

## ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN EN ALEACIONES Al-4%Cu-0.5%Mg MODIFICADAS CON Ag.

### Precipitation Hardening in Al-4%Cu-0.5%Mg Based Alloys Modified with Ag Additions.

#### RESUMEN

El estudio del endurecimiento por precipitación en la aleación Al-4%Cu-0.5%Mg con adiciones de 0.5-4%Ag se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y microdureza Vickers. Las aleaciones fueron homogeneizadas a 525°C durante 7 días y templadas. Los tratamientos de precipitación se realizaron a 150, 200 y 250°C por diferentes tiempos. La adición de hasta 3%Ag promueve un aumento en dureza para todos los tratamientos de envejecido. Adicionalmente, los resultados muestran que la coexistencia de las fases  $\theta'$  y  $\Omega$  son las responsables de promover el aumento en dureza. Por otra parte, los análisis de MET confirman que la fase  $\Omega$  tiene una estructura fcc, es coherente con la matriz, y su morfología es hexagonal con intercaras alineadas en las direcciones  $[311]_{\alpha}$ ,  $[022]_{\alpha}$  y  $[111]_{\alpha}$ . Finalmente, la disminución en la dureza de las aleaciones se atribuye a la desaparición de la fase  $\theta'$  y al engrosamiento de la fase  $\Omega$ .

**PALABRAS CLAVES:** Precipitación, MET, microdureza Vickers, homogeneizadas, envejecidas, fase, engrosamiento.

#### ABSTRACT

*The study of the precipitation hardening in the Al-4%Cu-0.5%Mg alloy with additions of 0.5-4%Ag was carried out by transmission electron microscopy (TEM) and hardness Vickers (HV) measurements. Alloys were homogenized at 525°C for 7 days and then quenched. The precipitation was induced by aging treatments at 150, 200 and 250°C for different times. The addition up to 3%Ag promotes an increase in hardness for all the treatments of aged. Additionally, the TEM results showed that the coexistence of the  $\theta'$  and  $\Omega$  phases are responsible for the increase in hardness. On the other hand, the TEM analysis confirms that the  $\Omega$  phase has an fcc structure, it is coherent with the  $\alpha$  phase matrix, and its morphology is hexagonal with interfaces aligned in the  $[311]_{\alpha}$ ,  $[022]_{\alpha}$  and  $[111]_{\alpha}$ . Finally, the decrease in hardness is attributed to the disappearance of the  $\theta'$  phase and the coarsening of the  $\Omega$  phase.*

**KEYWORDS:** Precipitation, TEM, hardness Vickers, homogenized, aging, phase, coarsening

### 1. INTRODUCCIÓN

Un camino efectivo para mejorar el desempeño a elevadas temperaturas de una aleación de aluminio es que las fases endurecedoras (precipitados) deben ser termodinámicamente estables y resistir a su engrosamiento a la temperatura de interés. Esto se obtiene si los precipitados endurecedores son coherentes y coplanares con la matriz, y por lo tanto obtener una estabilidad microestructural<sup>[1]</sup>. Actualmente, las aleaciones Al-Cu-Mg-Ag han mostrado tener una excelente estabilidad térmica, por lo que se desarrollan como materiales endurecidos por precipitación para aplicaciones a temperaturas moderadas y alta resistencia en la industria aeroespacial<sup>[2]</sup>.

La adición de plata en las aleaciones base Al-Cu-Mg permite modificar la cinética de descomposición de la formación de fases y retardar la degradación del material a altas temperaturas<sup>[3]</sup>. Este comportamiento ha sido atribuido a la formación de una dispersión fina y uniforme de precipitados de una fase conocida  $\Omega$ , la cual presenta formas de placas hexagonales sobre los planos de la matriz de aluminio  $\{111\}_{\alpha}$ <sup>[4]</sup>. La fase  $\Omega$  es más estable termodinámicamente que la fase incoherente y de equilibrio  $\theta$  en el sistema Al-Cu<sup>[5]</sup>.

Por otra parte, como es bien conocido, las propiedades mecánicas de los materiales endurecibles por precipitación son generalmente controladas por la distribución espacial, tamaño y morfología de los precipitados, los cuales pueden ser controlados e

#### JOEL MORENO

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.  
Alumno  
Instituto Politécnico Nacional  
[joelmet@hotmail.com](mailto:joelmet@hotmail.com)

#### VICTOR M. LOPEZ

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor  
Instituto Politécnico Nacional  
[vmlopezh@ipn.mx](mailto:vmlopezh@ipn.mx)

#### HECTOR J. DORANTES

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor  
Instituto Politécnico Nacional  
[hectordorantes@yahoo.com](mailto:hectordorantes@yahoo.com)

#### MARIBEL L. SAUCEDO

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesora  
Instituto Politécnico Nacional  
[msaucedo@ipn.mx](mailto:msaucedo@ipn.mx)

#### DULCE P. ROBLES

Ingeniero Metalúrgico.  
Alumna  
Instituto Politécnico Nacional  
[duparoma@yahoo.com.mx](mailto:duparoma@yahoo.com.mx)

#### JORGE L. GONZALEZ

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor  
Instituto Politécnico Nacional  
[jlgonzalezv@ipn.mx](mailto:jlgonzalezv@ipn.mx)

inducidos mediante los tratamientos térmicos adecuados. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo principal estudiar la precipitación de fases en la aleación base aluminio Al-4%Cu-0.5%Mg modificadas con Ag y su efecto sobre las propiedades mecánicas durante el envejecido isotérmico a diferentes tiempos y temperaturas.

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Antecedentes

Varias aleaciones de aluminio responden bien al endurecimiento por precipitación, las investigaciones actuales dirigen sus estudios a los mecanismos atómicos que controlan la formación de precipitados, de modo que, por su tamaño, forma y estructura sean eficaces en el movimiento de restricción de la dislocación a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas<sup>[6]</sup>.

En la precipitación o endurecimiento por envejecido, las propiedades de la aleación dependen directamente de los precipitados formados en todo el grano; aproximadamente  $10^{16}$  de esos precipitados pueden estar presentes en cada  $\text{cm}^3$  de una aleación Al-Cu-Mg-Ag<sup>[7]</sup>.

Los átomos de plata y magnesio forman co-clusters en las primeras etapas del envejecido. La presencia de éstos co-clusters proporcionan los sitios de nucleación heterogénea para la formación de la fase  $\Omega$ . Observaciones realizadas recientemente, utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión, han demostrado un nuevo tipo de zonas GP sobre los planos  $\{111\}$ , proponiendo que estas zonas envuelven a los precipitados  $\Omega$  en una etapa subsecuente<sup>[8]</sup>.

En las primeras etapas de envejecido existe un reordenamiento de átomos de Cu y Mg. Posteriormente, la microestructura evoluciona en una dispersión fina y uniforme de precipitados  $\theta'$  en los planos (100) de la fase  $\alpha$  así como la presencia de ZGP. El principal efecto de la adición de Ag en aleaciones Al-Cu-Mg estimula la precipitación de la fase  $\Omega$  el cual presenta una morfología hexagonal, esto se lleva a cabo en el plano (111). Este tipo de precipitados  $\Omega$  son los responsables de que las aleaciones Al-Cu-Mg alcancen una gran resistencia a altas temperaturas. Otro de los efectos importantes de la Ag, es que para mayores contenidos de Mg, también promueve el aumento en la velocidad de endurecimiento y modifica los procesos de precipitación en sus primeras etapas<sup>[8]</sup>.

Recientes investigaciones<sup>[5,10,11]</sup> han reportado que la composición del precipitado  $\Omega$  es similar a  $\text{Al}_2\text{Cu}$  y que ambos, la Ag y Mg son fuertemente segregados a la interfase  $\Omega/\alpha$ . Si bien la fase  $\Omega$  ha sido investigada, actualmente no se conoce exactamente cual es su

mecanismo de precipitación, su composición y estructura (actualmente se ha sugerido que tiene una estructura ortorrómbica)<sup>[10]</sup>.

### 2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las aleaciones base aluminio Al-4%Cu-0.5%Mg se fabricaron a partir de los elementos químicamente puros, con al menos 99.9% de pureza. Esto se llevó a cabo mediante fusión convencional a 750 °C bajo una atmósfera de argón, a nivel laboratorio. La tabla No. 1 muestra la composición química nominal obtenida mediante el análisis químico vía absorción atómica.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones fabricadas.

Aleación	Cu	Mg	Ag	Al
A	3.78	0.32	0.65	Balance
B	3.50	0.28	1.62	Balance
C	3.87	0.31	2.81	Balance
D	3.25	0.28	3.25	Balance
E	3.70	0.32	4.25	Balance

Muestras de 1x1x1cm fueron encapsuladas en tubo de pirex bajo una atmósfera de gas inerte, solubilizadas a 525 °C por 170 horas y templadas en agua con hielos a 2 °C. Posteriormente, las muestras fueron envejecidas isotérmicamente a 150, 200 y 250 °C por diferentes tiempos. Adicionalmente, las aleaciones A y E fueron también envejecidas a temperatura ambiente (envejecido natural), por ser los extremos en adición de Ag.

Posterior a cada tiempo y temperatura de envejecido, las muestras fueron preparadas metalográficamente mediante un desbaste gradual con lijas de SiC de grados 400, 600, 1000 y 1500, y pulidas a espejo mediante alúmina de 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ , para realizar las mediciones de microdureza Vickers en un microdurómetro, marca Future Tech con una carga de 100g y un indentador de diamante. Posteriormente, las muestras fueron atacadas para su observación en un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL 6300 con un voltaje de 20kV, electrones secundarios y retrodispersados. Muestras de 10x10x2mm fueron cortadas para su caracterización por microscopía electrónica de transmisión (MET), las cuales fueron desbastadas gradualmente con lijas de SiC de grado 400, 600, 1000, 1500, 2000, hasta un espesor aproximado de 150  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, discos de 3mm de diámetro fueron cortados y electropulidos mediante un equipo FISHIONE de dos jets usando una solución de 22%  $\text{HNO}_3$  y 78% metanol a -60 °C y 12V. Las observaciones fueron hechas en un microscopio JEOL 2000FXII con espectro de energía dispersa (EDS) a 200kV.

### 2.3 RESULTADOS Y ANALISIS

#### (a) Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

La figura 1 muestra la microestructura de colada, característica del proceso de fusión, para la aleación Al-4%Cu-0.5%Mg. Dicha figura fue tomada empleando electrones retrodispersados para obtener un contraste composicional. Se puede observar que la microestructura de colada consiste de dendritas uniformemente distribuidas (regiones blancas), dicho contraste confirma el contenido de cobre en las dendritas. Por su parte, las zonas interdendríticas (regiones oscuras) son ricas en aluminio.

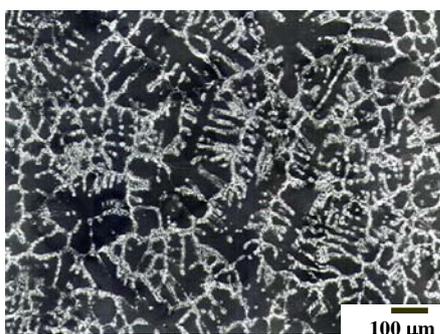


Figura 1. Microestructura de colada de la aleación Al-4%Cu-0.5%Mg.

La figura 2 muestra la microestructura posterior al tratamiento térmico de solubilizado a 525 °C por 170 horas, para las aleaciones con A(0.5%Ag), B(1%Ag), C(2%Ag) y E(4%Ag), respectivamente. En todos los casos, la microestructura consiste de granos equiaxiales con un tamaño aproximado a las 100 µm. Adicionalmente, se puede observar la ausencia de precipitados y el rompimiento de la estructura dendrítica, es decir, una microestructura homogénea. Dicha microestructura es el principal requisito para iniciar el endurecimiento por precipitación en este tipo de aleaciones.

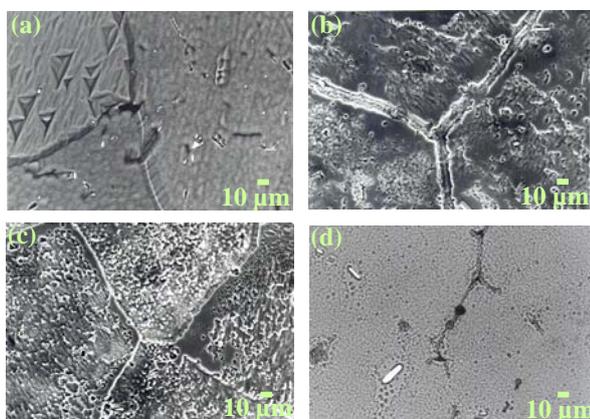


Figura 2. Micrografías de las aleaciones A, B, C, E homogeneizadas a 525 °C durante 170 h.

#### (b) Microdureza Vickers

La figura 3 muestra el comportamiento de la microdureza con respecto al tiempo de envejecido a temperatura ambiente (natural) de las aleaciones A y E. En ambas aleaciones se presenta un incremento gradual de la dureza con el tiempo de envejecido, alcanzando un pico de dureza de 114 y 115 HV aproximadamente a las 1500 horas de envejecido natural para las aleaciones A y E, respectivamente. En dicha figura se puede observar la sensibilidad de la aleación a envejecer a temperatura ambiente.

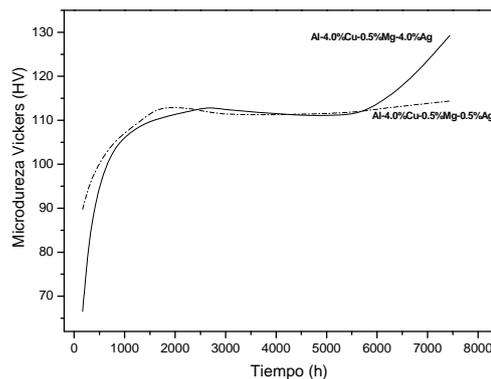


Figura 3 curvas de envejecido natural de las aleaciones Al-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Ag y Al-4%Cu-0.5%Mg-4%Ag, A y E, respectivamente.

La figura 4 muestra la variación de los valores promedio de microdureza con el tiempo de envejecido para las aleaciones A, B, C, D y E envejecidas a 200 °C hasta 100 h. En dicha figura se observa un aumento gradual de la dureza con el tiempo de envejecido, con una dureza máxima en un tiempo de 1 h de 149, 157.5, 139.7, 141.7, 159.1 HV, para las aleaciones A, B, C, D, E, respectivamente. Evidentemente, la mayor dureza se obtuvo en la aleación E (4%Ag).

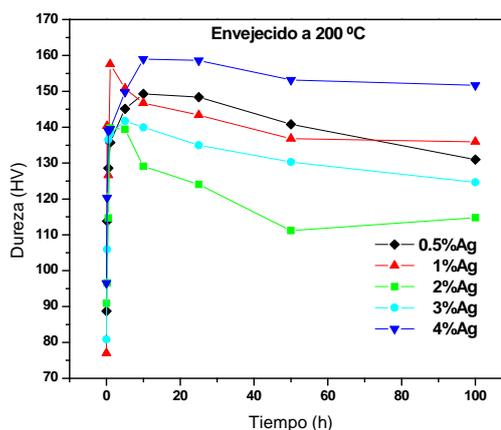


Figura 4. Gráfica de cambio de dureza para las aleaciones A, B, C, D, E envejecidas a 200 °C por diferentes tiempos (0-100 h).

De igual manera se realizó la medición de microdureza Vickers (HV) para las aleaciones A, B, C, D, E, envejecidas a 250 °C por diferentes tiempos. La aleación con mayor dureza fue también la aleación E, con una dureza máxima de 155.5 HV.

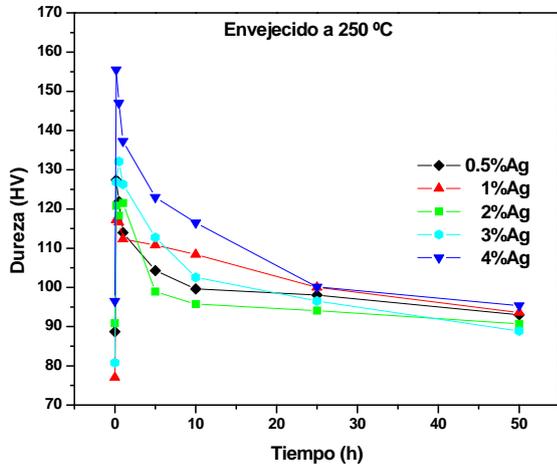


Figura 5. Grafica de cambio de dureza para las aleaciones A, B, C, D, E, envejecidas a 250 °C por diferentes tiempos (0-50 h).

El comportamiento del endurecimiento durante su envejecido isotérmico puede explicarse de acuerdo a la formación y evolución de los precipitados, así como, al posible sobre-envejecimiento o engrosamiento de los mismos. Por su parte, el aumento de la temperatura de envejecido (250 °C) provoca la formación de precipitados con mayor tamaño que a temperaturas menores (200 °C) y con menor fracción volumétrica de fases precipitadas, provocando que la dureza sea mayor y se mantenga durante más tiempo en la temperatura más baja.

### c) Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La evolución de la precipitación de las aleaciones A y C envejecidas a 250 °C durante varios tiempos fue seguida por microscopía electrónica de transmisión. El análisis de los patrones de difracción de electrones mostró la presencia de superreflexiones que corresponden a la precipitación de la fase  $\Omega$ . De igual manera, se identificó que esta fase tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), la cual ha sido reportada como monoclinica, ortorrómbica y tetragonal<sup>[11]</sup>.

La figura 6 muestra las micrografías de MET de la aleación A envejecida a 250 °C durante 1, 5, 10, 25 h. En dicha figura se observa un incremento gradual del tamaño y disminución de la fracción de la fase  $\Omega$  con respecto al tiempo de envejecido. La morfología de la fase  $\Omega$  es hexagonal con intercaras planas en la condición de campo oscuro.

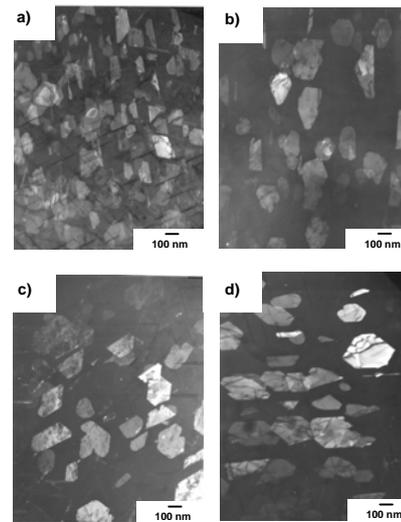


Figura 6. Evolución morfológica de los precipitados de la fase  $\Omega$  de la aleación A (Al-4%Cu-0.5%Mg-0.5%Ag) envejecida a 250 °C, a) 1, b) 5, c) 10, d) 25 h.

La figura 7 muestra las micrografías de MET de la aleación C envejecida a 250 °C por diferentes tiempos. Se observa, al igual que en la figura 6, el crecimiento de los precipitados  $\Omega$  y la disminución de la fracción de precipitados conforme se incrementa el tiempo de envejecido. Es importante resaltar la morfología irregular posterior a 50 h de envejecido, lo cual está asociado con su pérdida de coherencia con la matriz.

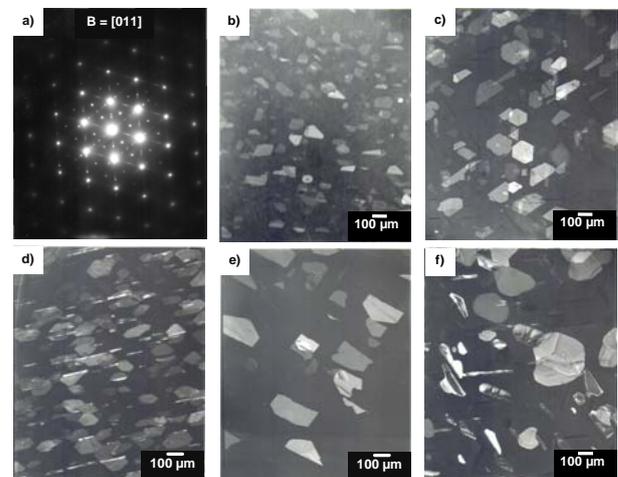


Figura 7. Evolución morfológica de la fase  $\Omega$  en la aleación C (Al-4%Cu-0.5%Mg-2%Ag) envejecida a 250 K b) 10 min, c) 30 min, d) 1 h, e) 10 h, f) 50 h.

La figura 8 muestra a mayor detalle la morfología hexagonal del precipitado  $\Omega$ , en condición de campo oscuro, después de un envejecido a 250 °C por 0.5 h para la aleación C. A partir de dicha figura se puede observar que las intercaras del precipitado mantiene una relación cristalográfica con las direcciones de la matriz: [211], [220] y [311].

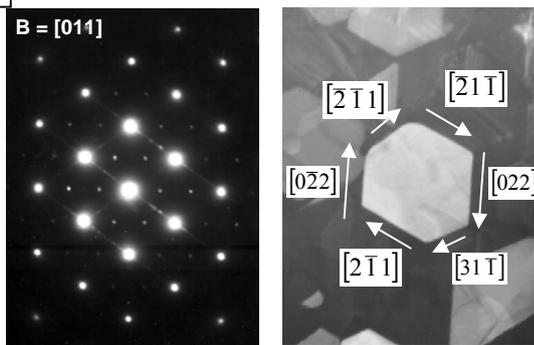


Figura 8. Relación cristalográfica de las intercaras de la fase  $\Omega$  con la matriz en una muestra envejecida a 250 °C durante 30 min.

Por otra parte, el análisis de los patrones de difracción de electrones también mostraron la relación de orientación con la fase matriz:  $[111]_{\alpha} // [111]_{\Omega}$ ,  $(022)_{\alpha} // (022)_{\Omega}$ .

### 3. CONCLUSIONES

Se realizó el estudio para la descomposición de fases en las aleaciones base Al-4%Cu-0.5%Mg adicionando diferentes contenidos de Ag y se llegó a las siguientes conclusiones:

- 1) El contenido de Ag a la aleación Al-4%Cu-0.5%Mg, determina el endurecimiento a las temperaturas empleadas (150, 200, 250 °C), siendo mas alta en la aleación E (Al-4%Cu-0.5%Mg-4%Ag).
- 2) La temperatura de envejecido determina la duración de la resistencia máxima, el cual es mas largo en las temperaturas de envejecido mas bajas.
- 3) La caída de dureza en el material, se debe al engrosamiento y pérdida de coherencia de los precipitados de  $\Omega$  después de largos tiempos de envejecido.
- 4) Los precipitados de  $\Omega$  presentan una morfología hexagonal con una relación de orientación  $[111]_{\alpha} // [111]_{\Omega}$ ,  $(022)_{\alpha} // (022)_{\Omega}$  con las siguientes variantes  $[001]_{\alpha} // [122]_{\Omega}$ ,  $[011]_{\alpha} // [114]_{\Omega}$ , y  $[233]_{\alpha} // [133]_{\Omega}$ .
- 5) La estructura de la fase  $\Omega$  de acuerdo a la indexación de los patrones de difracción corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC).
- 6) Las intercaras del precipitado  $\Omega$  tienen una relación de orientación con respecto a la matriz:  $[220]_{\alpha} // [220]_{\Omega}$ ,  $[311]_{\alpha} // [311]_{\Omega}$  y  $[211]_{\alpha} // [211]_{\Omega}$ .

### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Qiong Li, and F. E. Wawner, "Characterization of a cubic phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy" *Journal of Materials Science*, Vol 32, pp. 5363-5370, 1997.
- [2] B. M. Gable, G. J. Shiflet, E. A. Atarke Jr., "The Effect of Si additions on  $\Omega$  precipitation in Al-Cu-Mg-(Ag) alloys" *Scripta Materialia*, Vol 50, pp. 149-153, 2004.
- [3] S. Muraishi, S. Kumai and A. Sato, "Stress-oriented nucleation of  $\Omega$  phase plates in an Al-Cu-Mg-Ag alloy" Vol. 82, No. 2, pp. 415-428, 2002.
- [4] S. P. Ringer, W. Yeung, B. C. Muddle and I.J. Polmear, "Precipitate stability in Al-Cu-Mg-Ag Alloys aged at High temperatures", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42 (5), pp. 1715-1725, 1994.
- [5] K. Raviprasad, C.R. Hutchinson, T. Sakurai, S.P. Ringer, "Precipitation processes in an Al-2.5Cu-1.5Mg (wt. %) alloy microalloyed with Ag and Si", *Acta Materialia*, Vol 51, pp. 5037-5050, Published by Elsevier, 2003.
- [6] J. Polmear, "From atoms to aeroplanes", (Comunicated to The Royal Society of Victoria on Thursday, 9 September 1999).
- [7] Callister William, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", Ed. Reverté, Tercera edición, pp. 74, 349-355, 375-378, Barcelona España, 2001.
- [8] D.H. Xiao, J.N. Ding and S.P. Chen, "Effect of Cu content on the mechanical properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 343 (1-2), pp. 77-81, 2002.
- [9] L. Reich, M. Murayama and K. Hono, "3DAP study of the effect of Mg and Ag additions on precipitation in Al-Cu(-Li) alloys", National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan 1996.
- [10] C.H. Chang, S. L. Lee, J. C. Lin, M. S. Yeh, R. R. Jeng, "Effect of Ag content and heat treatment on the stress corrosion Cracking of Al-4.6Cu-0.3Mg alloy" *Materials Chemistry and Physics*, Vol 91, pp. 454-462, 2005.
- [11] M. Murayama and K. Hono, "Three Dimensional Atom Probe Analysis of Pre-Precipitate Clustering an Al-Cu-Mg-Ag Alloy", *Scripta Materialia*, Vol. 38, Elsevier Science, Acta Metallurgica, 1998.