



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MAESTRÍA EN METALURGIA

**“ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO”**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRA EN METALURGIA**

PRESENTA

**IQM. BALBINA OJEDA RAMÍREZ**

TUTOR PRINCIPAL

**DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES**

Facultad de Química

MÉXICO, D. F. ENERODE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Marco Aurelio Ramírez Argáez (FQ)

**Vocal:** Dr. José Alejandro García Hinojosa (FQ)

**Secretario:** Dr. José Bernardo Hernández Morales (FQ)

**1er. Suplente:** Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes (IFC)

**2º. Suplente:** Dr. Jaime Hinojosa Torres (FES C)

Lugar donde se realizó la tesis:

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA METALÚRGICA**

**FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**TUTOR DE TESIS:**

**DR. JOSÉ BERNARDO HERNÁNDEZ MORALES**

---

# AGRADECIMIENTOS

A Dios... porque vives en mí y porque todo lo que soy y lo que he logrado ha sido gracias a ti, gracias por otorgarme la fortuna de coincidir en esta vida con un puñado de magníficas personas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química... por recibirme en su regazo y por dejarme ser parte de la mejor casa de estudios, por permitirme gozar de su magna riqueza y por haberme brindado el conocimiento, las aptitudes y los valores necesarios para desarrollarme personal y profesionalmente. Estoy muy orgullosa de ser puma.

Toda mi gratitud y mi respeto por alguien grande entre los grandes, el Dr. Bernardo Hernández porque aceptó ser mi tutor a ojos cerrados, porque al dirigir mi trabajo le dí muchas molestias y problemas y él siempre supo cómo resolverlos. Gracias por su disponibilidad y su valioso tiempo pero sobre todo gracias por su calidad humana.

Así mismo quiero agradecer al Maestro Alberto Ingalls, porque parte de este trabajo también le pertenece, porque me diste la oportunidad de trabajar contigo, de aprender de ti y siempre estuviste para resolver mis dudas.

Pocas veces se da la combinación de ser excelente profesionista y magnífica persona, pero he tenido la suerte de encontrar varias personas que logran tan maravillosa combinación y el Dr. José Antonio Barrera es una de ellas, gracias porque siempre tiene una palabra de aliento, porque ha sido para mí un gran ejemplo y sobre todo por su sincera amistad.

No podía dejar de dar un agradecimiento muy especial a la Maestra Ma. Eugenia Noguez, porque fue ella quien me invitó por vez primera a colaborar en la investigación, quien de alguna manera me guio y me formó y a quien le tengo mucha admiración, respeto y cariño.

Sin duda mi vida académica y personal no sería la misma sin ti, porque Dios me dio la fortuna de poner en mi camino a alguien maravilloso de pies a cabeza, por tu apoyo y tu comprensión en los días más difíciles, porque has sido luz en los momentos de oscuridad y porque nunca me dejas caer, muchisisísimas gracias ojitos pispiretos.

Porque cuando más difícil se tornò la vida para mì, fueron mi más grande apoyo...y lo siguen siendo, infinitas gracias Tina, Ramòn y July.

Agradezco profundamente al Dr. Francisco Javier por sus muestras de cariño y apoyo, por alentarme y también por aguantarme en el largo peregrinar de la conclusión de éste trabajo.

Con todo mi cariño a los IQMs Karla Cabrera y Roberto Cruces, por su genuina amistad, por su valioso apoyo y su ayuda incondicional en los menesteres de la escritura de este trabajo, mil gracias.

Finalmente y no por eso menos importante, no puedo dejar de mencionar a mis entrañables amigas: Aracely, Malena, Maribel, Meche, Mónica, Tere y Yola, gracias por todos los bellos momentos en su compañía y por apoyarme y brindarme su amistad siempre.

# DEDICATORIAS

A mis dos más grandes tesoros, por su invaluable apoyo en todo momento, porque les han tocado situaciones difíciles a mi lado y nunca se han dejado vencer, porque a pesar de su corta edad tuvieron la fuerza y el ánimo para librar una devastadora batalla, Nicole: admiro mucho que seas tan optimista, iluminas mi vida con tu sonrisa y Rachel: la vida sería distinta si hubiera muchas personitas como tú, con un enorme corazón de pollo, eres admirable preciosa. Las amo muxote!

A mis padres, Raquel y Faustino, todo mi amor, admiración y respeto, porque han sido el cimiento de mi vida, por todos los esfuerzos realizados a través de tantos años, por su dedicación, su amor y su ejemplo de lucha y perseverancia. Los amo

Con toda mi admiración para una mujer ejemplar Abuelita Alicia, me ofreciste un lugar en tu casa y en tu corazón, me cuidaste y me privilegiaste con tus sabios consejos, aunque han transcurrido 2 años, no te he dejado de pensar.

A todos y cada uno de los integrantes de la gran familia Ojeda Ramírez, porque son mi más grande motivo de alegría y motivación, por los memorables momentos que hemos compartido y que hacen que tengamos tanto apego unos con otros, porque aun a la distancia escucho sus risas y siento su calor, porque son el alimento de mi alma y hacen que la vida tenga sentido.



## CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	ii
ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT .....	v
1. INTRODUCCION .....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	2
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	3
1.3 OBJETIVOS .....	4
2. ANTECEDENTES .....	5
2.1 CLASIFICACIÓN, PROPIEDADES Y USOS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.....	6
2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO.....	9
3. TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO	15
4. CINÉTICA DE LA PRECIPITACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO .....	19
5. RELACIÓN PRECIPITADOS - PROPIEDADES .....	25
6. METODOLOGÍAS DE PREDICCIÓN.....	31
6.1 EXTRACCIÓN DE CALOR DURANTE EL TEMPLE DE ALEACIONES DE ALUMINIO.....	32
6.2 ANÁLISIS DEL FACTOR DE TEMPLE .....	38
7. CONCLUSIONES .....	45
8. REFERENCIAS .....	47

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Etapas del tratamiento térmico de envejecimiento de aleaciones de aluminio y su relación con el extremo rico en aluminio del diagrama de fases Al-Cu [2].	11
Figura 3.1 Relación entre el diagrama de fases y el diagrama de energía libre como función de la composición [4].	17
Figura 4.1 Crecimiento detrás de la interfase planar incoherente [4].	20
Figura 4.2 Espesor de una placa de precipitado controlado por difusión [4].	21
Figura 4.3 Efecto de la temperatura y la composición sobre la rapidez de crecimiento, $v$ [4].	21
Figura 4.4 La difusión en el borde de grano puede conducir a un alargamiento y adelgazamiento de los precipitados en ese borde de grano [4].	22
Figura 5.1 Dureza vs. Tiempo para varias aleaciones de Al-Cu: (a) 130°C y (b) 190°C [4-5].	26
Figura 6.1 Probeta utilizada en los experimentos de temple de aleaciones de aluminio [34].	34
Figura 6.2 Respuesta térmica para una prueba con agua fluyendo con una rapidez a 0.2 m/s y a una temperatura de 45 °C.	35
Figura 6.3 Respuesta térmica en la posición del termopar T/C 3 para agua fluyendo a 0.2 m/s y temperaturas de 25 y 45°C.	35
Figura 6.4 Secuencia de imágenes extraídas para medir el avance del frente de mojado: a)base del cono, b)termopar del canal 1, c)termopar del canal 2, d)termopar del canal 3.	36
Figura 6.5 Posición del frente mojado para flujos de agua de 0.2 m/s y 0.4 m/s y temperatura del medio de 45 °C.	37
Figura 6.6 Posición del frente mojado para temperatura de agua de 25 y 45 °C y velocidad de 0.2 m/s.	37
Figura 6.7 Ilustración esquemática del cálculo del factor de temple [19].	40
Figura 6.8 Ejemplo de curva de calibración para una aleación AA7075-T73 [19].	41

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Nomenclatura de las aleaciones fundidas de aluminio [1]. .....	6
Tabla 2.2 Nomenclatura de las aleaciones forjadas de aluminio [1]. .....	7
Tabla 2.3 Aplicaciones típicas y propiedades mecánicas de aleaciones de aluminio [1]. ....	8

# RESUMEN

En el presente trabajo se investigaron temas relacionados con el endurecimiento por precipitación en aleaciones de aluminio, dado que éste fenómeno es fundamental para el tratamiento térmico de estas aleaciones. La metodología utilizada se basó en revisar la literatura relacionada con el estado del arte del tema.

La revisión incluyó los aspectos siguientes: termodinámica del fenómeno de precipitación, cinética del fenómeno de precipitación, relación precipitados-propiedades y metodologías de predicción de propiedades resultantes del tratamiento térmico.

De la revisión se desprende, entre otras observaciones, que se ha confirmado experimentalmente la formación de conglomerados de átomos de soluto que preceden a la formación de núcleos; que se han desarrollado modelos de la cinética de precipitación que involucran, inclusive, la distribución de tamaño de las partículas; y que la metodología de análisis de factor de temple (QFA) ha sido aplicada con éxito para predecir propiedades mecánicas basándose en curvas de enfriamiento y curvas TTP (Tiempo-Temperatura-Propiedad).

# ABSTRACT

In this work, issues related to precipitation hardening of aluminum alloys were investigated. The methodology used was based on reviewing the literature related to the state-of-the-art on the subject.

The review included the following topics: thermodynamics of precipitation, kinetics of precipitation, precipitate-properties relationships and methodologies to predict final properties.

From the review it was concluded, among other observations, that the formation of clusters of solute atoms that precede the formation of nuclei has been confirmed experimentally; that current models of precipitation kinetics include particle size distribution; and that quench factor analysis (QFA) has been successfully applied to predict mechanical properties based on cooling curves and TTP (Time-Temperature-Property) curves.

# **1. INTRODUCCION**

## 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las propiedades mecánicas y el nivel de deformación plástica, resultante en piezas de aleaciones de aluminio tratadas térmicamente involucra fenómenos que ocurren tanto a nivel microscópico (solubilización y precipitación) como macroscópico (transferencia de calor). Para comprender, diseñar y controlar a los tratamientos térmicos de aleaciones de aluminio es necesario describir fenomenológicamente a los procesos involucrados, para evitar caer en metodologías de ensayo y error.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

El tratamiento de endurecimiento por precipitación se utiliza para aumentar la dureza y la resistencia mecánica de aleaciones de aluminio, las cuales tienen amplia aplicación en la industria. Dado que esas propiedades dependen de múltiples variables del tratamiento térmico, es necesario conocer los fenómenos que ocurren en el proceso con el fin de estar en posición de optimizarlo y obtener las propiedades mecánicas ideales para una determinada aplicación. Como se mencionó, la metodología está basada exclusivamente en investigación bibliográfica.

### 1.3 OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es comprender los fenómenos involucrados en el tratamiento térmico de las aleaciones de aluminio. Para ello se recurre a la investigación bibliográfica para conocer los reportes que han sido publicados en el campo de la Ingeniería Metalúrgica asociada con el control microestructural de estas aleaciones. Las metas son, entonces, revisar críticamente los trabajos relacionados con: 1) la termodinámica de la etapa de precipitación, 2) la cinética de la etapa de precipitación, 3) la relación precipitados-propiedades, 4) la extracción de calor durante la etapa de temple y 5) las metodologías de predicción de propiedades mecánicas

## **2. ANTECEDENTES**

## 2.1 CLASIFICACIÓN, PROPIEDADES Y USOS DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

Los principales elementos aleantes utilizados con el aluminio son: el cobre, el manganeso, el silicio, el magnesio, el zinc, el níquel y el estaño. Las aleaciones de aluminio pueden dividirse en dos grandes grupos: a) las aleaciones de aluminio para procesos metalmecánicos (laminación, extrusión, forja, estirado, trefilado, embutido, etc.) y b) las aleaciones para fundición. Se ha desarrollado un código que permite identificar al tipo de aleación; el código tiene el formato ZXX.X y ZXXX (en donde Z es un número que indica al aleante principal) para aleaciones fundidas y forjadas, respectivamente [1].

**Tabla 2.1** Nomenclatura de las aleaciones fundidas de aluminio [1].

Grupos de aleaciones de aluminio fundido	
Aluminio, 99.00% como mínimo o más	1xx.x
Aleaciones de aluminio agrupadas según los principales elementos aleados:	
cobre	2xx.x
Silicio con cobre y/o magnesio agregado	3xx.x
Silicio	4xx.x
Magnesio	5xx.x
Zinc	7xx.x
Estaño	8xx.x
Otros elementos	9xx.x
Serie no utilizadas	6xx.x

**Tabla 2.2** Nomenclatura de las aleaciones forjadas de aluminio [1].

Grupos de aleaciones de aluminio forjado	
Aluminio, 99.00% como mínimo o más	1xxx
Aleaciones de aluminio agrupadas según los principales elementos aleados:	
cobre	2xxx
Manganeso	3xxx
Silicio	4xxx
Magnesio	5xxx
Magnesio y Silicio	6xxx
Cinc	7xxx
Otros elementos	8xxx
Series no utilizadas	9xxx

El aluminio posee una combinación de propiedades que lo convierten en un material extremadamente útil en ingeniería. Es un material liviano ( $\rho = 2.70 \text{ g/cm}^3$ ), por lo que es particularmente apropiado para productos manufacturados para las industrias aeronáutica, de transporte y aeroespacial, entre otras. El aluminio tiene también buena resistencia a la corrosión en la mayoría de los entornos naturales, debido a la película de óxido estable que se forma en su superficie. A pesar de que el aluminio puro tiene poca resistencia mecánica, puede ser aleado hasta alcanzar una resistencia en tensión de aproximadamente 690 MPa. Tiene buena conductividad eléctrica y térmica. La celda unitaria es cúbica de caras centradas (CCC), lo cual conlleva a varias combinaciones de

planos y direcciones que permiten fácil deslizamiento, de tal forma que tiene excelente ductilidad y conformabilidad. Las buenas propiedades eléctricas del aluminio lo hacen adecuado para muchas aplicaciones dentro de la industria eléctrica. No es tóxico y se utiliza ampliamente en recipientes y envases para alimentos y como material de ingeniería en general [1]. El precio relativamente bajo del aluminio en combinación con sus propiedades convierte a este metal en uno de los más importantes a nivel industrial.

**Tabla 2.3** Aplicaciones típicas y propiedades mecánicas de aleaciones de aluminio [1].

NUMERO DE ALEACION	COMPOSICION QUIMICA (% EN PESO)	ESTADO	RESISTENCIA A LA TENSION		LIMITE ELASTICO		ELONGACION	APLICACIONES
			ksi	Mpa	ksi	Mpa	%	TIPICAS
<b>ALEACIONES FORJADAS</b>								
1100	99.0 MIN AL, 0.12 CU	RECOCIDO (-O)	13	89 (prom)	3.5	24 (prom)	25	Trabajos en lámina de metal, material para aletas
		SEMIRRIGIDO (-H14)	18	124 (prom)	14	27 (prom)	4	
3003	1.2 MN	RECOCIDO (-O)	17	117 (prom)	5	34 (prom)	23	Recipientes de presión, equipo químicos, trabajos
		SEMIRRIGIDO (-H14)	23	159 (prom)	23	159 (prom)	17	
5052	2.5 MG 0.25 CR	RECOCIDO (-O)	28	193 (prom)	9.5	65 (prom)	18	Usos marítimos, autobuses y camiones, tubos hidráulicos
		SEMIRRIGIDO (-H34)	38	262 (prom)	26	179 (prom)	4	
2024	4.4 CU, 1.5 MG, 0.6 MN	RECOCIDO (-O)	32	220 (max)	14	97 (max)	12	Estructuras aeronáuticas
		TRATADO TERMICAMENTE (-T6)	64	442 (min)	50	345 (min)	5	
6061	1.0 MG 0.6 SI 0.27 CU 0.2 CR	RECOCIDO (-O)	22	152 (max)	12	82 (max)	16	Estructuras de camiones y marítimas, tuberías, balaustradas
		TRATADO TERMICAMENTE (-T6)	42	290 (min)	35	241 (min)	10	
7075	5.6 ZN 2.5 MG 1.6 CU 0.23 CU	RECOCIDO (-O)	40	276 (max)	21	145 (max)	10	Estructuras aeronáuticas y otras
		TRATADO TERMICAMENTE (-T6)	73	504 (min)	62	428 (min)	8	
<b>ALEACIONES PARA FUNDIR</b>								
355.0	5 SI 1.2 CU 0.5 MG	MOLDEO EN ARENA (-T6)	32	220 (min)	20	138 (min)	3	Cajas de transmisión, alojamientos de ejes de camiones, ruedas de camión
		MOLDE PERMANENTE (-T6)	37	285 (min)	...	152 (min)	3	
356.0	7 SI 0.3 Mg	Moldeo en arena (-T6)	30	207 (min)	20	138 (min)	3	
		Molde permanente (-T6)	33	229 (min)	22	152 (min)	3	
332.0	9.5 SI 3 Cu 1.0 Mg	Molde Permanente (-T5)	31	214 (min)				Pistones automotrices
413.0	12 SI 2 Fe	Fundido de matrices	43	297	21	145 (min)	2.5	Vaciado de piezas grandes y complejas

El aluminio es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre y siempre se presenta combinado con otros elementos, tales como hierro, oxígeno y silicio [1-3]

## 2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO

La resistencia y la dureza de algunas aleaciones metálicas pueden aumentarse mediante la formación de partículas extremadamente pequeñas y uniformemente dispersas de una segunda fase dentro de la matriz, las cuales resultan de someter a la pieza a un ciclo de tratamiento térmico. A este proceso se le conoce como **endurecimiento por precipitación** [1-6]. El endurecimiento por precipitación también se denomina 'endurecimiento por envejecimiento', porque el endurecimiento se desarrolla con el tiempo. Cuando la aleación se deja envejecer a temperatura ambiente, el proceso se llama envejecimiento natural, mientras que cuando dicho proceso se realiza a temperaturas mayores que la temperatura ambiente y menores que la temperatura de *solvus* se denomina envejecimiento artificial.

Para que una aleación sea susceptible de endurecerse por precipitación debe cumplir con ciertas condiciones que son:

- a) Que el diagrama de fases tenga solubilidad parcial.
- b) Que la solubilidad máxima de un componente en otro sea considerable.
- c) Que la solubilidad decaiga con la disminución de la temperatura.

Las aleaciones de aluminio susceptibles a ser tratadas térmicamente tienen en su especificación la letra “T” [1], la cual indica el tratamiento de endurecimiento por envejecimiento. Los códigos son los siguientes:

T1- Envejecimiento natural.

T2- Enfriamiento desde alta temperatura, seguido por trabajo en frío y envejecimiento natural.

T3- Tratamiento de solución seguido por endurecimiento por deformación y luego envejecimiento natural (a temperatura ambiente).

T4-Tratamiento de solución y envejecimiento natural.

T5- Envejecimiento artificial.

T6- Tratamiento térmico por solución y envejecimiento artificial.

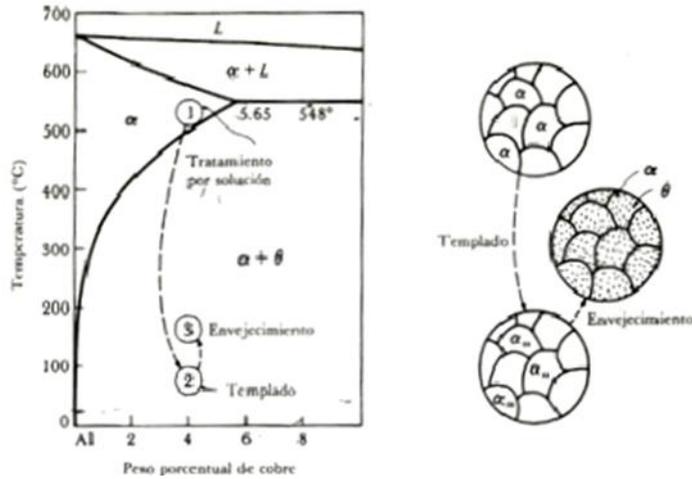
T7- Tratamiento térmico de solución y estabilización.

T8- Tratamiento térmico de solución, endurecimiento por deformación y envejecimiento artificial.

T9- Tratamiento térmico de solución, envejecimiento artificial y endurecimiento por deformación

Como se mencionó, el propósito del endurecimiento por precipitación es el de crear, en una aleación tratada térmicamente, una dispersión uniforme de un precipitado fino y duro en una matriz de metal más blanda y dúctil. Las partículas precipitadas actúan como

obstáculos que se oponen al movimiento de dislocaciones y, por lo tanto, endurecen la aleación sometida a tratamiento térmico. El proceso del endurecimiento por precipitación comprende tres etapas básicas: solubilización, temple y envejecimiento (ver Fig. 2.1).



**Figura 2.1** Etapas del tratamiento térmico de envejecimiento de aleaciones de aluminio y su relación con el extremo rico en aluminio del diagrama de fases Al-Cu [2].

Durante la etapa de solubilización, la aleación se calienta a una temperatura mayor que la de *solvus* y menor que la de *solidus* (aproximadamente entre 400 y 540°C) y se mantiene a esa temperatura hasta que los átomos de soluto se disuelvan produciendo una solución sólida homogénea abundante en soluto (o solutos); cuando los átomos de los componentes son casi del mismo tamaño, (por ejemplo en la aleación Al-4%Cu (Al= 1.43 Å y Cu= 1.28 Å)), se forma una solución sólida sustitucional (si se satisfacen las reglas empíricas de solubilidad sólida de Hume-Rothery), en la cual los átomos de soluto están distribuidos en toda la matriz y se mantiene la estructura cristalina del disolvente. El objetivo de esta

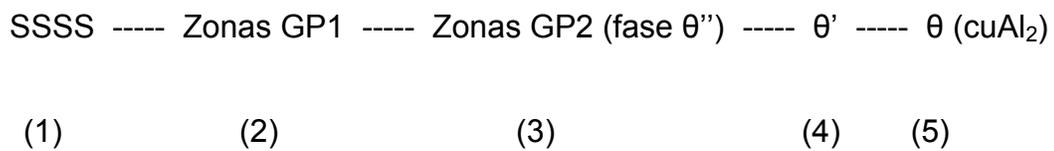
operación es mantener en solución sólida a los elementos endurecedores: cobre, zinc, magnesio y/o silicio.

Después del tratamiento de solubilización, si la aleación de aluminio se enfría lentamente, los elementos aleantes que se encuentran en disolución pueden difundir a los límites de grano, a huecos pequeños, a las partículas sin disolver, a las dislocaciones, y a otras imperfecciones en la matriz de aluminio. Para obtener resistencia, tenacidad, dureza y resistencia a la corrosión, es necesario evitar que sucedan estos fenómenos y mantener a los elementos aleantes en disolución. Esto se logra enfriando rápidamente (etapa de temple). El medio de enfriamiento suele ser agua a temperatura ambiente. Después del temple, la estructura de la muestra de la aleación consiste en una solución sólida sobresaturada que contiene soluto en exceso; esta no es una estructura en equilibrio termodinámico.

La etapa de precipitación o envejecimiento consiste en calentar la solución sólida sobresaturada a una temperatura menor que la de *solvus*. De esta manera se forma una fase metaestable debido a que fue enfriada rápidamente desde una temperatura superior a la de *solvus* (en donde se tiene una región monofásica) hasta temperatura ambiente (en donde se debería tener una región bifásica); con el temple se pretende suprimir la precipitación de la segunda fase, dando por resultado una solución sólida sobresaturada. A esta temperatura de envejecimiento los átomos son capaces de difundir distancias cortas a velocidades apreciables. Debido a que la fase sobresaturada no es estable, los átomos de soluto se difunden hacia sitios de nucleación (regiones de baja energía, como son los defectos de la red cristalina) y se forma y crece un precipitado. Finalmente, si se mantiene la aleación durante un tiempo suficiente a la temperatura de envejecimiento, se

produce el equilibrio entre la fase sobresaturada ( $\alpha$ ) y la fase de equilibrio ( $\theta$ ). En el endurecimiento por precipitación de las aleaciones de Al-Cu se han identificado cinco estructuras secuenciales: 1) solución sólida  $\alpha$  sobresaturada, 2) zonas GP1, 3) zonas GP2 (también llamadas fase  $\theta''$ ), 4) fase  $\theta'$  y 5) fase  $\theta$ ,  $\text{CuAl}_2$ . No todas esas fases se producen a todas las temperaturas de envejecimiento.

La secuencia general de precipitación en aleaciones de aluminio-cobre binarias puede representarse así:



Donde: SSSS es la solución sólida sobresaturada y las zonas GP (zonas de Guinier-Preston) son aglomeraciones muy finas y delgadas ricas en cobre.

Zonas GP1: Estas zonas de precipitación se forman a temperaturas de envejecimiento del orden de 100 a 130°C y las crean los átomos de cobre que se segregan en la solución sólida  $\alpha$  sobresaturada y se reúnen en un solo plano formando placas o discos. Consisten en regiones segregadas en forma de discos cuyo grosor es de unos cuantos átomos (de 0.4 a 0.6 nm) y el diámetro es de 8 a 10 nm aproximadamente. Se dice que las zonas GP1 son coherentes con la celda de la matriz porque los átomos de cobre reemplazan a los átomos de aluminio en dicha celda.

Zonas GP2 (fase  $\theta''$ ): Estas zonas también son coherentes con la matriz de la aleación, su tamaño fluctúa entre aproximadamente 1 a 4 nm de grosor y de 10 a 100 nm de diámetro, según avance el envejecimiento. Se forman a temperaturas entre 130° y 190°C.

Fase  $\theta'$ : Esta fase recibe este nombre porque su estructura tiene bastante semejanza con las partículas  $\theta$  y nuclea de manera heterogénea, sobre todo en las dislocaciones, y es incoherente con la matriz. La fase  $\theta'$  tiene una estructura tetragonal con un grosor de 10 a 150 nm.

Fase  $\theta$ : Esta fase de equilibrio es incoherente y tiene la composición  $\text{CuAl}_2$ . Esta fase tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (TCC) y puede formarse por descomposición de la solución sólida  $\alpha$  al ser calentada a temperatura elevada o por descomposición de la fase  $\theta'$  por la acción del tiempo o de la temperatura.

### **3. TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO**

Una partícula de precipitado puede nuclear de dos modos básicos: homogénea o heterogéneamente. La dificultad principal en el modo de formar núcleos homogéneamente se relaciona con la superficie que debe crearse cuando se nuclea una partícula de segunda fase. La formación de una partícula va acompañada de un cambio en la energía libre del sistema, el cual se puede expresar por la ecuación siguiente [3]:

$$\Delta G = - \Delta G_v + \Delta G_s \quad (3.1)$$

Donde  $\Delta G_v$  es el cambio en la energía libre asociada con la formación del volumen del precipitado y  $\Delta G_s$  es la energía libre de la superficie creada entre el precipitado y la matriz, la cual siempre es positiva.

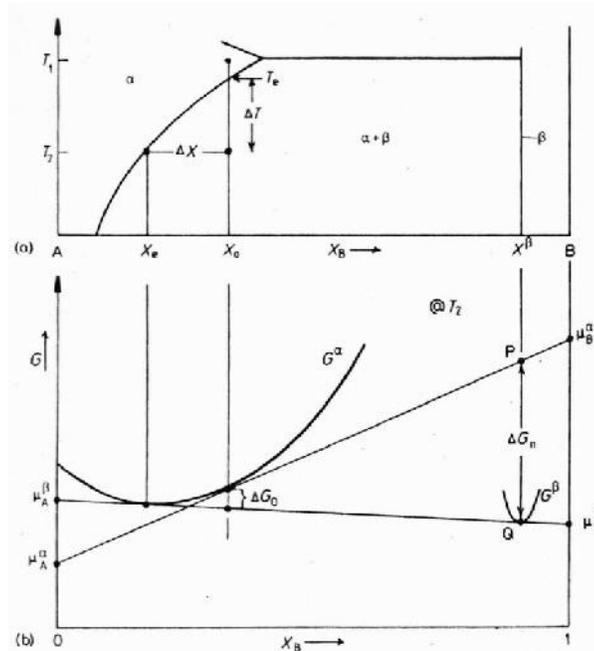
La energía libre superficial puede a su vez calcularse como el producto de su valor por unidad de área multiplicado por el área; de manera semejante, la energía libre de formación volumétrica multiplicada por el volumen resulta en la energía libre de formación.

Entonces:

$$\Delta G = - (\Delta G^*_v)V + (\Delta G^*_s) A \quad (3.2)$$

Los precipitados que se forman durante el tratamiento térmico de las aleaciones de aluminio no siempre son esféricos, por lo que las expresiones que tradicionalmente se presentan no son aplicables. Sin embargo, la existencia de una dimensión crítica necesaria para formar al precipitado, que puede estimarse a partir de derivar a la expresión anterior con respecto al radio y calcular el radio para el cuál la derivada es cero, continua siendo válido.

La energía libre depende de la composición y la temperatura locales. De forma esquemática, la Fig. 3.1 muestra una porción de un diagrama de fases y la relación energía libre – composición para un valor constante de temperatura ( $T_2$ ).



**Figura 3.1** Relación entre el diagrama de fases y el diagrama de energía libre como función de la composición [4].

Voncinay *col.* [13] realizaron el estudio termodinámico de la aleación Al-Si-10%Mg, empleando un análisis térmico triple simultáneo con diferentes rapidezces de enfriamiento, apoyándose en simulación por computadora y análisis metalográfico. Determinaron que el desarrollo de la microestructura depende de la composición química, de la rapidez de enfriamiento y de los elementos modificantes. Starinky *col.* [23] realizaron un estudio que comprende dos aspectos del fenómeno de precipitación: modelación de la termodinámica y modelación del endurecimiento. Ambos modelos se basan en postular la presencia de

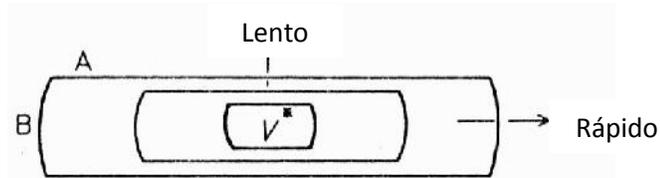
conglomerados (*co-clusters*) en aleaciones de Al-Cu-Mg. El término *co-cluster* se refiere a grupos de átomos de distintos aleantes; el número mínimo de átomos es de dos, formando un dímero (hay evidencia experimental de que es la existencia de un conglomerado tan pequeño efectivamente existe). Esos autores proponen un modelo termodinámico de solución regular para predecir el calor liberado durante la formación de dímeros. Con el modelo termodinámico se calculó la entalpía de interacción Cu-Mg y con ello se pudo predecir cuantitativamente la evolución térmica asociada. El modelo fue validado comparando las predicciones con valores determinados experimentalmente. En la investigación que realizaron Pérez y col. [24] se plantearon tres alternativas para implementar las teorías de nucleación y crecimiento en relación con la precipitación: i) la “aproximación del radio promedio”, ii) la “aproximación de multiclase Euleriana” y iii) la “aproximación multiclase Lagrangiana”. La aplicación a algunos casos simples produjo resultados similares pero, cuando se estudiaron tratamientos térmicos más complejos, fue necesario utilizar las aproximaciones multiclases.

Starinky col. [25] analizaron las aleaciones Al-Mg-Si y propusieron un modelo termodinámico que es una extensión de un modelo previo [23] junto con un modelo de endurecimiento. Ambos modelos fueron probados para un rango amplio de aleaciones envejecidas a temperatura ambiente. El modelo termodinámico predijo correctamente parámetros experimentales obtenidos mediante *DSC*. La entalpía de interacción del Mg-Si en este trabajo fue determinada como 28.6 kJ/mol. Con el estudio se pudo determinar que, además de los conglomerados, también se forman aglomerados de Si pero, debido a su baja entalpía de formación, ellos contribuyen poco al endurecimiento.

# **4. CINÉTICA DE LA PRECIPITACIÓN DE LAS ALEACIONES DE ALUMINIO**

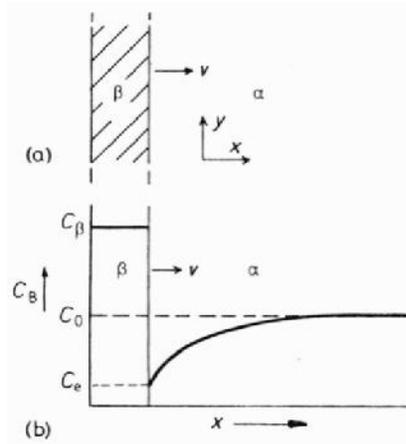
Los núcleos críticos son aquellos con la más pequeña barrera de nucleación, es decir, con el volumen crítico más pequeño; la forma de los precipitados satisface el criterio de minimizar la energía libre total interfacial. Estos núcleos podrían ser limitados por una combinación de fases coherentes o semicoherentes. Para que estos precipitados crezcan las interfases deben migrar y la forma que desarrollen durante el crecimiento se determina por la rapidez de migración.

Cuando las dos fases tienen estructura cristalina diferente las intercaras semicoherentes tienen muy baja movilidad y son forzadas a migrar por el mismo mecanismo, en tanto que las intercaras incoherentes son altamente móviles (ver Figura 4.1).



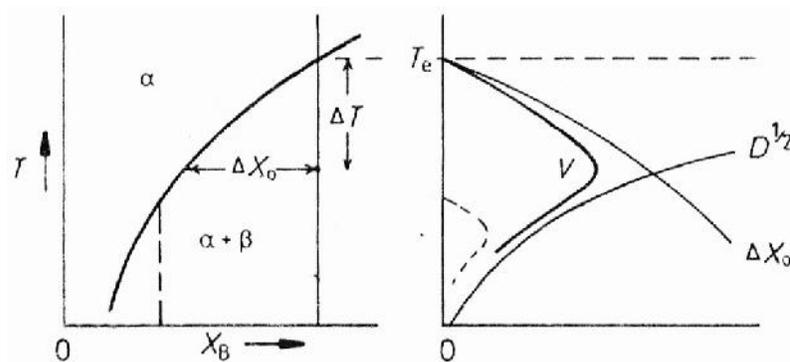
**Figura 4.1** Crecimiento detrás de la interfase planar incoherente [4].

Si se juntan muchos núcleos incoherentes, forman un límite de grano y el crecimiento subsecuente dará una forma de placa, como se muestra en la Fig. 4.2, donde  $C_0$  es la concentración en el seno de la matriz,  $C_\beta$  es la concentración del soluto en el precipitado,  $C_e$  es la concentración de equilibrio,  $v$  es la velocidad de crecimiento y  $(dC/dx)$  es el gradiente de concentración en la interfase.



**Figura 4.2** Espesor de una placa de precipitado controlado por difusión [4].

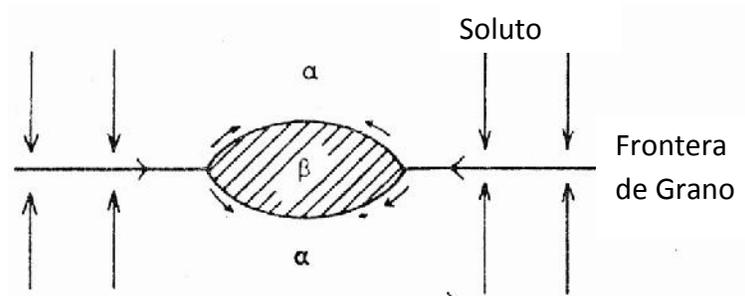
El efecto de la composición de la aleación y de la temperatura sobre la rapidez de crecimiento del precipitado se muestra en la Fig. 4.3 [4], donde  $\Delta X_0 = X_0 - X_e$  es la supersaturación,  $\Delta T$  es el subenfriamiento,  $V$  es la velocidad de crecimiento y  $D$  es el coeficiente de interdifusión.



**Figura 4.3** Efecto de la temperatura y la composición sobre la rapidez de crecimiento [4].

Regularmente, las partículas que se precipitan en los límites de grano no forman una capa continua a lo largo del límite sino más bien permanecen como partículas aisladas. El

crecimiento de dichos precipitados suele ocurrir a rapidezces más grandes que las permitidas por la difusión volumínica. La razón para que esto suceda es que la frontera de grano puede actuar como una placa colectora para el soluto, como se muestra en la Fig. 4.4 [4].



**Figura 4.4** La difusión en el borde de grano puede conducir a un alargamiento y adelgazamiento de los precipitados en ese borde de grano [4].

A continuación se presentan trabajos realizados recientemente para estudiar las aleaciones de aluminio que son susceptibles de endurecerse por precipitación. Bin. y col. [7] propusieron un método efectivo para establecer los diagramas de Transformación bajo condiciones de Enfriamiento Continuo (CCT) de aleaciones de aluminio usando mediciones de voltaje *in situ*. Utilizaron la aleación AA 7075 con diferentes rapidezces de templeado, obtenida mediante el enfriamiento en diversos medios: horno, aire, aire forzado y nitrógeno líquido. Midieron curvas de temperatura vs. tiempo y determinaron que la precipitación de segundas fases ocurre a partir de la solución sólida y que el número y el tamaño de estas fases aumentan con la disminución de la temperatura del medio de temple. El nuevo método que propusieron resultó excelente para la construcción del diagrama CCT.

Por su parte, Dolan y Robinson [11] estudiaron tres aleaciones AA 7175-T73, AA 6061-T6 y AA 2017A-T4 mediante temple por inmersión y por rociado usando agua fría, con lo que generaron curvas tiempo – temperatura – propiedad (TTP) para cada aleación. Las curvas C fueron generadas en el rango de temperatura crítica en donde ocurre la precipitación más rápidamente y muestran una muy buena relación entre la dureza medida y la que se predice. No obstante, la exactitud de las predicciones disminuye con el aumento del tiempo de enfriamiento.

Otro estudio que se enfoca en la descripción cinética de la aleación de aluminio AA 7A09-T6 lo realizaron Zhang y col. [14] mediante curvas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Determinaron que los parámetros cinéticos pueden obtenerse del análisis de los resultados de la precipitación, el cual muestra que para esta aleación la precipitación de la fase  $\eta$  es una transformación difusional que puede describirse mediante la ecuación de Avrami:

$$f = 1 - \exp(-kt^n)$$

donde  $f$  es la fracción transformada,  $n$  es un valor numérico que va de 1 a 4 y es independiente de la temperatura,  $k$  es una constante que depende de la rapidez de nucleación y de crecimiento y es muy sensible a la variación de la temperatura, y  $t$  es el tiempo.

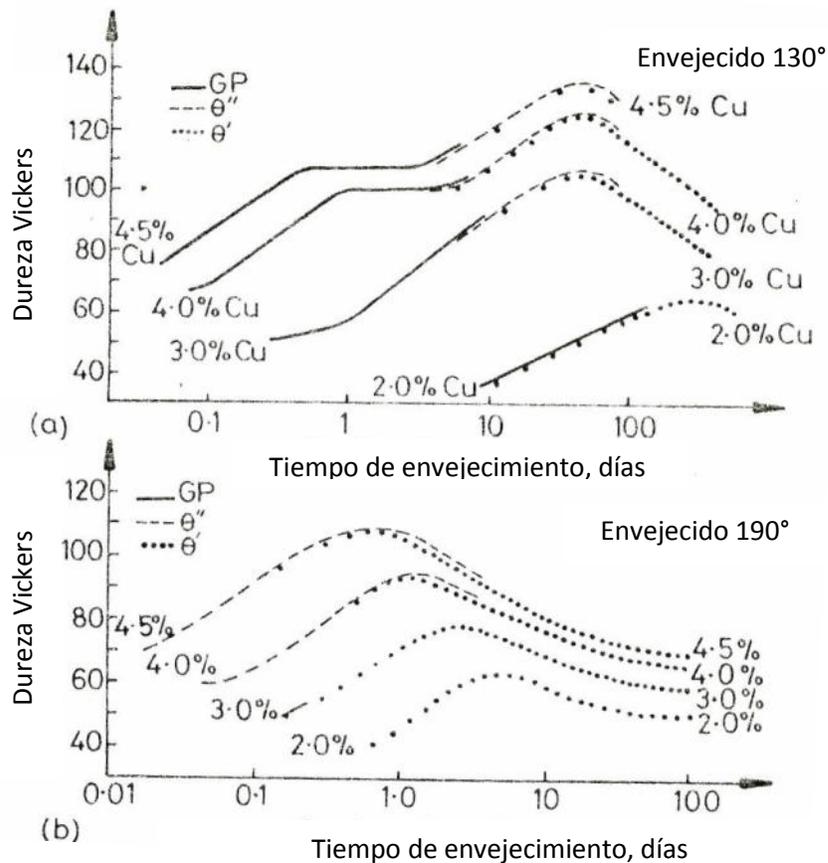
Shang y col. [15] también estudiaron la cinética de precipitación pero se enfocaron en la aleación AA 6082. La investigación se basó en la construcción de curvas TTP en el rango de templado que va de 250 a 440°C. La cinética de la transformación incluye precipitación controlada por difusión. Otro estudio para la aleación AA 7010 fue realizado por Tanner y

col. [20]; el estudio cinético se abordó con la construcción del diagrama TTP y de curvas de enfriamiento. Se eligieron diez temperaturas de solubilización y se utilizó el método de temple interrumpido seguido de envejecimiento en un baño de sales (mezcla de nitrato de potasio y nitrito de sodio). Las curvas mostraron una disminución en la dureza pero un aumento en la conductividad eléctrica; concluyeron que la rapidez de enfriamiento durante la inmersión dentro del baño de sales agitado es insuficiente para prevenir alguna transformación durante el templado a la temperatura de mantenimiento isotérmico, especialmente a temperaturas donde la transformación sucede rápidamente. Por otro lado Tanner y Robinson [21] también estudiaron la aleación AA 7010, pero ellos emplearon el ensayo de Jominy para determinar la dureza de la aleación como una función de la rapidez de enfriamiento. Se determinaron y evaluaron propiedades tensiles en las muestras templadas en agua fría y se compararon con las muestras templadas en agua hirviendo.

Las durezas de las piezas templadas en agua fría resultaron de 93 HV20 mientras que para las de temple en agua hirviendo fueron de 101 HV20; los valores de conductividad eléctrica indicaron que no hubo diferencia entre el temple en agua fría y el de agua hirviendo. Otra investigación que aborda el estudio de los diagramas TTP (para la aleación AA 6063) fue realizada por Hong-ying y col. [22], usando también la técnica de temple interrumpido. Los resultados mostraron que el rango de temperaturas críticas es de 300 a 410°C, con la nariz en 360°C, y que, dependiendo de la rapidez de enfriamiento durante el temple, se podría suprimir la precipitación heterogénea durante el temple y con ello lograr mejores propiedades mecánicas.

## **5. RELACIÓN PRECIPITADOS - PROPIEDADES**

La razón del interés en sistemas de aleación que muestran la precipitación de la fase de transición es que las propiedades mecánicas de estas aleaciones pueden incrementarse por un tratamiento de solubilización y por operaciones de envejecimiento. La evolución de la dureza con el tiempo de envejecimiento se presenta para varias aleaciones Al – Cu en la Fig. 5.1. Las muestras fueron solubilizadas en la región de una sola fase ( $\alpha$ ) del diagrama de fases, templadas a temperatura ambiente y envejecidas a 130°C o 190°C.



**Figura 5.1** Dureza vs .tiempo para varias aleaciones de Al-Cu: (a) 130°C y (b) 190°C [4-5].

Las curvas muestran la dureza de varias piezas como una función del tiempo junto con la evolución de las zonas GP,  $\theta''$  y  $\theta'$ . Inmediatamente después del templado la pieza es

relativamente fácil de deformar y la dureza es baja. En las zonas GP formadas posteriormente la dureza aumenta debido al esfuerzo extra requerido para forzar a las dislocaciones a través de las zonas coherentes. La dureza continúa aumentando con la formación de los precipitados coherentes  $\theta''$  porque ahora las dislocaciones pueden también ser forzadas a moverse a través de la matriz altamente deformada. La dureza máxima está asociada con una combinación de  $\theta''$  y  $\theta'$ . Eventualmente, con la formación de  $\theta'$  el espaciamiento entre los precipitados pudiera ser más grandes que las dislocaciones, por tanto el envejecimiento aumenta la distancia entre los precipitados haciendo que las dislocaciones se arqueen más fácilmente por lo que la dureza disminuye. A las piezas envejecidas durante un tiempo mayor al correspondiente al pico de dureza se les denomina sobre-envejecidas.

Si la aleación Al – 4.5%Cu es envejecida a 190°C, las zonas GP son inestables y el primer precipitado que se forma es  $\theta''$ . La fracción de volumen de  $\theta''$  aumenta con el tiempo causando que la dureza aumente como lo muestra la Fig. 5.1b No obstante, a 190°C las partículas  $\theta''$  son nucleadas bajo la influencia de una fuerza más pequeña que a 130°C y la dispersión de precipitado resultante es por lo tanto más gruesa. También, la fracción de volumen máximo de  $\theta''$  es reducido. Ambos factores contribuyen a un pico más bajo de dureza en el envejecimiento a temperaturas altas. Sin embargo, las rapidezces de nucleación son más rápidas a altas temperaturas y el pico de dureza ocurre entonces a tiempos más cortos de envejecimiento.

En la Fig. 5.1a puede verse que, a 130°C, el pico de dureza en la aleación Al – 4.5%Cu se alcanza durante tiempos del orden de decenas de días. Las temperaturas que puede ser usadas en el tratamiento térmico de las aleaciones comerciales son limitadas por las

consideraciones económicas debido a que las propiedades deseadas se deben obtener dentro de un período razonable de tiempo, usualmente menor a ~24h. En algunas aleaciones de alto esfuerzo lo que se usa es hacer un doble tratamiento de envejecimiento, el cual se hace en dos pasos: el primero a una temperatura relativamente baja, por debajo de la zona de solubilidad, y después un segundo tratamiento a una temperatura más alta. De esta forma se obtiene una fina dispersión de las zonas GP durante la primera etapa que pueden actuar como sitios de nucleación heterogénea para la precipitación a altas temperaturas. Este tipo de tratamiento puede dar una distribución de precipitado más fino que el que podría ser obtenido de un solo tratamiento de envejecimiento a altas temperaturas.

En trabajos recientes se estudió el endurecimiento por precipitación que ocurre en la aleación AA 7075. Hong-ying y *col.* [7] analizaron el efecto de las variaciones de tiempo y temperatura en el endurecimiento y la conductividad eléctrica. El estudio mostró que el proceso de precipitación no es instantáneo si no que involucra la formación de embriones de una 2ª fase y su subsecuente crecimiento. Los resultados de dureza y de esfuerzo de fluencia son mejores cuando los precipitados son pequeños y finamente dispersos en la matriz.

Milkereit y *col.* [8] investigaron el comportamiento de la precipitación en cuatro aleaciones: AA 6060, AA 6063, AA 6005A y AA 6082, mediante la construcción de diagramas Tiempo – Temperatura – Propiedad (TTP). Todas las aleaciones estudiadas mostraron un comportamiento similar de precipitación a altas y bajas temperaturas con lo cual pudieron determinar que la cinética de precipitación depende entonces de la composición de la aleación. Generalmente la energía para la precipitación disminuye con el aumento de la

rapidez de enfriamiento debido a la supresión de los procesos de difusión. Para las reacciones a altas temperaturas se observó la precipitación de la fase  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si y a bajas temperaturas presumiblemente se tiene  $\beta'$ /B' (Mg<sub>2</sub>Si de estructura hexagonal, para  $\beta'$ (a=0.705nm, c=0.405nm) y para B'(a=1.03nm, c=0.405nm)). Para todas las aleaciones las reacciones de precipitación ocurrieron en un rango de temperaturas similar. Pei-yue y *col.* [9] analizaron la evolución microestructural de la aleación AA7050 empleando el ensayo de Jominy para determinar el efecto de la rapidez de templado. Observaron una distribución homogénea de las partículas precipitadas después del templado; en el extremo de la barra en contacto con la columna de agua precipitó la fase  $\eta'$ -MgZn<sub>2</sub> (precipitado de transición hexagonal precursor del precipitado de equilibrio  $\eta$ ) en los límites de grano y, a medida que se alejaban de esa posición, los precipitados se engrosaban y la distribución se hacía discontinua.

Voncina y *col.* [13] estudiaron la aleación Al – Si – 10%Mg sometida a diferentes rapidezces de enfriamiento. Determinaron que las fases Mg<sub>2</sub>Si, Al<sub>12</sub>Mn y Al<sub>2</sub>Cu precipitan de la solución sólida y que se tiene  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi, que representa un compuesto intermetálico. Zhang y *col.* [14] estudiaron la evolución microestructural de la aleación Al-Zn-Mg-Cu (AA 7A09-T6) y la cinética de precipitación mediante procesos a diferentes rapidezces de enfriamiento. Los termogramas DSC mostraron que hay un pico exotérmico y que el área es proporcional a la entalpía de transformación relacionada con la precipitación de la fase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub>; esta reacción es la predominante durante el proceso de enfriamiento para esta aleación y la fracción de volumen de la fase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> disminuye con el aumento de la rapidez de enfriamiento.

Otro estudio que involucra la evolución de la microestructura fue realizado por Shen-lan y *col.* [16] para la aleación AA 6351; ellos generaron las curvas TTT y TTP con la técnica de temple interrumpido. Los resultados muestran que se precipitan partículas distribuidas homogéneamente en la matriz y que estos precipitados (fase  $\beta''$ -Al-Mg<sub>2</sub>Si) son coherentes con la matriz. Sheng-dan y *col.* [17] estudiaron el efecto del temple en la microestructura de la aleación AA 7055 empleando la técnica de temple escalonado. Observaron muchas partículas de fase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> en la matriz y, a una mayor amplificación, precipitados finos  $\eta'$  dentro de los granos, los cuales contribuyen a las durezas altas observada. Las partículas de fase  $\eta$  están distribuidas en los límites de grano. Hong-ying y *col.* [22] estudiaron la evolución microestructural para la aleación AA 6063 mediante el análisis por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Determinaron que el precipitado heterogéneo  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si es el primero en nuclear en el rango de temperatura crítico con la consecuente reducción de la cantidad de  $\beta''$  después del envejecimiento. El tamaño de los precipitados heterogéneos  $\beta$  aumentó y la dureza disminuyó con el tiempo de mantenimiento isotérmico. Durante el tratamiento isotérmico, la descomposición de la solución sólida condujo a la precipitación de la fase de equilibrio  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si y el engrosamiento de esta fase  $\beta$  contribuye poco a la resistencia mecánica de las aleaciones estudiadas debido a que este precipitado es incoherente con la matriz de aluminio.

## **6. METODOLOGÍAS DE PREDICCIÓN**

Los fenómenos microestructurales que ocurren durante el tratamiento térmico de endurecimiento por precipitación de las aleaciones de aluminio están controlados por la extracción de calor durante la etapa de temple. Idealmente, el temple no debiera permitir la formación de precipitados; sin embargo esto muchas veces no ocurre. En esta sección se discuten, primero, aspectos de la extracción de calor durante el temple y enseguida se presenta la metodología de predicción conocida como “factor de temple”.

## 6.1 EXTRACCIÓN DE CALOR DURANTE EL TEMPLE DE ALEACIONES DE ALUMINIO

Debido a que las aleaciones de aluminio son sensibles al temple (es decir, pueden formar precipitados durante la etapa de temple, lo cual es indeseable), se hace necesario el estudio de las variables durante el temple, para poder estar seguros que las condiciones experimentales garanticen que no ocurre la precipitación de partículas durante el temple y que se tiene una solución sobresaturada.

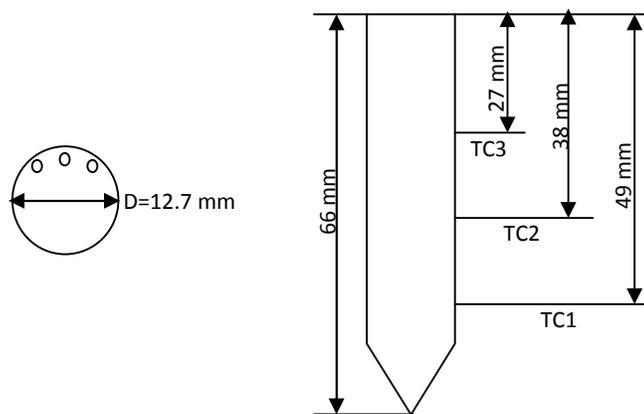
Cuando se realiza un temple en agua, el enfriamiento de la probeta ocurre por tres etapas secuenciales; de mayor a menor temperatura de la superficie de la probeta: transferencia de calor con formación de capa de vapor, transferencia de calor con formación de burbujas y transferencia de calor por convección pura [26]. La primera etapa es un enfriamiento lento, ya que la superficie del material está envuelta por una capa de vapor. En la segunda etapa, la capa de vapor colapsa, y da paso a la nucleación de burbujas; en esta etapa la extracción de calor es mayor. Por último se tiene una etapa de extracción de calor por convección pura y, nuevamente, el enfriamiento es lento [27]. El proceso de “remojado”, es el restablecimiento del contacto del líquido con la superficie sobrecalentada que fue

inmersa en el medio de temple. Es así que se forma el frente de mojado (interfase vapor/líquido) [28].

En trabajos anteriores se ha estudiado la tendencia que sigue el frente de mojado durante el temple de probetas de acero. Tal es el caso del trabajo de González López [29], en el cual se encuentra que la tendencia en el avance del frente de mojado es lineal. Frerichs y Lübben [30] también estudiaron el frente de mojado en piezas de acero, con especial atención al efecto del tipo de bordes de las piezas tratadas. Los mismos autores hacen un estudio posterior, de la relación entre la evolución del frente de mojado y la distorsión que se produce cuando se temple [31].

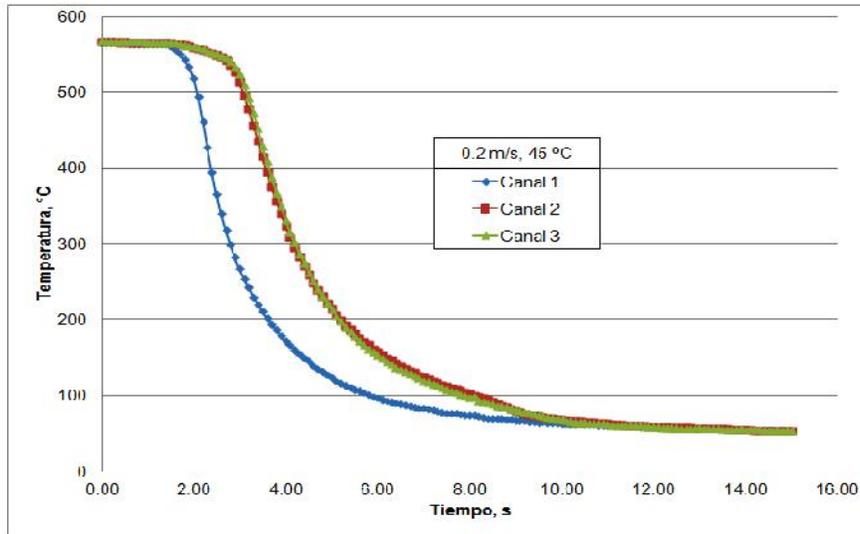
Los trabajos realizados para estudiar el remojo de aleaciones de aluminio son pocos; un ejemplo es el realizado por Tensi y Stitzelberger [32] quienes estudiaron la relación que existe entre la rapidez de enfriamiento durante el temple y las propiedades que se obtienen después del envejecimiento. Maniruzzaman y *col.* [33] realizaron un diseño experimental para optimizar los parámetros del proceso de templado para la aleación AA 6061, utilizando como medio de temple una mezcla de polímero disuelto en agua. Calcularon los coeficientes de transferencia de calor como una función de la temperatura superficial de las probetas de aluminio. Determinaron que un incremento en la concentración del polímero disminuye la rapidez de transferencia de calor tanto en la etapa de transferencia de calor en presencia de capa de vapor como en la etapa de transferencia de calor con formación de burbujas, y que la agitación tiene un pequeño efecto en la rapidez de transferencia de calor durante la etapa de capa de vapor.

En un estudio reciente en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica se realizaron ensayos de temple de una aleación de aluminio AA 6061 [34] con el objetivo de estudiar experimentalmente el comportamiento del frente de mojado en diferentes condiciones de temperatura y velocidad del medio de enfriamiento. Los experimentos se realizaron templando probetas cilíndricas de punta cónica (ver Fig.6.1).

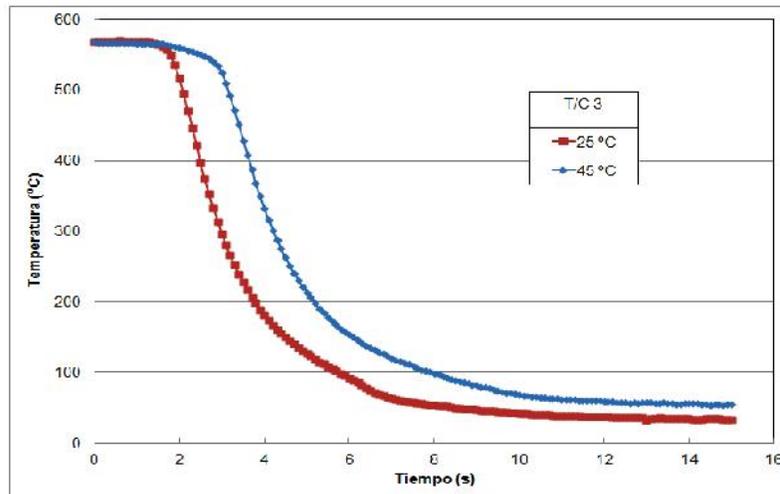


**Figura 6.1** Probeta utilizada en los experimentos de temple de aleaciones de aluminio [34].

En la Fig. 6.2 se muestran las respuestas térmicas experimentales en las posiciones de los tres termopares para un temple en agua a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  y fluyendo a  $0.2 \text{ m/s}$ . Claramente, el rompimiento de la capa de vapor ocurre en distintos tiempos y no de manera instantánea a lo largo de la probeta. Por otra parte, en la Fig. 6.3 se comparan las respuestas térmicas, a una posición fija, como función de la temperatura del agua; la temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  favorece el rompimiento temprano de la capa de vapor y una disminución de temperatura más rápida.

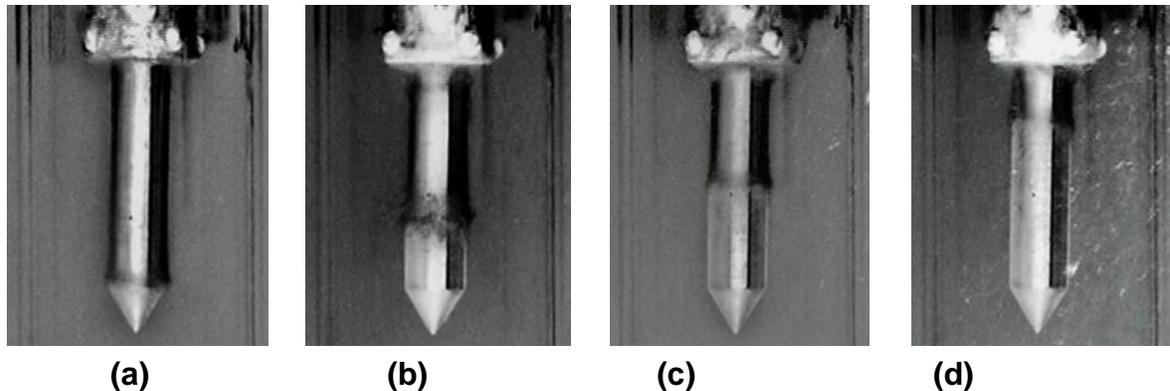


**Figura 6.2** Respuesta térmica para una prueba con agua fluyendo con una rapidez a 0.2 m/s y a una temperatura de 45 °C.



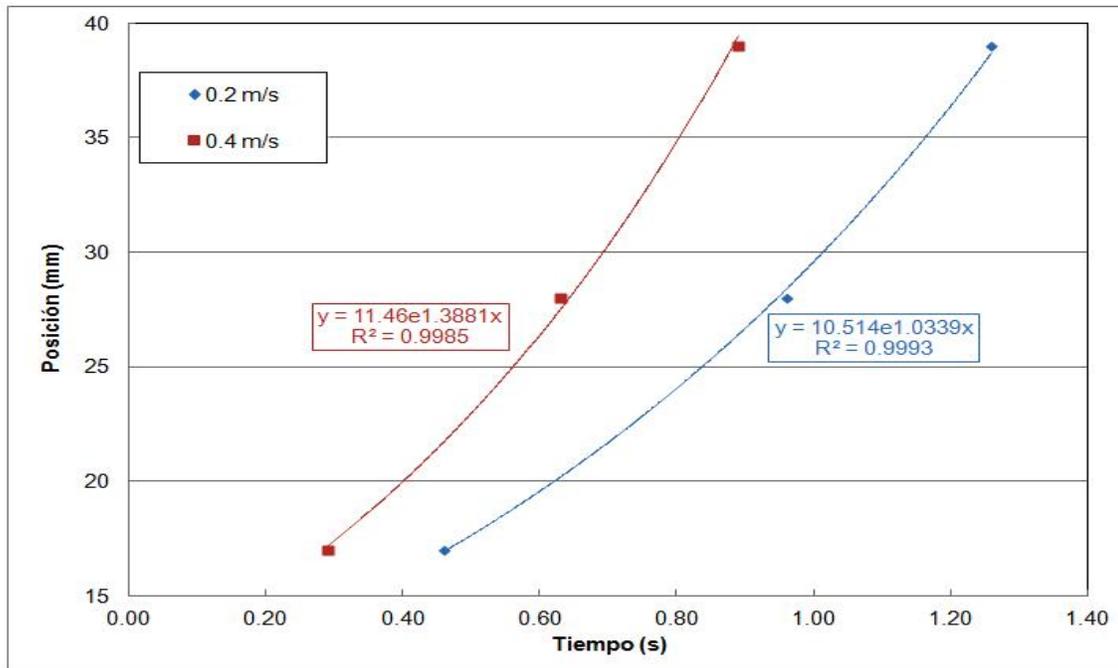
**Figura 6.3** Respuesta térmica en la posición del termopar T/C 3 para agua fluyendo a 0.2 m/s y temperaturas de 25 y 45°C.

En la Figura 6.4 se muestra un ejemplo de las imágenes que se usaron para determinar los tiempos a los cuales el frente mojado pasa enfrente de las posiciones de los tres termopares. El frente de mojado siempre avanzó de abajo hacia arriba.

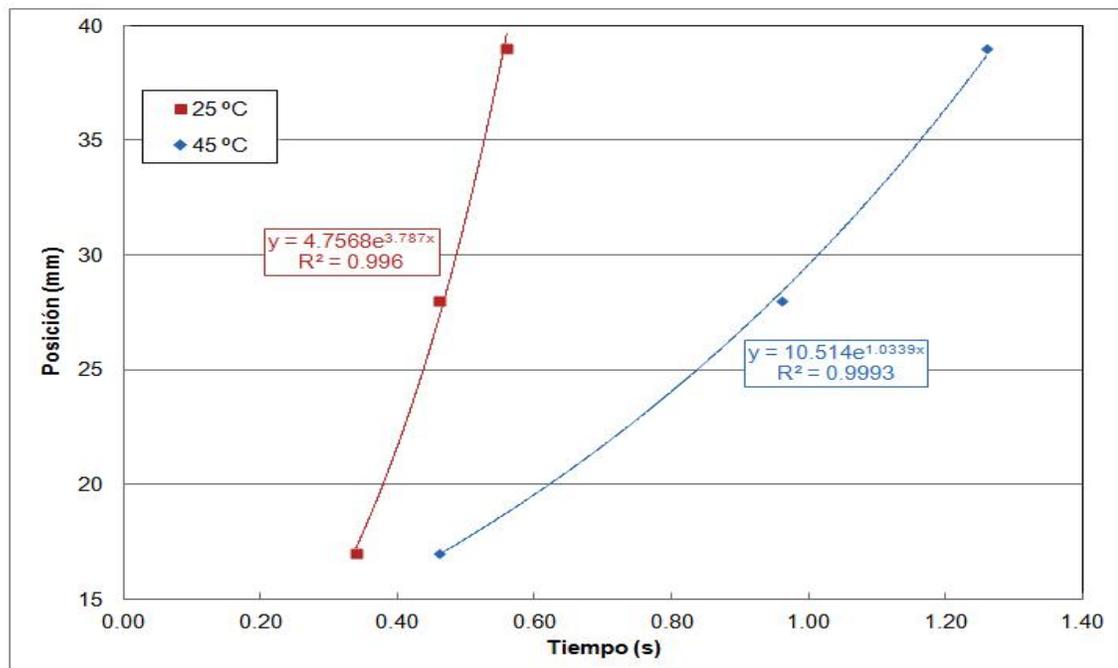


**Figura 6.4** Secuencia de imágenes extraídas para medir el avance del frente de mojado: a) base del cono, b) termopar del canal 1, c) termopar del canal 2, d) termopar del canal 3.

En la Figura 6.5 se muestra la posición del frente de mojado como función del tiempo para dos valores de velocidad del medio de enfriamiento, junto con regresiones no lineales. A diferencia del caso de probetas de acero, se observa una tendencia exponencial: conforme avanza el tiempo el frente mojado se mueve con mayor rapidez. Por su parte, en la Figura 6.6 se muestra el efecto de la temperatura del medio de temple sobre la posición del frente de mojado a medida que transcurre el temple.



**Figura 6.5** Posición del frente mojado para flujos de agua de 0.2 m/s y 0.4 m/s y temperatura del medio de 45 °C.



**Figura 6.6** Posición del frente mojado para temperatura de agua de 25 y 45 °C y velocidad de 0.2 m/s.

En la Figura 6.5 se observa como el frente de mojado se mueve más rápidamente al aumentar la velocidad del medio de temple, por lo que la etapa de enfriamiento controlada por la capa de vapor es menor que a flujos más bajos. En cuanto al efecto de la temperatura en el enfriamiento y el avance del frente de mojado se puede observar que a mayor temperatura, menor es la velocidad del frente de mojado y menor la rapidez en el enfriamiento de la probeta (ver Figuras 6.3 y 6.6).

En términos generales y tomando en cuenta todos los resultados, se puede observar una mayor dependencia en el avance del frente de mojado con la temperatura del agua que con el flujo de la misma. El frente de mojado avanza más rápidamente cuando la temperatura es menor y la velocidad es mayor.

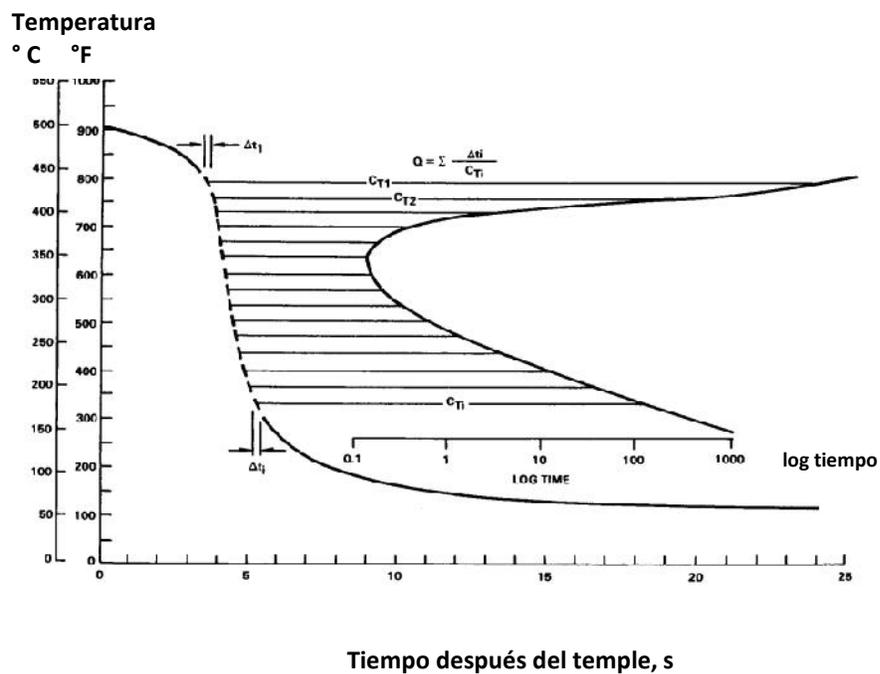
### 6.3ANÁLISIS DEL FACTOR DE TEMPLE

El análisis del factor de temple (*QFA - Quench Factor Analysis*) fue desarrollado inicialmente por Evancho y *col.* [12] en los inicios de los años 70's para predecir el efecto de la rapidez de enfriamiento durante el temple sobre el esfuerzo de fluencia y la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio tratadas térmicamente. En 1987, Staley propuso una justificación teórica y un modelo inicial de factor de temple, el cual incluía la capacidad para realizar predicciones de resistencia a la fractura; dicho trabajo no se publicó sino hasta 1993 [12] y, desde entonces, esta metodología se ha venido aplicando a un rango amplio de aleaciones de aluminio para predecir propiedades y/u optimizar procedimientos de templado en escala industrial. También ha sido aplicado en aceros y aleaciones de aluminio coladas y es ahora reconocida como una técnica útil para

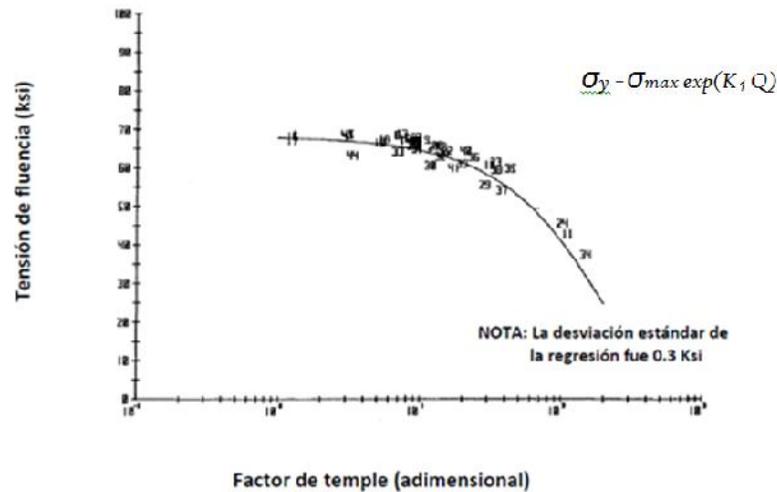
la predicción de propiedades finales producidas por enfriamiento continuo. El principio clave del análisis del factor de temple (*QFA*) es el uso de la cinética de transformación isotérmica para predecir el comportamiento de la transformación durante el enfriamiento continuo. Representando una curva de temple como una serie de eventos consecutivos de transformación isotérmica y sumando la cantidad transformada durante cada paso isotérmico, el efecto de la historia térmica en la cinética de transformación puede tomarse en cuenta para virtualmente cualquier enfriamiento continuo. Consecuentemente, el efecto de la rapidez de temple en las propiedades puede estimarse de forma más precisa que si se tomara solo una rapidez de enfriamiento promedio. La primera etapa del análisis de factor de temple involucra discretizar a una curva de enfriamiento medida mediante pequeños pasos isotérmicos (ver Fig.6.7); el tiempo transcurrido a cada temperatura ( $\Delta T_i$ ) se divide entre el tiempo ( $C_{Ti}$ ) requerido para tocar a la curva TTP, (Temperatura-Tiempo-Propiedad) obteniéndose así un valor parcial del factor de temple. El valor del factor de temple ( $Q$ ) se calcula sumando todos los valores parciales. Una vez que se han obtenido distintos valores de factor de temple a partir de varias curvas de enfriamiento bajo distintas condiciones de operación, estos se utilizan para generar una curva de calibración. Por ejemplo, (en la Fig.6.8) se muestran valores discretos de la tensión de fluencia correspondientes a diversos valores del factor de temple para una aleación 7075-T73. Los datos se correlacionaron mediante una regresión no lineal, obteniéndose:

$$y = \maxexp(K_1 Q)$$

En donde  $K_1$  es una constante que depende de la aleación,  $Q$  es el factor de temple,  $\sigma_{max}$  es el valor máximo de la tensión de fluencia y  $\sigma_y$  es el valor de la tensión de fluencia correspondiente a un valor dado de  $Q$ .



**Figura 6.7** Ilustración esquemática del cálculo del factor de temple [19].



**Figura 6.8** Ejemplo de curva de calibración para una aleación AA7075-T73 [19].

Scheil y Avrami [12] propusieron el análisis de resultados isotérmicos para obtener predicciones de transformación no-isotérmica y establecieron que esto es solamente posible para un número muy limitado de reacciones aditivas. Más tarde, Cahn demostró que las transformaciones que nuclean heterogéneamente (como se observan típicamente durante el temple de las aleaciones de aluminio) tienden a obedecer las reglas de aditividad. El análisis del factor de temple (QFA) sugiere que las transformaciones que ocurren durante el temple de aleaciones de aluminio son aditivas.

Xiong y *col.* [9] investigaron el efecto de la rapidez de enfriamiento durante el temple en la conductividad eléctrica y en la microestructura de muestras de la aleación AA7050 empleando el ensayo de Jominy. Determinaron que el tamaño y volumen de los precipitados inducidos por el temple crecen en dirección de la longitud de la barra mientras

que el número de precipitados disminuye; por otra parte, la conductividad eléctrica aumenta con el incremento de la distancia del extremo templado.

Dolan y Robinson (11) estudiaron tres aleaciones de aluminio (AA 7175-T73, AA 6061T6 y AA 2017A-T4) que fueron templadas por inmersión o rociadas usando agua fría. Determinaron que disminuyendo las rapidezces de enfriamiento durante el temple puede reducirse la magnitud de los esfuerzos residuales, no obstante esta práctica también puede resultar en detrimento para las propiedades mecánicas, particularmente en el temple de aleaciones sensibles al temple. Con las curvas TTP que fueron generadas se pudo determinar que la precipitación ocurre más rápidamente en el rango de temperatura crítico. El factor de temple que determinaron muestra generalmente una muy buena relación entre la dureza predicha y la medida para las tres aleaciones. La precisión de las predicciones disminuye con el aumento de los tiempos de enfriamiento, lo que puede ser una limitación de la técnica de factor de temple. Por su parte, Rometsch y *col.* [12] trabajaron en las mejoras que se pueden hacer al modelado del factor de temple cuando se emplean las curvas tiempo – temperatura – propiedad (TTP). Analizaron las bases teóricas del análisis del factor de temple y destacaron las sugerencias e inclusiones al clásico factor de temple QFA para poder describir y modelar con mayor exactitud el verdadero comportamiento de las transformaciones durante el templado.

Otra investigación acerca de la sensibilidad del temple fue realizada por Shang y *col.* [15] quienes usaron muestras de la aleación AA 6082 para construir la curva TTP (tiempo-temperatura-propiedad) resultando que, a temperatura moderada en la zona cercana a 360°C, la transformación necesita poco tiempo y la aleación tiene una muy alta sensibilidad de temple, mientras que a bajas y altas temperaturas la sensibilidad es más

baja. Así también Shen-lan y *col.* [16] estudiaron la aleación AA 6351 para determinar la sensibilidad del temple por medio del diagrama TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación) y las curvas TTP; el efecto de la rapidez de enfriamiento durante el temple en las propiedades pudo ser predicho por el método de análisis de factor de temple. La alta sensibilidad de temple para esta aleación está en la zona de temperatura entre 230 y 430°C.

En el trabajo de Fontecchio y *col.* [18] se realizaron ensayos de temple en agua destilada variando la temperatura del baño y la rapidez de la agitación. Se recabaron datos de temperatura vs. tiempo durante el temple los cuales permitieron concluir que un aumento en la agitación causa un incremento en la rapidez de enfriamiento y una disminución en el factor de temple, Q. Un esfuerzo más por estudiar la sensibilidad de temple fue realizado por Robinson y *col.* [20] para una aleación AA 7010. Construyeron el diagrama TTP mediante el método de temple interrumpido en un baño de sales (mezcla de nitrato de potasio y nitrito de sodio) en el rango de 450 a 210°C. El factor de temple fue calculado en cuatro posiciones de cada muestra usando las curvas de enfriamiento y las curvas TTP. Se obtuvo una buena correlación entre las propiedades predichas y las medidas.

Hong-ying y *col.* [22] estudiaron la sensibilidad de temple de la aleación AA 6063 vía la construcción de las curvas TTP mediante la técnica de temple interrumpido. Los resultados muestran que la sensibilidad de temple para la aleación AA 6063 es más baja que para las aleaciones AA 6061 o AA 6082; esto sugiere que, para la producción industrial en gran escala de la aleación AA 6063, la rapidez de enfriamiento durante el templado debe disminuirse apropiadamente desde la temperatura de solución a 410°C, entonces podría aumentarse tanto como sea posible en el rango de temperatura de

sensibilidad (410-300°C) para suprimir la precipitación heterogénea, mientras que a temperaturas menores a 300°C, podría ser disminuida para dar mejores propiedades mecánicas.

## **7. CONCLUSIONES**

De la revisión bibliográfica puede establecerse, a manera de comentarios finales, que:

- Los avances en técnicas de caracterización han permitido obtener información que ha confirmado la formación de conglomerados de átomos de soluto que preceden a la formación de núcleos.
- Se han desarrollado diversos modelos para describir la cinética de precipitación, incluyendo distribución de tamaño de los precipitados.
- La cinética de precipitación puede caracterizarse convenientemente mediante curvas TTP.
- La etapa de temple es crítica en el ciclo térmico de las aleaciones de aluminio, por lo que son necesarios estudios de extracción de calor para establecer condiciones de sensibilidad al temple.
- La técnica de análisis de factor de temple (*QFA*) ha sido aplicada con éxito en algunas aleaciones de aluminio para predecir propiedades mecánicas basándose en curvas de enfriamiento, curvas TTP y curvas de calibración.

## **8. REFERENCIAS**

1. Smith, W.F., "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", McGraw-Hill Interamericana, 3ª edic. España 1998.
2. Askeland, D.R., "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", Grupo Edit. Iberoamérica.
3. Reed-Hill, R.E., "Principios de Metalurgia Física", Comp. Edit. Continental, 2a impresión, México, D.F. 1971.
4. Porter, D.A. y Kenneth, E.E., "Phase Transformation in Metals and alloys", Van Nostrand Reinhold, UK, 1984.
5. Shewmon, P.G., "Transformation in Metals", McGraw-Hill Book Company. USA, 1969.
6. American Society for Metals, "Metals Handbook", Vol. 2, 8<sup>th</sup> Edition, p-.p. 271-283
7. Hong-ying, L., Jie, B., Yang-kuo, Z. y Xiao-feng, W., "Establishment of continuous cooling transformation diagrams of aluminum alloys using in situ Voltage measurement", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, August 2011, p.p. 1944-1949.
8. Milkereit, B., Wanderka, N., Schick, C. y Kessler, O., "Continuous cooling precipitation diagrams of Al-Mg-Si alloys", Materials Science and Engineering A, April 2012, p.p. 87-96.
9. Pei-yue, L., Bai-qing, X., Yong-an, Z., Zhi-hui, L., Bao-hong, Z., Feng, W. y Hong-wei, L., "Quench sensitivity and microestructure character of high strength AA7050", Transactions of Nonferrous Metals Society of china, October 2011, p.p. 268-274.

10. Keist, J., Chaudhury, S. y Apelian, D., “ Fluidized Bed Quenching Performance and its Application for Heat Treating Aluminum Alloys”, Proceedings of 24th ASM Heat Treating Society Conference, September 2007, p.p. 225-230.
11. Dolan, G.P. y Robinson, J.S., “Residual stress reduction in 7175-T73, 6061-T6 and 2017A-T4 aluminum alloys using quench factor analysis”, Journal of Materials Processing Technology, 2004, p.p. 346-351.
12. Rometsch, P.A., Starink, M.J. y Gregson, P.J., “Improvements in quench factor modelling” Materials Science and Engineering A, 2003, pp. 255-264.
13. Voncina, M., Mrvar, P. y Medved, J., “ Thermodynamic Analysis of Al Si 10Mg Alloy”, Materials and Geoenvironment, 2006, p.p. 621-633.
14. Yu-hua, Z., Shu-cai, Y., y Hong-zhi, J. “Microstructure evolution in cooling process of Al-Zn-Mg-Cu alloy and kinetics description”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, April 2012, p.p. 2087-2091.
15. Shang, B.C., Yin, Z.M., Wang, G., Liu, B. y Huang, Z.Q., “ Investigation of quench sensitivity and transformation kinetics during isothermal treatment in 6082 aluminum alloy”, Materials and Design, 2011, p.p. 3818-3822.
16. Shen-lan, L., Zhi-qi, H. y Wei-ping, Ch., Zhi-ming, L. y Wen-jun, Q., “ Quench sensitivity 6351 aluminum alloy”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, p.p. 46-52.
17. Sheng-dan, L., Young, Z., Wen-jun, L., Yun-lai, D. y Xin-ming, Z., “ Effect of step-quenching on microstructure of aluminum alloy 7055”, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, p.p. 1-6.

18. Fontecchio, M., Maniruzzaman, M. y Sisson, R.D., "The effect of Bath Temperature and Agitation Rate on the Quench Severity of 6061 Aluminum in Distilled Water", Proceedings from the 1<sup>st</sup> International Surface Engineering Congress and the 13<sup>th</sup> IFHTSE Congress, October 2002, p.p. 449-456.
19. Bates, C.E., "Selecting Quenchants to Maximize Tensile Properties and Minimize Distortion in Aluminum Parts", J. Heat Treating, Vol. 5, No. 1, 1987, p.p. 27-40.
20. Robinson, J.S., Cudd, R.L., Tanner, D.A. y Dolan, G.P., "Quench sensitivity and tensile property inhomogeneity in 7010 forgings", Journal of Materials Processing Technology, 2001, p.p. 261-267.
21. Tanner, D.A., y Robinson, J.S., "Effect of precipitation during quenching on the mechanical properties of aluminum alloy 7010 in the W-temper", Journal of Materials Processing Technology", 2004, p.p. 998-1004.
22. Hong-ying, L., Cui-ting, Z., Mao-sheng, H., Jiao-jiao, L. y Xiao-chao, L., " Time-temperature-property curves for quench sensitivity of 6063 aluminum alloy" Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, p.p. 38-45.
23. Starink, M.J. y Wang, S.C., "The Thermodynamics of and strengthening due to co-clusters: General theory and application to the case of Al-Cu-Mg alloys", ActaMaterialia, 2009, p.p. 2376-2389.
24. Perez, M., Dumont, M. y Acevedo, R.D., "Implementation of classical nucleation and growth theories for precipitation", ActaMaterialia, 2008, p.p. 2119-2132.
25. Starink, M.J., Cao, L.F. y Rometsch, P.A., "A model for the thermodynamics of and strengthening due to co-clusters in Al-Mg-Si-based alloys", ActaMaterialia, 2012, p.p. 4194-4207.

26. Totten, G.E. y Mackenzie, D.S., "Handbook of Aluminum, Vol.1: Physical Metallurgy and Processes", Marcel Dekker Inc. New York, USA, 2003.
27. ASM Specialty Handbook, "Aluminum and Aluminum Alloys", ASM International, OH, 1993, p.p. 3-5, 10.
28. Portillo, O. y Reyes R., "Transferencia de calor de una superficie sobrecalentada mojada con agua", Información Tecnológica, Vol. 10 No. 4, Madrid- España, 1999, p.p. 362-369.
29. González, L.J.R., "influencia de la velocidad y la temperatura del medio de enfriamiento en la extracción de calor durante ensayos de temple con probetas cilíndricas de punta cónica", Tesis de Maestría, UNAM, 2012.
30. Frerichs, F. y Lübben, Th., "The influence of geometrical features on rewetting behaviour of cylindrical components", Microstructure and Materials Properties, Vol. 7, Nos. 2/3, 2012, p.p. 125- 142.
31. Lübben, Th y Frerichs, F., "Quenching of Bearing Races – Influence of Rewetting behavior on Distortion-2, Quenching control and Distortion, September 9-13, 2012, p.p. 349-360.
32. Tensi, H.M. y Stitzelberger, J.P., "Effects of rewetting on the cooling of quenched aluminum specimens", HTM, Vol. 43, No.3, 1988, p. p. 148-155.
33. Maniruzzaman, M., Fontecchio, M. y Sisson, R. D., "Optimization of an aluminum alloy quenching process in polyalkylene glycol polymer solution using Taguchi Method", Proceeding of the 22nd Heat Treating Society Conference, 15- 17 September, 2003, p.p. 199-206.

34. Cabrera, H. L., Hernández, M.B. y Ojeda, R.B., "Efecto de la temperatura y la velocidad del medio de temple sobre la cinética del frente de mojado durante el temple de aleaciones de aluminio", Reporte de estancia intersemestral, Fac. de Química, febrero 2013.