [2].

Los sólidos de aleaciones basadas en aluminio han encontrado un amplio campo de aplicación debido a cualidades como: ligereza, resistencia mecánica,

resistencia a la corrosión, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y térmica excelentes. Dentro de las aleaciones basadas en aluminio se encuentran las de aluminio-zinc. Las aleaciones de aluminio-zinc son una familia que ha demostrado poseer características tecnológicas interesantes, situación que las han colocado a la vanguardia en estas últimas décadas [3].

La aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) es una variante de la familia zinc-aluminio. En cuanto a sus cualidades, se ha observado que cuando se le prepara mediante el empleo de la técnica de colada continua, sus propiedades mecánicas se asemejan y en algunos casos superan a las de algunos aceros [4]. Tal situación no es otra cosa que consecuencia de las estructuras atómica y metalográfica alcanzadas a través de la solidificación. En lo referente a la estructura atómica, las fases α'_s , η'_s y ϵ son las constituyentes de la aleación directamente de colada, siendo α'_s y η'_s soluciones sólidas y la fase ϵ (CuZn₄) una fase intermetálica. La solución α'_s es rica en aluminio teniendo como celda unitaria la cúbica centrada en las caras (CF), mientras que la solución η'_T es rica en zinc con celda unitaria hexagonal compacta (HC); la fase ϵ es una fase intermetálica con una estructura cristalina hexagonal [5,6]. Ahora, como consecuencia del proceso de solidificación empleado, las tres fases descritas se encuentran en equilibrio metaestable. En cuanto a la estructura metalúrgica, una mezcla de dendritas equiaxiadas, fragmentos de dendrita, granos equiaxiados y perlita intergranular conforman el sólido así preparado [4]. Estudios recientes han revelado que las dendritas son en realidad celdas eutécticas de microestructura laminar.

Cuando la aleación Zn-22Al-2Cu (% en peso) obtenida por colada continua es además extruída y trefilada, su energía interna es incrementada aún más. La estructura metalúrgica alcanzada por el proceso de solidificación es notoriamente modificada después de los procesos mecánicos, llegándose a obtener una estructura

muy fina con granos alargados tanto de zinc como de aluminio. Como resultado de la aplicación de los procesos mecánicos descritos, los cristales contendrán también diversos defectos (vacancias, átomos fuera de su posición en la red, fallas de apilamiento, dislocaciones, etc.) con densidades altas de algunos de ellos. Dichos defectos deben de reducirse para que el material pueda tener algún uso práctico. Mediante el recocido se disminuye enormemente la densidad de dislocaciones pero a la vez se promueve la transformación total de las fases metaestables, situación que no es deseada. A través del envejecimiento artificial a menores temperaturas que las requeridas para recocido, es posible reducir la cantidad de defectos y a la vez conservar una proporción de fases metaestables y estables coexistiendo en equilibrio; condición que hará que el sólido así tratado sea susceptible de aplicación.

El objetivo de este trabajo es presentar el análisis de los resultados del envejecimiento artificial del sólido de Zn-22Al-2Cu (% en peso) preparado previamente por colada continua y severamente deformado.

En el Capítulo 1 se hace una descripción de la técnica de solidificación empleada para que el sólido adquiriera una estructura metaestable. Así mismo, también se describen en este capítulo los procesos mecánicos de extrusión y trefilado usados, los cuales permitieron refinar la estructura y a la vez incrementaron aún más el nivel de metaestabilidad del sólido de esta aleación endureciéndolo.

En el Capítulo 2 se narra en detalle los tratamientos térmicos realizados a las probetas extraídas del sólido materia de estudio y se describe la forma en que se llevó a cabo la caracterización de la estructura y medición de la microdureza. En el Capítulo 3 se muestran los resultados de las observaciones al microscopio electrónico de barrido en cuanto a la estructura metalúrgica, tratando de evidenciar los cambios microestructurales que se presentaron con el envejecimiento. Además,

en este capítulo se muestra en forma gráfica la variación de la microdureza a lo largo de cada tratamiento y se determina la energía de activación necesaria para la transformación de fase.

En el Capítulo 4, sobre la base de los resultados, se discuten las posibles causas del comportamiento del sólido tratando en todo momento de fundamentar dicha discusión con la teoría.

En el Capítulo 5 se establecen las conclusiones apoyándose en los resultados alcanzados.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 COLADA CONTINUA

La técnica de la colada continua consiste en verter el metal fundido en el extremo superior de un molde abierto en ambos extremos, enfriarlo con rapidez y extraer el producto sólido en un largo continuo por el otro extremo (Figura 1). Esta técnica se emplea para colar cobre, latón, bronce, aluminio, hierro y acero [7].

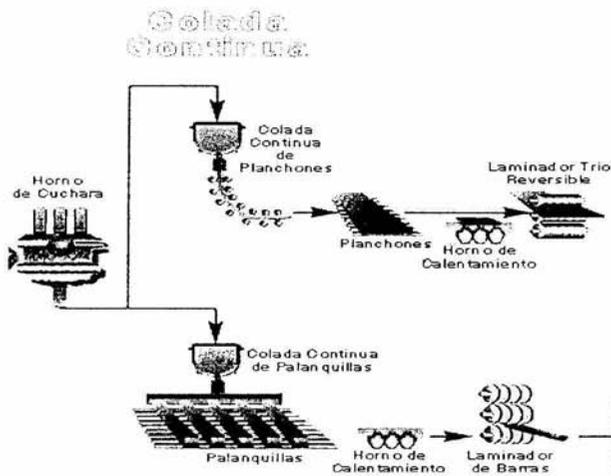


Figura 1. Esquema del sistema de colada continua.

Los materiales metálicos como el hierro y el acero que conducen el calor más lentamente, solidifican solo en la profundidad de la capa solidificada mientras permanecen en el molde un lapso de tiempo; para reducir el tiempo de permanencia dentro del molde, el producto se rocía con agua hasta alcanzar una solidificación completa. Algunos sistemas emplean moldes vibratorios para evitar que se pegue el colado a las paredes internas; en otros, los moldes están curvados y el colado se

enfila a una posición horizontal donde pasa a través de rodillos que lo enderezan. Por último, el producto se corta con sierra o soplete a las dimensiones deseadas [7].

La técnica de colada continua es adecuada para cualquier forma de sección transversal uniforme: redonda, cuadrada, rectangular, hexagonal, estriada, escalonada, dentada, maciza o hueca. Generalmente los dados o moldes se hacen de cobre o grafito, pero también pueden ser manufacturados en otros materiales siempre y cuando permitan la absorción del calor de manera eficiente.

La estructura alcanzada mediante la colada continua es dendrítica, más densa y más uniforme que la obtenida en las coladas individuales, debido a que la longitud entera recibe la misma forma de solidificación al pasar por el molde [7].

1.2 EXTRUSIÓN

El proceso mecánico de extrusión consiste en comprimir el material metálico con un esfuerzo superior al de su límite elástico dentro de una cámara con abertura, hacerlo fluir a través y tomar la forma de la abertura en su sección transversal (Figura 2). El producto puede ser sólido o hueco y el proceso puede hacerse en caliente o en frío, aclarando que el trabajo de extrusión en frío endurece los metales y aleaciones mediante la creación de defectos internos en el material. Además, la principal limitación de la extrusión en frío está en el tamaño del equipo para ejercer las tremendas presiones requeridas ($\sim 250 \times 10^3$ kilogramos), por lo que en su mayor parte el proceso está confinado a piezas de tamaño pequeño y medio (2.5-12 cm de diámetro). El aluminio, el cobre, el acero, el plomo, el magnesio, el estaño, el titanio, el zinc y las aleaciones a base de zinc se extruyen en frío (poseen alta plasticidad) para alcanzar las dimensiones deseadas [7].

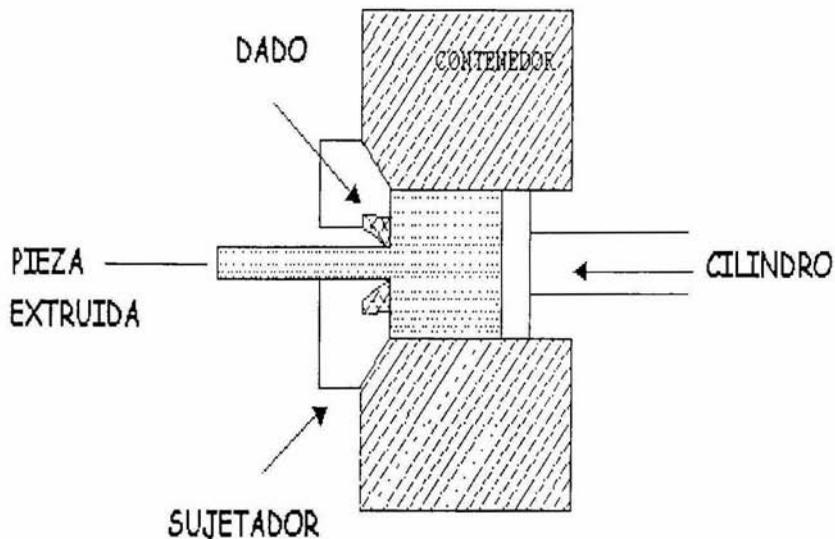


Figura 2. Esquema del sistema de extrusión

1.3 TREFILADO

Es la operación que en ocasiones y de manera equivocada suele considerarse un caso límite de la extrusión directa. La operación de trefilado no se basa en utilizar las propiedades plásticas de los materiales, sino que aprovecha la solidez de los mismos en lugar de su plasticidad. Este proceso mecánico consiste en practicar pequeñas reducciones de sección, haciendo pasar el material por una hilera de dados de dimensiones algo menores que las del material inicial [7].

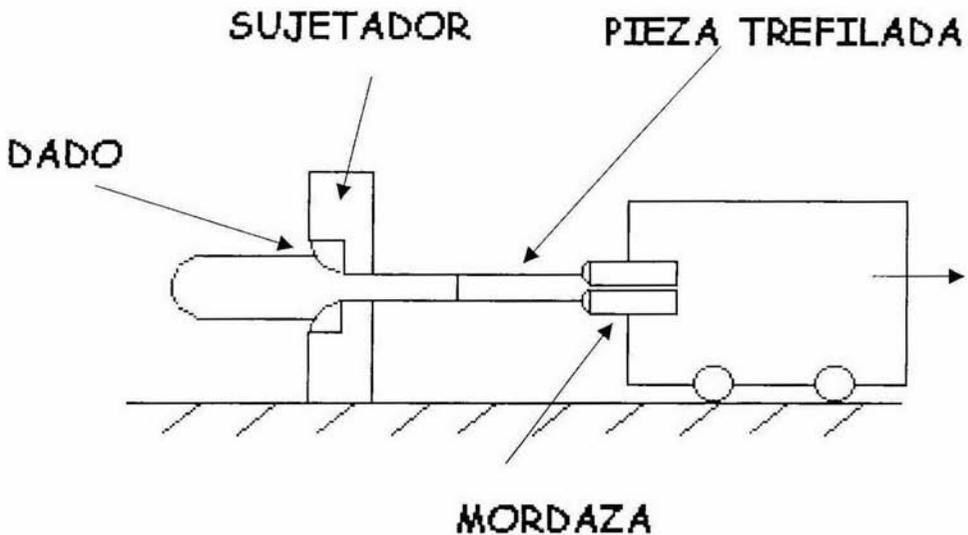


Figura 3. Esquema de la hilera para trefilado.

1.4 ENDURECIMIENTO POR TRABAJO

En la laminación, estirado, extruído, trefilado y otros procesos de deformación en frío, aproximadamente el 90 % de la energía suministrada se disipa en forma de calor, mientras que el resto se almacena en la red cristalina aumentando la energía interna de la misma. Esto constituye de 0.01 a 1.0 calorías por gramo, y aumenta con el punto de fusión o el contenido de aleación en el material. La energía almacenada aumenta a la par con la deformación hasta alcanzar un valor de saturación, también aumenta si la temperatura de deformación es menor. Parte de este almacenamiento puede atribuirse a la formación de vacancias, maclado y falla de apilamiento, pero en su mayor parte se atribuye a la generación e interacción de dislocaciones (su densidad aumenta de 10^6 a 10^{12} dislocaciones por centímetro cuadrado al pasar de un material totalmente recocido a uno severamente deformado) [8].

En cuanto a sus propiedades como dureza, límite de cedencia y expansión térmica aumentan con la deformación en frío, y si la deformación es elevada la

densidad del material aumenta y la conductividad eléctrica disminuye. Por lo general, los granos de un material deformado en frío tienden a alargarse y adquirir una orientación cristalográfica preferente (paralela a la dirección del esfuerzo aplicado) [8].

1.5 ENDURECIMIENTO POR TRANSFORMACIÓN

Otro mecanismo de endurecimiento es la transformación de fase. Dentro de este mecanismo se puede mencionar, a manera de ejemplo, el de la transformación martensítica en aleaciones hierro-carbono. La transformación de austenita en martensita es una transformación adifusional; esto es, la reubicación de los átomos en la nueva fase se efectúa mediante desplazamientos que son menores que el vector de Burgers. Se emplea en el temple del acero y es uno de los procesos de endurecimientos más usados en ingeniería mecánica. Aunque las transformaciones martensíticas ocurren en un gran número de sistemas metalúrgicos, solamente las aleaciones basadas en hierro-carbono muestran un pronunciado efecto de endurecimiento. Hoy en día se sabe que la alta dureza observada en la martensita se debe a fuertes barreras que inhiben el movimiento de las dislocaciones en esta estructura [8].

En el sistema aluminio-zinc no se tiene una transformación de fase como la descrita en el párrafo anterior, pues aunque existen transformaciones de fases provocadas por tratamientos térmicos a partir de sólidos metaestables, éstas ocurren por variaciones discontinuas de los parámetros de red debido al cambio en el contenido de soluto en cada fase, principalmente; mientras que otras se originan por la descomposición de una fase sobresaturada (reacción celular) o la íter-difusión entre fases (transformación de cuatro fases). Por lo tanto, se pueden modificar ampliamente las cualidades mecánicas de este tipo de aleaciones mediante envejecimiento artificial [9-11].

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTACIÓN Y TEORÍA

2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Pequeñas piezas (10 mm de largo, 3 mm de diámetro) del alambre recién trefilado, fueron colocadas juntas en una navecilla de alúmina e introducidas en un horno eléctrico previamente calentado. Las temperaturas de trabajo para el horno fueron 120, 130, 140 y 150°C con variaciones de $\pm 5\%$. Posteriormente se procedió a retirar del horno una pieza cada 15 minutos dejándola enfriar al aire, de esta manera la última pieza retirada del horno para cada una de las temperaturas mencionadas permaneció dentro del mismo 10, 6, 4 y 2 horas respectivamente. Este procedimiento se repitió hasta en tres ocasiones con el fin de garantizar la reproducibilidad del mismo y disminuir al mínimo los errores inherentes a éste. Finalmente, las piezas tratadas fueron clasificadas según la temperatura de prueba y el tiempo de envejecimiento empleado.

Las piezas con iguales condiciones de envejecimiento fueron encapsuladas en resina. El encapsulado se realizó de manera que las tres piezas quedaran paralelas entre sí y en el mismo plano. Enseguida, el cuerpo conformado por piezas de alambre y resina fue desbastado mecánicamente en dos etapas. En la primera etapa, el cuerpo resina-alambre se montó en el “mandril” de un torno eléctrico y con la herramienta de corte se rebajó en dirección paralela al plano de las piezas casi hasta el centro de las mismas. En la segunda etapa, el desbaste se terminó con papel abrasivo de diferentes grados siguiendo la secuencia desde burdo hasta fino. El resultado final del proceso de montaje y desbaste se muestra esquemáticamente en la Figura 4.

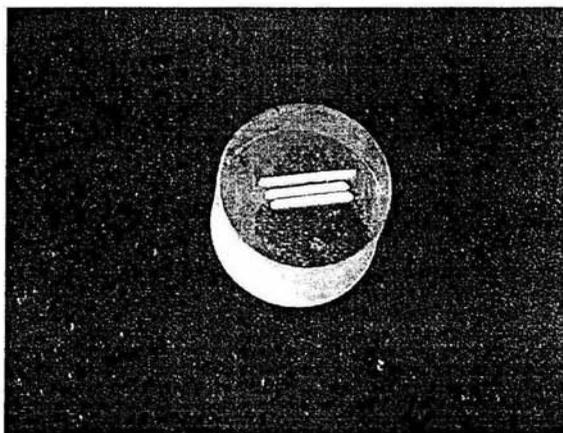


Figura 4. Esquema que muestra el montaje de las piezas de alambre en resina endurecida después del desbaste.

2.2 MICRODUREZA

Una vez que la superficie de la sección longitudinal de las piezas de alambre ha quedado expuesta, según se describió en la sección precedente, se procedió a medir la dureza sobre dicha superficie. Para ello, el cuerpo resina-alambre se colocó sobre la platina de un durómetro Vickers con las superficies metálicas hacia arriba sujetándolo firmemente contra la platina. Enseguida, se colocó el sistema óptico del aparato de manera que el punto luminoso procedente de la lámpara quedara sobre la superficie a ensayar. Acto seguido, con ayuda del tornillo micrométrico del sistema óptico se enfocó la superficie metálica, lo que permitió establecer de manera indirecta la distancia adecuada entre el penetrador y la superficie. Luego, mediante el “revolver” del microdurómetro, el sistema óptico se removió y en su lugar fue puesto el sistema del penetrador. Cabe mencionar que el sistema del penetrador es controlado electrónicamente, de manera que solo fue necesario oprimir un botón para activar dicho sistema, aplicar la carga e imprimir la huella.

Varios ensayos, alternando el sistema óptico y el del penetrador (empleando una mínima carga), fueron necesarios para alinear la huella con el centro del campo visual. Una vez realizada la alineación de ambos sistemas, se procedió a construir la curva de Meyer con el fin de determinar la carga adecuada para este tipo de material, la cual resultó ser de 200 gramos.

El número total de impresiones realizadas en cada cápsula fue de 30, las cuales estuvieron repartidas equitativamente entre las tres piezas encapsuladas. Cabe aclarar que entre una impresión y la siguiente se dejó un espacio libre de aproximadamente 10 diagonales de huella, esto con la finalidad de evitar la interacción de los campos de esfuerzo generados alrededor de cada una; lo mismo se consideró hacia los bordes de la superficie.

2.3 MICROSCOPIA POR BARRIDO ELECTRÓNICO

Después de que las medidas de microdureza fueron realizadas sobre cada pieza de alambre, las superficies de las piezas fueron pulidas especularmente. Para ello, sobre la superficie a pulir se colocó una pequeña cantidad de pasta de diamante y se apoyó contra la cara cubierta (con paño “Microcloth”) de un disco rotatorio empleando aceite metalográfico como lubricante.

Después que de que se llegó al pulido especular, las superficies de las piezas fueron atacadas químicamente con objeto de resaltar los detalles de la estructura metalúrgica. El ataque químico se realizó de la siguiente manera [4]:

- a. Ataque con una solución de 200 g de CrO_3 + 15 g de Na_2SO_4 disueltos en un litro de agua destilada.
- b. Enjuague en una solución de 200 g de CrO_3 disueltos en un litro de agua destilada.
- c. Lavado con chorro de agua.
- d. Inmersión en metanol

e. Secado con chorro de aire.

Inmediatamente después de realizado el ataque químico, los extremos de las piezas de alambre se pusieron en contacto eléctrico empleando para ello pintura de plata; de esta forma, sobre la resina se dibujó una ruta para que los electrones (provenientes del haz del microscopio electrónico y atrapados en la muestra) pudiesen fluir desde los extremos de las piezas de alambre hasta el borde de la cápsula y luego al portamuestra metálico. Esto, con la finalidad de que los electrones provenientes del haz, que queden atrapados en las piezas de alambre, se conduzcan a tierra y se evite que la muestra se cargue negativamente. Habrá que mencionar que antes de colocar la cápsula dentro de la cámara de vacío del microscopio electrónico, se esperó a que la pintura secase totalmente. Cabe decir que en algunos casos fue necesario depositar oro sobre la superficie mediante evaporación para aumentar la conducción de electrones a tierra.

2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Después de que se hubieron realizado las observaciones al microscopio, las piezas de alambre fueron desmontadas y divididas en pequeñas partículas de aproximadamente 1 mm. Dichas partículas fueron guardadas por separado (según sus condiciones de envejecimiento) en frascos de vidrio herméticos.

Posteriormente, para irradiar las partículas con rayos x, cada muestra de partículas se depositó sobre la cara de un pequeño cilindro; a dicha cara se le recubrió previamente con grasa especial para poder mantener adheridas las partículas a la misma. Enseguida, al cilindro con las partículas se le colocó en el portamuestra del difractor, se hizo el vacío en la cámara y se procedió a irradiarlas con rayos x. La radiación empleada fue la radiación $K\alpha$ emitida por el cobre cuya longitud de onda es 1.5406 Å. Finalmente, con la finalidad de tener el mayor número de orientaciones posibles de los planos atómicos, a la fuente de

rayos x se le hizo girar alrededor del portamuestra a razón de 1°/min. manteniendo el enfoque sobre las partículas; el rango para el ángulo 2θ se estableció entre 35° y 46°, que es el rango donde se obtienen las reflexiones más intensas en estos cristales (α -aluminio, η' _T, η -zinc, τ' (Al₄Cu₃Zn))

La radiación reemitida por los cristales fue detectada por un contador colocado a un ángulo 2θ del haz transmitido. Dicho contador registró la intensidad de la radiación en cuentas por segundo y envió la información a un ordenador. Seguidamente el ordenador tradujo la información y la presentó a manera de una gráfica X-Y, en la que se representó el número de cuentas por segundo versus ángulo 2θ . Para cada muestra de partículas se obtuvo un difractograma donde pueden observarse una serie de “picos”, los cuales indican la posición angular del haz difractado donde la intensidad es máxima.

Para analizar los difractogramas se tuvo que recurrir a la Teoría de Difracción de Rayos x. Esta teoría establece que existe una relación entre la posición angular del haz difractado, el espacio entre planos de átomos y la longitud de onda de los rayos x, dicha relación se establece matemáticamente a través de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (1)$$

Donde n es el orden de la reflexión ($n = 1, 2, 3, \dots$), λ es la longitud de onda de los rayos x empleados, d es la distancia entre planos de átomos en la fase cristalina, θ es el semiángulo entre el haz difractado y el haz transmitido [12]. El ángulo 2θ de cada reflexión se obtuvo a partir del difractograma trazando una línea vertical desde cada máximo de los picos hasta la abscisa.

2.5 ÍNDICES CRISTALOGRÁFICOS

Para designar un plano cristalográfico la práctica más común es usar las recíprocas h , k y l de las intersecciones a , b y c del plano con los ejes x , y , z respectivamente. Los índices de un plano (llamados generalmente *índices de Miller*), son simplemente h , k y l encerrados entre paréntesis, (hkl) . Por ejemplo, en una celda unitaria cúbica, la cara del cubo paralela al eje z y que intersecta a los ejes x y y es el plano (110) (Figura 5). Cuando por alguna razón se desea describir un plano que intersecta a los ejes en la parte negativa, para indicarlo se coloca un signo menos encima de las recíprocas de las intersecciones [12].

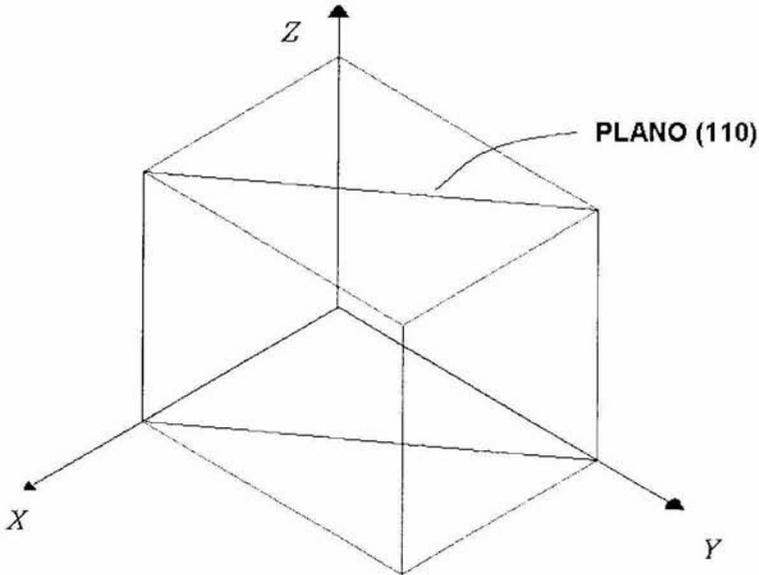


Figura 5. Representación esquemática de los índices de Miller.

En el caso de los cristales hexagonales se usa a menudo otro sistema de índices, que posee cuatro números en cada conjunto de índices. Estos se conocen como de *Miller-Bravais*. Estos índices son los recíprocos de las intersecciones sobre los ejes a_1 , a_2 , a_3 y c . En este sistema los ejes a_1 , a_2 y a_3 son coplanares y están

dirigidos a 120° uno respecto del otro, mientras que el eje c es perpendicular a todos ellos [12]. Dado que solamente tres ejes no coplanares son necesarios para especificar un plano en el espacio, los cuatro índices no pueden ser independientes. Sus valores deben satisfacer la condición adicional

$$h + k = -i \quad (2)$$

En la figura 6 se representan los planos (0002) y el prismático (10 $\bar{1}$ 0).

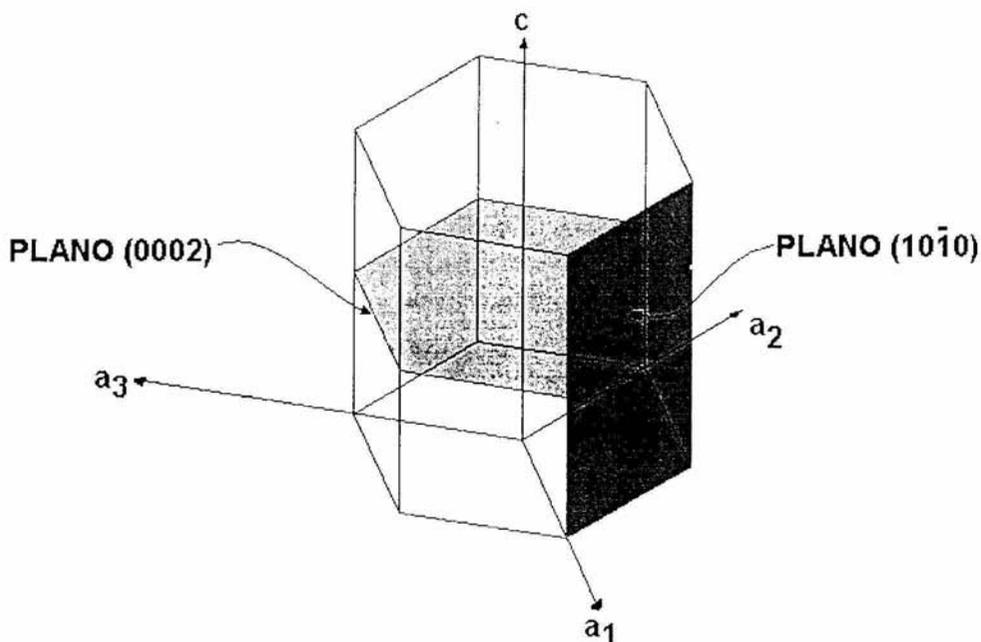


Figura 6. Representación esquemática de los índices de Miller-Bravais.

2.6 ESPACIAMIENTO ENTRE PLANOS

Los diversos conjuntos de planos paralelos en una red tienen varios valores de espaciamiento interplanar. Los planos de amplio espaciamiento tienen índices bajos y pasan a través de un gran número de puntos reticulares. Mientras que lo

contrario es verdad para planos con espaciamento pequeño. El espaciamento interplanar d_{hkl} , medido en ángulo recto a los planos, es una función de los índices del plano (hkl) y de las constantes de red $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ [13]. La relación exacta depende del sistema cristalino considerado. Para el sistema cúbico toma la forma relativamente simple

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

En el sistema hexagonal la ecuación de espaciamento incluye naturalmente a ambos a y c , puesto que estos no son generalmente iguales:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2}\right)}} \quad (4)$$

2.7 PARÁMETROS DE RED DE LAS FASES CRISTALINAS

Los parámetros de red de las fases cristalinas que conforman la aleación fueron hallados en la literatura. Se encontró que la solución sólida α ha sido identificada como una fase rica en aluminio con una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras (CF), con parámetro de celda $a = 4.032 \text{ \AA}$. También se encontró que la solución sólida η ha sido identificada como una fase rica en zinc de estructura hexagonal (H), con parámetros de celda $a = 2.66 \text{ \AA}$ y $c = 4.92 \text{ \AA}$; mientras que para la fase metastable η' , también una fase rica en zinc de estructura hexagonal, los parámetros de celda $a = 2.651 \pm 0.009 \text{ \AA}$ y $c = 4.891 \pm 0.021 \text{ \AA}$ fueron encontrados. Adicionalmente, el parámetro de celda $a = 2.893 \text{ \AA}$ que corresponde a la fase cúbica τ' fue hallado en la investigación bibliográfica [14].

2.8 ESPACIAMIENTO INTERPLANAR

Haciendo uso de las ecuaciones (3) y (4) y mediante el empleo de los parámetros de celda correspondientes a cada fase, el espaciamiento interplanar teórico (d_{hkl}) de planos atómicos paralelos en las fases cristalinas pudo ser calculado. Las tablas siguientes muestran los valores para algunos planos atómicos, principalmente para aquellos de bajos índices.

Tabla 1
Distancias interplanares d_{hkl} teóricas para la fase cristalina α -aluminio.

Fase α $a = 4.032 \text{ \AA}$	
Plano	$d_{hkl} (\text{\AA})$
(100)	4.032
(110)	2.85105
(111)	2.32788
(200)	2.016
(210)	1.80317
(220)	1.42553
(221)	1.344
(300)	1.344
(310)	1.27503
(311)	1.21569
(222)	1.16394
(320)	1.11828
(321)	1.0776
(322)	0.9779
(330)	0.95035
(332)	0.85963

Tabla 2
 Distancias interplanares d_{hkl} teóricas para la fase cristalina τ' (Al,Cu,Zn).

Fase τ' $a = 2.893 \text{ \AA}$	
Plano	$d_{hkl} (\text{\AA})$
(100)	2.893
(110)	2.04566
(111)	1.67027
(200)	1.4465
(210)	1.29379
(220)	1.02283
(221)	0.96433
(300)	0.96433
(310)	0.91485
(311)	0.87227
(222)	0.83514
(320)	0.80237
(321)	0.77319
(322)	0.70166
(330)	0.68189
(332)	0.61679

Tabla 3
 Distancias interplanares d_{hkl} teóricas para la fase cristalina metaestable η'_r .

Fase η'_r $a_{min} = 2.642 \text{ \AA}$, $c_{max} = 4.87 \text{ \AA}$	
Plano	$d_{hkl} (\text{\AA})$
(0001)	4.87
(0002)	2.435
(1010)	2.28804
(1011)	2.07087
(1012)	1.66742
(0003)	1.62333
(1120)	1.321
(1013)	1.32396
(1121)	1.27493
(1122)	1.16114
(2020)	1.14402
(2021)	1.1137
(2022)	1.03544
(1123)	1.02462

Tabla 4

Distancias interplanares d_{hkl} teóricas para la fase cristalina metaestable η'_T .

Fase η'_T	
$a_{max} = 2.66 \text{ \AA}, c_{max} = 4.912 \text{ \AA}$	
Plano	$d_{hkl} (\text{\AA})$
(0001)	4.912
(0002)	2.456
(1010)	2.30363
(1011)	2.08566
(1012)	1.6802
(0003)	1.63733
(1120)	1.33
(1013)	1.33457
(1121)	1.28377
(1122)	1.16952
(2020)	1.15181
(2021)	1.1214
(2022)	1.04283
(1123)	1.03233

Tabla 5
 Distancias interplanares d_{hkl} teóricas para la fase cristalina η -zinc.

Fase η $a = 2.66 \text{ \AA}, c = 4.92 \text{ \AA}$	
Plano	$d_{hkl} (\text{\AA})$
(0001)	4.92
(0002)	2.46
(1010)	2.30363
(1011)	2.08627
(1012)	1.68148
(0003)	1.64
(1120)	1.33
(1013)	1.33602
(1121)	1.28392
(1122)	1.16996
(2020)	1.15181
(2021)	1.12149
(2022)	1.04313
(1123)	1.033

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1 MICRODUREZA

Los valores medios de las medidas de microdureza Vickers están reportados en la Tabla 6. Como puede observarse en esta tabla, todas las piezas de alambre mostraron una clara recuperación (reblandecimiento mecánico) seguida de una etapa de endurecimiento.

Las piezas de alambre envejecidas a 120°C mostraron una caída en la dureza del 12.8% a las 2.75 horas. Enseguida, más allá de la etapa de reblandecimiento, el tratamiento térmico en estas piezas produjo un endurecimiento que las llevó a alcanzar casi el mismo valor que el tenido al inicio. Habrá que notar que el tiempo requerido para retornar al valor de la dureza inicial en la segunda etapa, fue aproximadamente 2.72 veces mayor que el empleado en la etapa de reblandecimiento.

Un resultado similar se obtuvo en las muestras envejecidas a 130°C. Sin embargo, puesto que la temperatura de prueba fue 10°C superior a la anterior los períodos en cada una de las etapas se redujeron. Así, se requirieron 2.25 horas a 130°C para que la dureza de las piezas de alambre descendiera hasta su valor mínimo medio (69 kg/mm²). Posteriormente, fueron necesarias 5.17 horas adicionales para que la dureza regresara a su valor inicial (78 kg/mm²).

En las piezas de alambre envejecidas a 140°C la reducción de los períodos en las etapas de recuperación y envejecimiento se hizo bastante notoria. Pues fue necesaria únicamente 1 hora para alcanzar la recuperación plena y 3.25 horas adicionales para restablecer la dureza (77 kg/mm²).

Finalmente, en las muestras envejecidas a 150°C los períodos fueron muy cortos; ½ hora para la primer etapa y 1.5 hora para alcanzar una dureza de 76 kg/mm².

La Figura 7 muestra en forma gráfica los valores medios de las medidas de microdureza Vickers correspondientes a cada grupo (120°C, 130°C, 140°C, 150°C).

Tabla 6
Valores medios de las medidas de microdureza Vickers realizadas sobre la sección longitudinal de las piezas de alambre envejecidas.

Tiempo de Envejecimiento (h)	Valores medios de dureza (kg/mm ²)			
	120°C	130°C	140°C	150°C
0	78	78	78	78
0.5	77	76	74	70
1	75	74	68	73
1.5	72.5	72	70	75
2	70	70	73	76
2.25	69.3	69	73	
2.5	68.6	71	73	
2.75	68	71.6	73.5	
3	69.3	72.3	74	
3.25	70.6	73	75	
3.5	72	73.3	76	
4	73	74	76	
4.25	73.5	74.2	77	
4.5	74	74.5		
5	74.2	75		
6	74.6	76		
6.33	74.7	76		
6.9	75	77		
7.42	75.3	78		
8.25	76			
10.25	77			

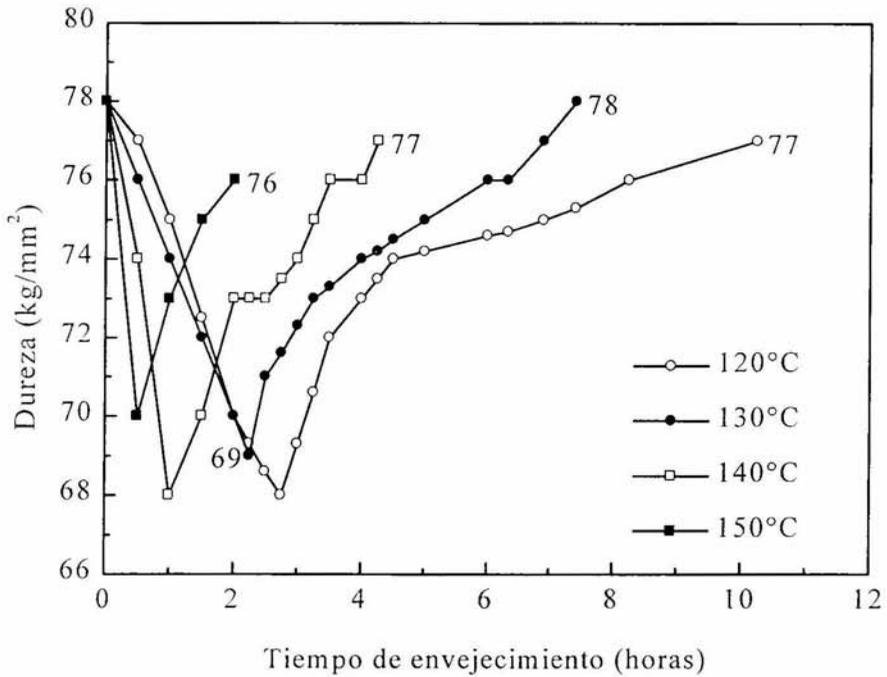


Figura 7. Curvas de dureza del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso) envejecido artificialmente a 120, 130, 140 y 150°C.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Tomando en cuenta el comportamiento mecánico observado en las piezas de alambre mediante las mediciones de microdureza, se irradiaron con rayos x aquellas cuyo valor medio de microdureza correspondió a un punto de inflexión en las curvas (Figura 7). De esta manera, de las piezas envejecidas a 120°C se hicieron difractogramas de las que permanecieron dentro del horno durante 2.7, 4.5 y 10 horas. Para las envejecidas a 130°C otro conjunto de patrones de difracción fue realizado; a saber, de las piezas tratadas durante 2.2, 3.2 y 6 horas. Para la temperatura de prueba de 140°C, los patrones de difracción correspondieron a las piezas envejecidas durante 1, 2 y 4.3 horas. Finalmente, del grupo de piezas con la temperatura de prueba más alta, que fue de 150°C, las piezas con tiempos de envejecimiento de 0.5, 1 y 2 horas fueron sometidas a difracción de rayos x.

Una vez obtenidos los conjuntos de difractogramas se procedió a realizar el análisis de cada uno. Para ello, mediante el empleo de la Ley de Bragg (ecuación (1)) y la localización de la posición angular de cada pico (sitio donde la intensidad de rayos x es máxima) en el difractograma, el espaciamiento interplanar experimental d'_{hkl} de los planos difractantes de cada fase pudo ser calculado. Posteriormente, comparando cada uno de los valores calculados d'_{hkl} con las distancias interplanares d_{hkl} teóricas (Tablas 1-5) los planos atómicos difractantes de cada fase cristalina pudieron ser encontrados.

Comparando los patrones de difracción de cada grupo (120°C, 130°C, 140°C, 150°C) con el difractograma de las piezas sin tratamiento, pudo observarse la modificación de los espaciamientos interplanares (luego entonces de los parámetros de red) por los corrimientos de los picos. El corrimiento más claro fue el del pico producido por la reflexión del plano (0002) de la fase rica en zinc. Las Figuras 8, 9, 10 y 11 muestran los conjuntos de difractogramas superpuestos para cada grupo.

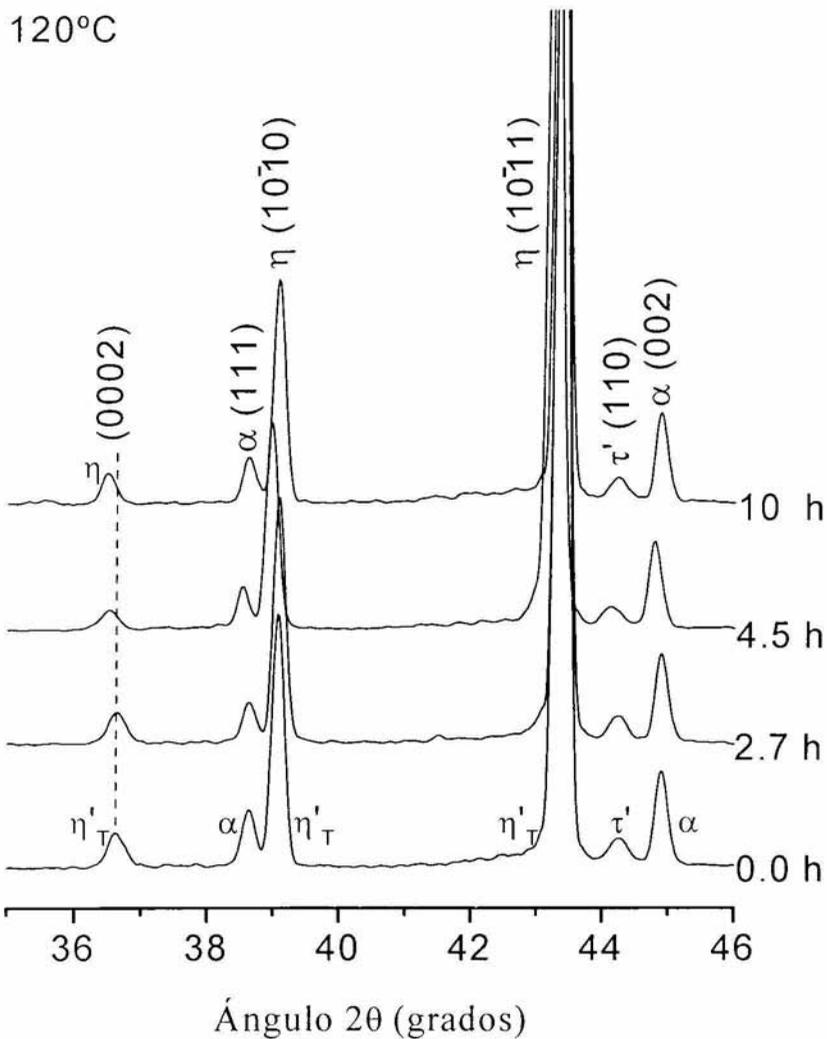


Figura 8. Secuencia de difractogramas de rayos-x del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso) envejecido artificialmente a 120°C mostrando el cambio en la posición de la reflexión del plano (0002)

130°C

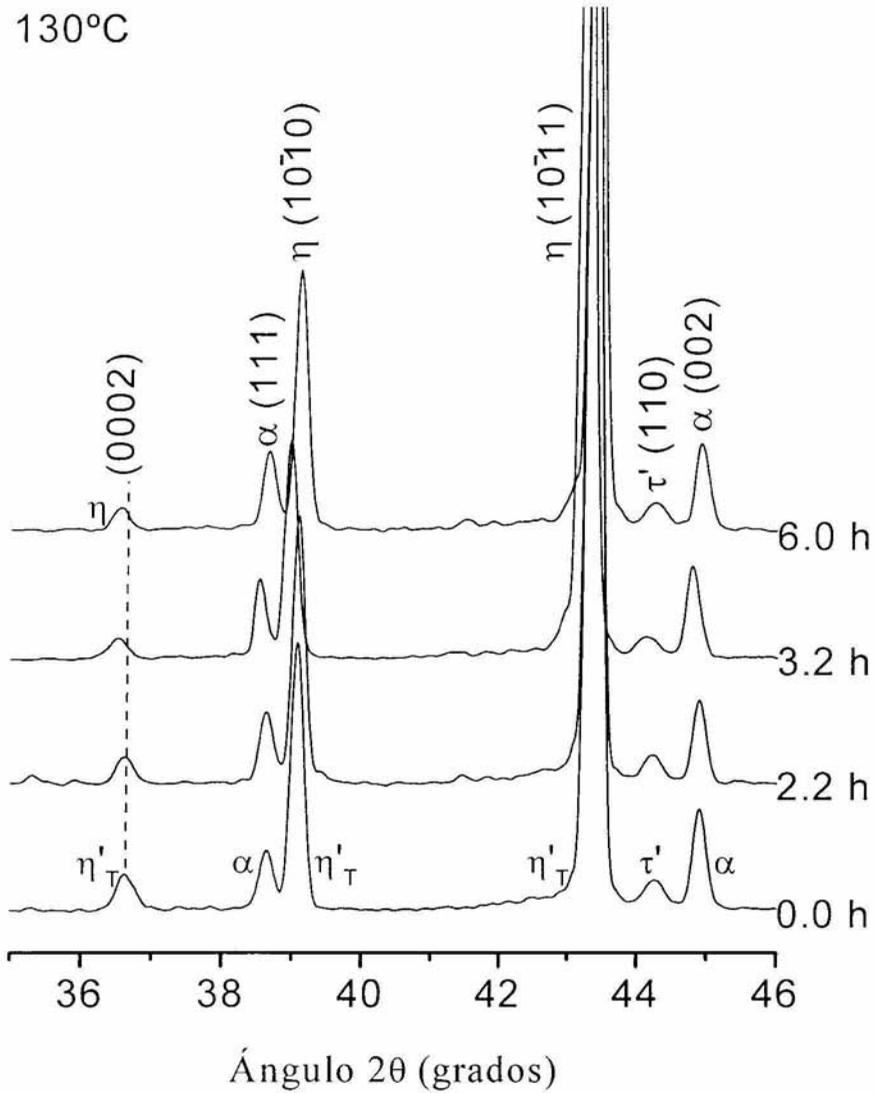


Figura 9. Secuencia de difractogramas de rayos-x del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso) envejecido artificialmente a 130°C mostrando el cambio en la posición de la reflexión del plano (0002)

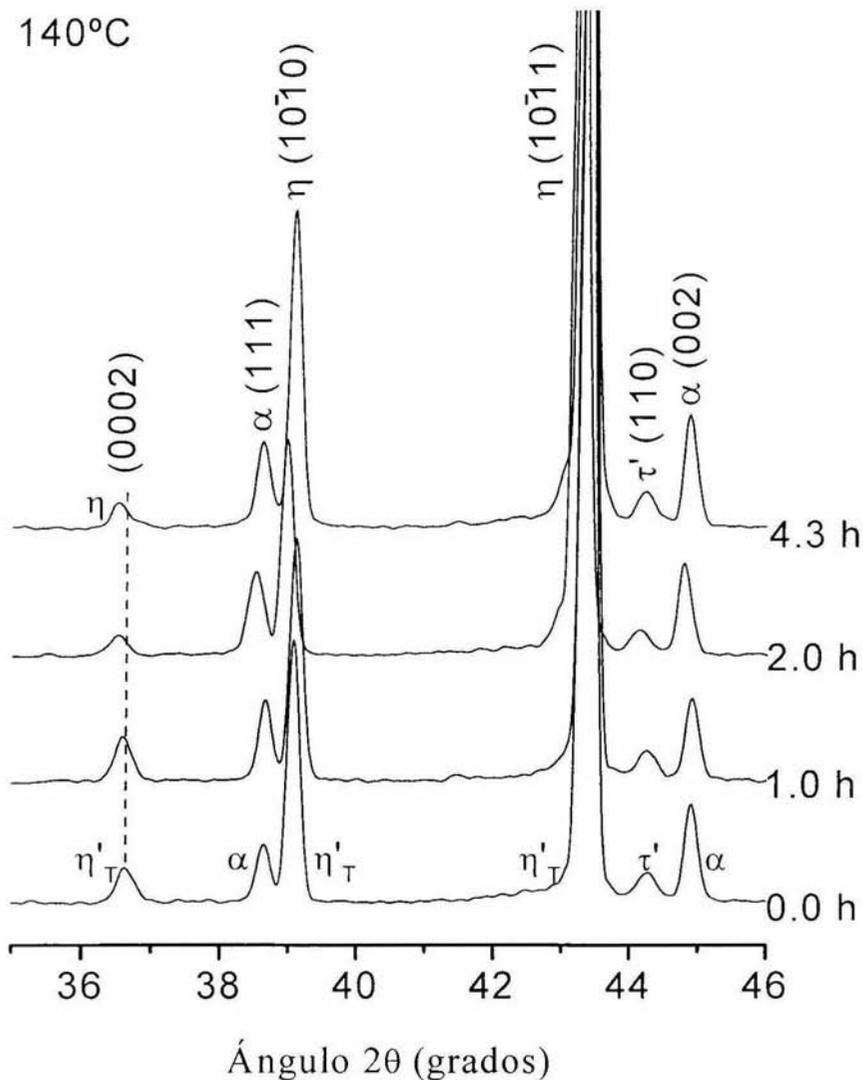


Figura 10. Secuencia de difractogramas de rayos-x del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso) envejecido artificialmente a 140°C mostrando el cambio en la posición de la reflexión del plano (0002)

150°C

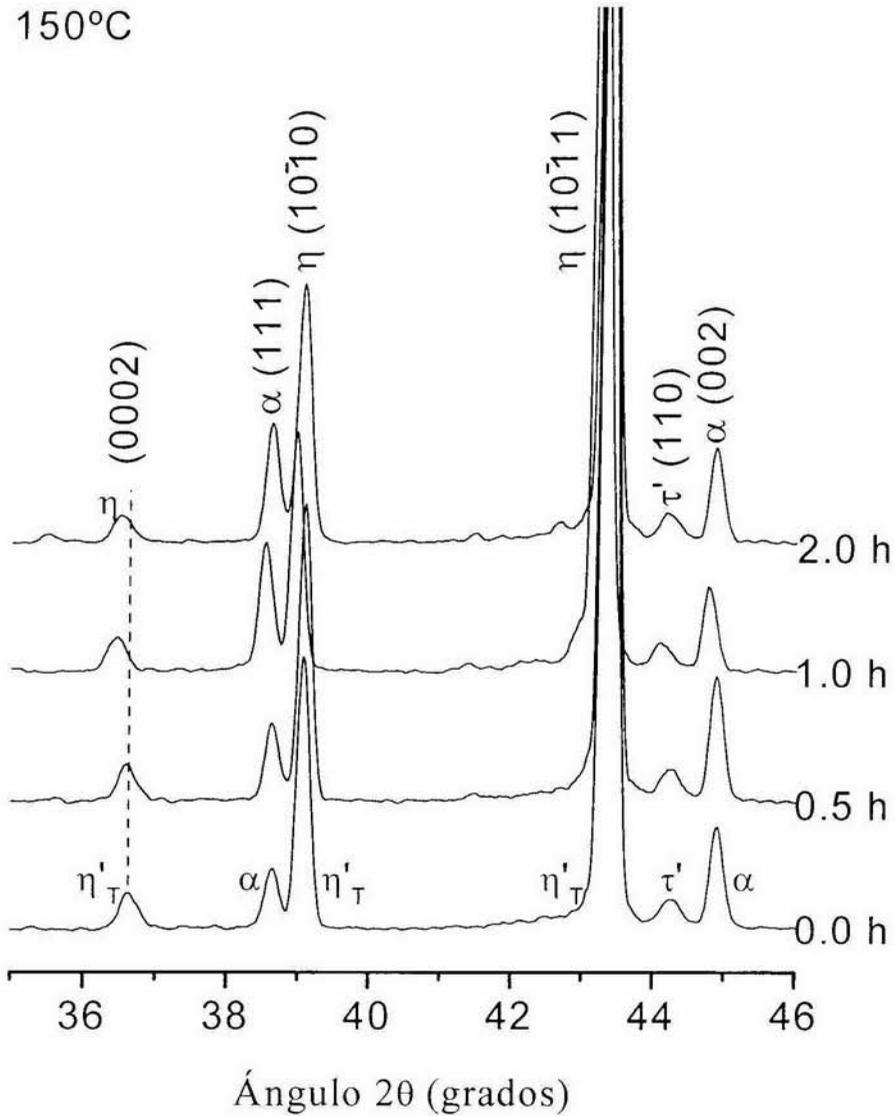


Figura 11. Secuencia de difractogramas de rayos-x del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso) envejecido artificialmente a 150°C mostrando el cambio en la posición de la reflexión del plano (0002)

3.3 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

A partir de las curvas de dureza, considerando el tiempo de envejecimiento transcurrido antes de que aparezca alguna evidencia de la transformación de fase, la energía de activación necesaria para que dicha transformación se efectúe pudo ser calculada. La Tabla 7 muestra los datos proporcionados por las curvas necesarios para realizar el cálculo.

Tabla 7

Tiempos de envejecimiento previos a la transformación de fase proporcionados por las curvas de dureza.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Tiempo de envejecimiento previo a la transformación (s)
120	393.16	9900
130	403.16	8100
140	413.16	3600
150	423.16	1800

Con los datos de la Tabla anterior se calcularon $\ln t$ y $1/T$ para cada una de las temperaturas. En estas expresiones t es el tiempo en segundos y T es la temperatura en grados absolutos. Posteriormente, se graficó $\ln t$ versus $1/T$ y se ajustaron los puntos a una recta por mínimos cuadrados, obteniéndose la gráfica de Arrhenius que se muestra en la Figura 12.

La recta en la gráfica de la Figura 12 tiene por ecuación

$$y = -15.59043 + (9813.56 \text{ K}) x \quad (5)$$

por lo tanto, la pendiente m de la recta tendrá el valor de $m = 9813.56 \text{ K}$.

Por otra parte, la energía de activación Q para la transformación de fase pudo ser obtenida mediante la relación:

$$Q = m R \quad (6)$$

siendo $R = 8.314 \text{ Joule/mol-K}$ la constante universal de los gases. Por lo tanto, se substituyó m y R en la ecuación (6), obteniéndose

$$Q = (9813.56 \text{ K})(8.314 \text{ Joule/mol-K})$$

$$Q = 81589.938 \text{ Joules/mol}$$

$$Q \cong 81.59 \text{ kJoules/mol}$$

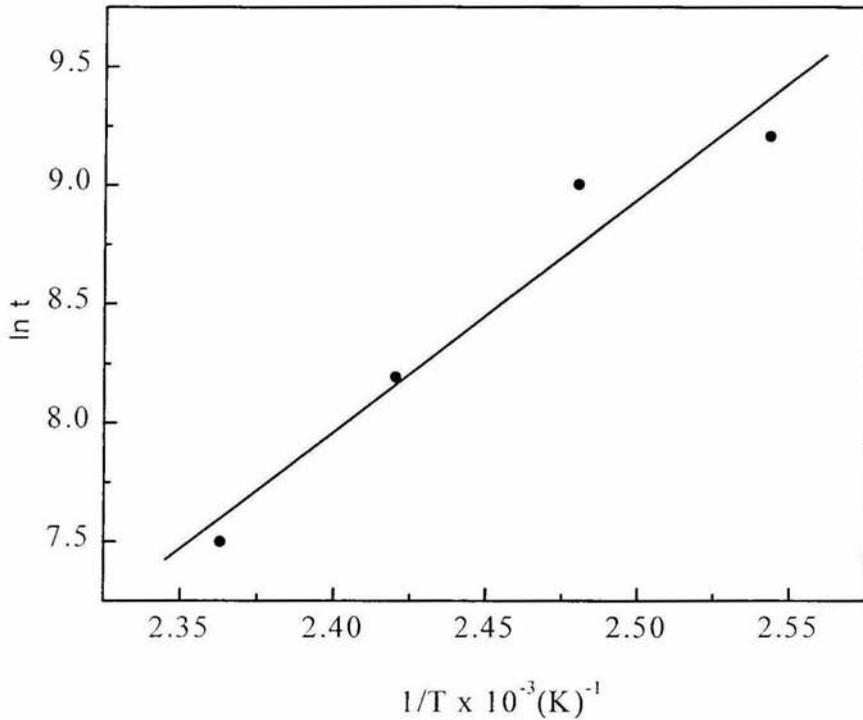


Figura 12. Gráfica de Arrhenius obtenida a partir de los datos de dureza del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso) envejecido artificialmente.

3.4 MICROESTRUCTURA

Las figuras 13 y 14 muestran la microestructura del alambre envejecido artificialmente. La imagen de la figura 13 corresponde a la muestra envejecida a 120°C durante 10.25 horas, mientras que la micrografía mostrada en la Figura 14 corresponde a la muestra envejecida a 150°C durante 2 horas. Como puede observarse, la microestructura consiste de granos alargados originados por el conformado mecánico. La imagen en ambas micrografías muestra granos con orientación preferencial, paralelos a la dirección del esfuerzo externo aplicado.

Además, en las mismas figuras puede ser observada la coalescencia de granos de igual composición química. En las micrografías, los granos ricos en Zn (fase mayoritaria) aparecen como bandas irregulares con precipitados τ' ($\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$) de tonos grisáceos dentro de los granos ricos en Zn. Estos precipitados de talla pequeña son muy escasos y están distribuidos de manera no homogénea. Comparando las imágenes de las Figuras 13 y 14 puede notarse que no hubo cambio en la microestructura, pues las temperaturas de envejecimiento usadas en esta investigación estuvieron por debajo de la temperatura de recristalización ($\sim 183^\circ\text{C}$) para esta aleación. Si bien, con el envejecimiento hubo cambios en la estructura atómica de la fase rica en Zn según los análisis de rayos-x, dichos cambios no pudieron ser observados mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido, pues las fases η' , τ y η son indistinguibles con este aparato.

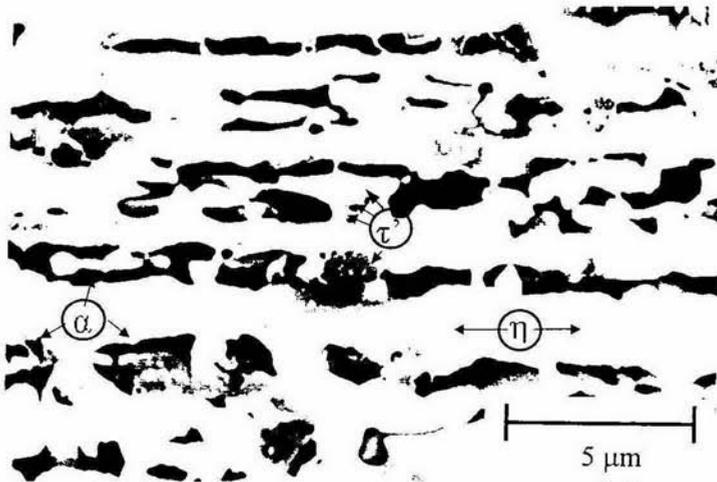


Figura 13. Estructura granular de la muestra preparada por colada continua, extruída, trefilada y envejecida a 120°C durante 10.25 horas.

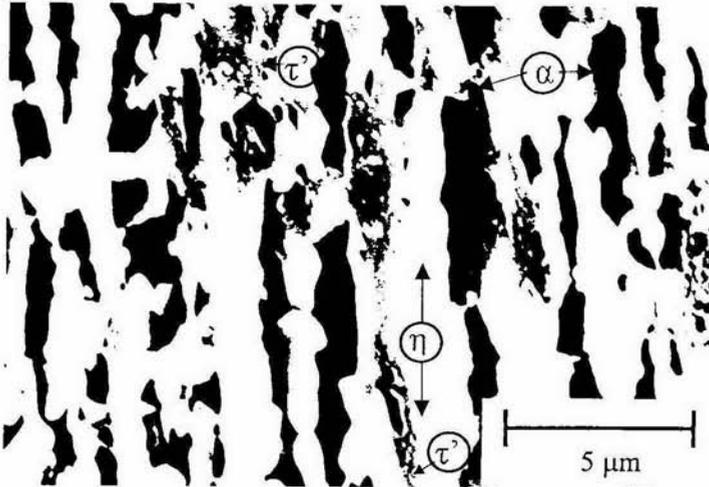


Figura 14. Estructura granular de la muestra preparada por colada continua, extruída, trefilada y envejecida a 150°C durante 2 horas.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el Capítulo 1 de este trabajo se hizo mención de la técnica de solidificación empleada así como de los procesos mecánicos a que fue sometido el material. Lo anterior, con la intención de describir únicamente la historia de las piezas de alambre que fueron objeto de esta investigación. Por lo que en este trabajo no se discutirá sobre la técnica de solidificación ni de la extrusión y el trefilado, centrandó la discusión en el comportamiento de la dureza del alambre obtenido cuando es sometido a envejecimiento artificial así como en las causas.

En lo referente a la estructura, las temperaturas de prueba empleadas para realizar el envejecimiento artificial estuvieron siempre por debajo de la temperatura de recristalización para esta aleación; por lo tanto, el tamaño y la forma de los granos permaneció prácticamente sin cambio a lo largo de cada tratamiento.

El envejecimiento artificial practicado a esta aleación, después de haber recibido una deformación severa, produjo cambios notables en la dureza de la misma. El reblandecimiento observado en la primera etapa es típico de materiales metálicos que han sido sometidos a procesos mecánicos. En la literatura se atribuye este comportamiento a la reducción de la densidad de dislocaciones y a la relajación de los esfuerzos internos. Como se sabe, la deformabilidad de los materiales depende del número de sistemas de deslizamiento (plano compacto, dirección compacta), que en el caso de la estructura hexagonal es de tres y en el caso de la cúbica centrada en las caras es de doce. Luego, para nuestra aleación, puesto que la fase cristalina hexagonal es mayoritaria, la dureza de esta aleación dependerá preponderantemente de tres sistemas de deslizamiento únicamente, lo que significa que la capacidad de deformación de nuestro material será bastante

limitada. Con la energía térmica suministrada en la primera etapa, la difusión atómica permitió que átomos fuera de su posición de equilibrio retornaran a sus sitios en la red, lo cual redujo la fricción entre planos de átomos cuando hubo deslizamiento. Además, parte de la energía suministrada permitió que las dislocaciones emigraran hacia la superficie de los granos reduciendo la densidad de éstas al interior de los mismos, lo que condujo a la disminución de las interacciones entre dislocaciones y el consecuente reblandecimiento observado. En la segunda etapa se tuvo la presencia de dos fases hexagonales con parámetros diferentes (según los análisis de difracción de rayos x) dentro de los granos de zinc, a saber, la fase η'_τ y la fase η . La fase η'_τ es una fase sobresaturada y en consecuencia la fricción interna es mayor que la de la fase η ; por lo que, la fuerza opositora al movimiento de dislocaciones a través de la fase η'_τ tendrá un efecto más marcado que el de la fase η , formándose una barrera para el paso de dislocaciones en la interfase. Dado la anterior, se establece la hipótesis de que la formación de dicha barrera propició la acumulación de dislocaciones, dando lugar al endurecimiento observado durante la segunda etapa. Habrá que mencionar que la proporción de las fases η'_τ y η fue dependiente del tiempo dentro del período llamado de transición, aclarando que al final de dicho período únicamente la fase η constituyó la componente principal de los granos de zinc.

La presencia de los precipitados τ' al interior de los granos de zinc, no causó efecto alguno en la dureza del material. Estos precipitados fueron sumamente estables en el curso de los tratamientos, pues estuvieron presentes tanto en la etapa de recuperación como en la de endurecimiento. Quizás la escasez de éstos no permitió alcanzar la dispersión crítica necesaria para poder causar modificaciones en la dureza de la aleación.

Como se mencionó anteriormente, el análisis de los difractogramas evidenció la presencia de las fases η'_T y η dentro de los granos de zinc. Este hecho concuerda con lo encontrado en la literatura en cuanto a que la fase metaestable η'_T se descompone a través de la reacción celular $\eta'_T \rightarrow \alpha + \eta + \tau'$ para este tipo de aleación. El alcance de este trabajo no va más allá de observar como cambia la dureza con el envejecimiento artificial en este material, por lo que la demostración de tal reacción queda fuera del objetivo de este trabajo.

En cuanto a los patrones de difracción de rayos x, hay que remarcar que éstos se realizaron en muestras que se encontraban a temperatura ambiente; pues como se menciona en el Capítulo 2, después de que las muestras fueron retiradas del horno éstas se dejaron enfriar al aire. Suponiendo que este tipo de enfriamiento puede considerarse como un temple suave, podemos pensar que en el proceso de enfriamiento no se produjo ningún cambio estructural. Sin embargo, lo ideal hubiese sido realizar la difracción de rayos x en los tiempos marcados estando las muestras a la temperatura de prueba.

Finalmente, el cálculo de la energía de activación con la ayuda de los datos de dureza introduce cierta imprecisión, pues los intervalos de tiempo considerados son relativamente amplios para este propósito. Un cálculo más preciso sería mediante la realización de difractogramas cada minuto más allá del mínimo en las curvas de dureza, para poder detectar el momento preciso en que se presenta la transformación, lo cual nos llevaría nuevamente a la situación de realizar la difracción de rayos x *in situ*.

En cuanto al aspecto tecnológico, los resultados encontrados ayudarán a diseñar procesos de manufactura con esta aleación, que permitirán obtener las características requeridas en las piezas para su posterior aplicación.

CONCLUSIONES

Después del trabajo experimental realizado (mediciones de microdureza, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X) se pueden establecer las conclusiones siguientes:

- 1.- La dureza del alambre de Zn-22Al-2Cu (% en peso), preparado mediante extrusión y trefilado a partir de una barra colada de manera continua, está controlada por la presencia de las fases η'_T y η dentro de la estructura, principalmente.
- 2.- La relación entre el endurecimiento mecánico y la razón de transformación de fase fue determinada experimentalmente, puntualizando que la transformación total de η'_T en η tomó tiempo (período de transición) en cada proceso de envejecimiento artificial.
- 3.- La fase η'_T rica en zinc de esta aleación es susceptible a descomposición a temperaturas en el rango de 120°C a 150°C, y probablemente esta cualidad persista aún por debajo de estas temperaturas.
- 4.- La energía de activación para la transformación de fase fue calculada en 81.59 kiloJoules/mol para esta aleación tratada mecánica y térmicamente.
- 5.- El número tan reducido de precipitados τ' minimizó el efecto que pudieron tener contra el deslizamiento de dislocaciones dentro de los granos de zinc. El reblandecimiento mecánico observado al inicio del envejecimiento artificial, es una evidencia de la pobre acción de esta fase dentro de la matriz de zinc al ser aplicados esfuerzos.
- 6.- Las temperaturas de prueba en esta investigación estuvieron por debajo de la temperatura de recristalización para esta aleación; por lo tanto, el tamaño y la forma de los granos permanecieron sin cambio a lo largo de cada tratamiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Jere H. Brophy, Robert M. Rose, John Wulff, Propiedades termodinámicas, Limusa-Wiley México (1968)
2. Yu. M. Lajtin, Metalografía y tratamiento térmico de los metales, Mir Moscú (1973)
3. L. F. Mondolfo, Aluminum alloys-Structure and properties, Butterworth London (1976)
4. J. Hinojosa-Torres, J. Montemayor-Aldrete y G. Torres-Villaseñor, Revista Mexicana de Física 37 No. 1 (1991) 104-114.
5. A. A. Presnyakov, Y. A. Gotban, V. C. Cherptyakova, Russ. J. Phys. Chem. 35 (1961) 623.
6. H. H. Arndt, K Moeller, Z. Metall. 51 (1960) 596.
7. L. E. Doyle, Materiales y procesos de manufactura para ingenieros, Prentice-Hall (1988)
8. G. E. Dieter, Mechanical metallurgy, McGraw-Hill Kogakusha (1976)
9. Y. H. Zhu, J. Juarez-Islas, J. Mater. Sci. Technol. 13 (1997)
10. Y. H. Zhu, J. Mater. Res. 10 (1995) 1927.
11. Y. H. Zhu, J. Mater. Sci. Lett. 15 (1996) 1888.
12. William G. Moffat, George W. Pearsall, John Wulff, Estructura, Limusa-Wiley México (1976)
13. B. D. Cullity, Elements of x-rays diffraction, Addison-Wesley USA (1978)
14. J. Hinojosa-Torres, Y. H. Zhu, A. Herrera-Vázquez, V. M. Castaño, Materials Letters 43 No. 3 (2000) 153-157.