

# Caracterización de aleaciones de Al-Zn en diferentes regiones del diagrama de fase\*

*Gabriela García y Ney Luiggi A.\*\**

*Grupo de Física de Metales. Dpto. de Física. Núcleo de Sucre. UDO.*

Recibido: 30-11-05 Aceptado: 10-04-06

## Resumen

Hemos estudiado el proceso de transformación de fases que ocurre en aleaciones Al-Zn conteniendo 4.6, 15, 18 y 26% peso de Zn mediante medidas de resistividad eléctrica, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica. Implementamos estudios isotérmicos, los cuales consisten en medir las respectivas propiedades a temperatura fija de 20, 50, 80, 250 y 350°C y estudios no-isotérmicos a temperatura variable entre 20°C y 600°C usando tasas de calentamiento constantes entre 2 y 200°C/min. Estas técnicas muestran una alta sensibilidad a la transformación estructural. Nuestros resultados isotérmicos de resistividad evidencian la aparición de una anomalía de resistividad a bajas temperaturas la cual se atenúa en la medida que incrementamos la temperatura de envejecimiento, hasta desaparecer. Para temperaturas de envejecimiento mas elevadas aparece un plateau de resistividad cuya extensión crece con la temperatura. Las medidas de DSC evidencian de igual forma comportamientos diferentes a altas y bajas T, pudiéndose identificar la secuencia de precipitación y el efecto de la concentración de Zn en este proceso. Estos resultados son respaldados por microscopía electrónica de transmisión a 20°C. La energía de activación aparente para la formación y crecimiento de las zonas GP es calculada.

**Palabras clave:** Al-Zn; DSC y MET; nucleación y crecimiento; precipitación; resistividad eléctrica.

## Al-Zn alloy characterization in different regions of the phase diagram

### Abstract

We have studied the process of transformation of phases in Al-Zn alloys containing 4.6, 15, 18, and 26% mass of Zn by means of electrical resistivity measurements, differential scanning calorimetry, and electronic microscopy, these techniques showing a high sensitivity to the structural transformation. We carried out isothermal studies by measuring their respective properties at fixed temperatures of 20, 50, 80, 250, and 350°C, and nonisothermal studies at variable temperatures ranging between 20°C and 600°C using constant rates of heating between 2 and 200°C/min. Our resistivity isothermal results demonstrate the appearance of an anomalous resistivity for temperatures lower than 80°C. As we increase the aging temperature this anomaly is attenuated until it disappears. A resistivity plateau appears at higher aging

\* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física, La Universidad del Zulia. Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

\*\* Autor para la correspondencia. E-mail: nluiggi@sucre.udo.edu.ve ; gabigarciar@gmail.com

temperatures, the extension of which grows as the temperature rises. The DSC measurements reveal different behaviors both at low and elevated Ts, enabling the discernment of the sequence of precipitation and the effect of the Zn concentration on this process. These results are ratified by transmission electronic microscopy at 20°C. The apparent activation energy for the formation and growth of GP zones is calculated.

**Key words:** Al-Zn; DSC and MET; growth and nucleation; precipitation; electrical resistivity.

## Introducción

La descomposición por temple de soluciones sólidas sobresaturadas se ha estudiado con frecuencia en el sistema binario Al-Zn (1,2). La similitud de tallas atómicas del Al y del Zn le confieren a dicho sistema características casi ideales, de allí la importante solubilidad del Zn en Al. Durante la descomposición de la solución sólida ocurre la aparición de fases de transición o estables que le proporcionan a este sistema propiedades mecánicas y eléctricas de interés industrial.

Los mecanismos físicos generadores de tales propiedades están directamente relacionados con la cinética de transformación del sistema, la cual dependiendo del tratamiento térmico aplicado y de la temperatura de envejecimiento, puede ocurrir principalmente por dos vías: 1) Transformación por descomposición espinodal (3), la cual es una descomposición espontánea en estructuras periódicas, que ocurre a bajas temperaturas. (2) Transformación por nucleación y crecimiento (4), donde por fluctuaciones de concentración se forma un núcleo crítico y se desarrolla la nueva fase. Esta ocurre a temperaturas por encima de la curva espinodal.

En el presente trabajo seguimos, por resistividad eléctrica, DSC y microscopía electrónica, la cinética de transformación de la aleación Al-

Zn, con diferentes tenores de Zn y diferentes temperaturas de envejecimiento, a fin de determinar las regiones del diagrama de fase donde ocurren tales transformaciones.

## Aspectos Experimentales

### 1. Muestras Utilizadas

Se utilizaron muestras de la aleación Al-Zn suministrada por Aluminios Pechiney-Francia; cuya composición química nominal se muestran en la Tabla 1.

### 2. Tratamientos Térmicos

Las muestras debidamente cortadas se sometieron a un tratamiento térmico de homogeneización a 500°C por 4 horas a fin de aliviar las tensiones residuales y defectos introducidos en su preparación. Para atenuar el efecto producido por las lagunas de temple, a las muestras se les aplicó un tratamiento térmico T<sub>1</sub> el cual consistió en disminuir la temperatura desde la temperatura de homogeneización a una temperatura por encima del límite de miscibilidad, e inmediatamente después se hizo un recocido intermedio dentro de la región de nucleación durante aproximadamente 30 segundos, todo con el fin de disminuir las vacancias térmicas. Luego las muestras fueron templadas en agua fría, mantenida a 2°C y posteriormente conservadas en nitrógeno

Tabla 1  
Composición química de las muestras utilizadas en % peso.

Aleación	Al	Zn	Mg	Fe	Si	Cu	Mn
AZ 5	Resto	4,6					
AZ 15		15	<0.0015	<0.006	<0.007	<0.07	<0.01
AZ 18		18					
AZ 26		26					

líquido hasta la realización del respectivo envejecimiento. Los envejecimientos isotérmicos por debajo de 80°C se realizaron en agua termostata da mientras que por encima de 200°C se realizaron en baños de sales. En ambos casos los gradientes no excedan los 2°C. En la Tabla 2 se muestran las temperaturas intermedias a la que fue llevada cada aleación.

### 3. Equipos y Condiciones de Medidas

Las medidas de resistividad se efectuaron con un Sigmatest D2.058 basado en el análisis de las corrientes de Eddy, el cual nos permite detectar variaciones de resistividades hasta de 0.01 xx cm. Las muestras son plaquetas de 20 x 20 x 1 mm<sup>3</sup> colocadas sobre una tabla de material aislante. Las medidas se realizan a la temperatura de (20 ± 2°C).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica termo-analítica que se usa para monitorear los cambios en la energía térmica asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales como función de la temperatura. Para las medidas de calorimetría se utilizó un equipo DSC7 de la firma Perkin-Elmer, cuya temperatura máxima es de 700°C. Las muestras utilizadas son discos estándar de las aleaciones estudiadas de masa inferior a los 25 mgr, siendo la referencia muestras similares de Al puro.

En estudio micro-estructural de las diferentes muestras se empleó un microscopio electrónico de transmisión (MET), marca HITACHI, modelo H-600, con una resolución de 1 nm y un voltaje de aceleración de 100 kV. Las muestras se obtienen por electro pulido usando una solución de 33% HNO<sub>3</sub> y 63% CH<sub>3</sub>OH y bajo la condición de voltaje 13 V; corriente 1 A; flujo 4 y temperatura entre -15 y -20°C.

## Resultados

### Resistividad Eléctrica

#### Efecto de la concentración de Zn

En las Figuras 1-5, graficamos la resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento para las diferentes aleaciones estudiadas en dos regiones diferentes del diagrama de fases: Por debajo

Tabla 2  
Temperaturas a las cuales fueron sometidas las muestras de Al-Zn antes del temple

Aleación	T (°C) Por encima de la temperatura de miscibilidad	T (°C) Por debajo de la temperatura de miscibilidad
AZ 5	108	80
AZ 15	220	133
AZ 18	230	150

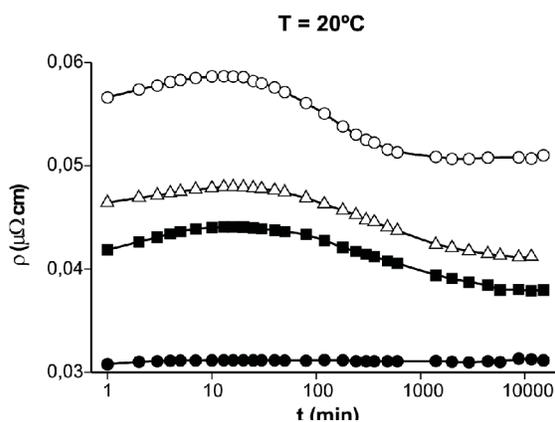


Figura 1. Resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento a 20°C para diferentes tenores de Zn: ● 4.6% Zn ■ 15% Zn △ 18%

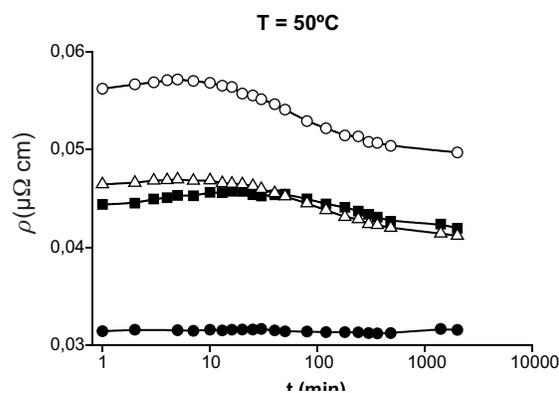


Figura 2. Resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento a 50°C. Misma notación que Figura

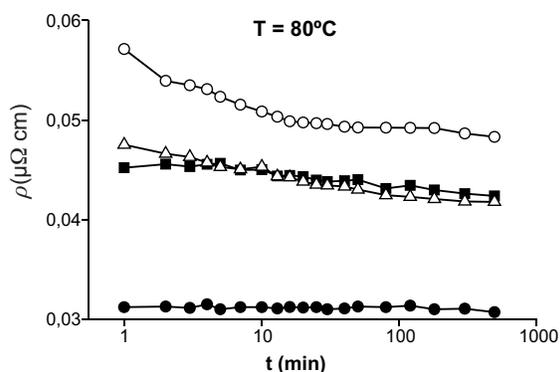


Figura 3. Resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento a 80°C. Misma notación que Figura

de la línea espinodal (Temperaturas de 20°C, 50°C y 80°C), y por encima de la línea espinodal (Temperaturas de 250°C y 350°C). La Figura 1 corresponde a las isoterms a 20°C. En la misma observamos un crecimiento de resistividad hasta un máximo, una disminución y un plateau de estabilización. Este comportamiento es conocido en la literatura como anomalía de resistividad y está asociado al proceso de precipitación, formación y coalescencia de las zonas de Guinier-Preston (5, 6). El mismo es más pronunciado en la medida que la concentración de Zn es mayor, lo cual ocurre por la mayor capacidad de precipitación de átomos de Zn. En la Figura 2 mostramos nuestros resultados para las isoterms a 50°C. Nuevamente se observa para las aleaciones de mayor concentración (26, 18 y 15% Zn) el mismo comportamiento anómalo observado a 20°C. En las aleaciones de menor concentración (10 y 4,6% Zn) se refleja un decrecimiento de la resistividad en la medida que transcurre el tiempo. En la Figura 3 mostramos nuestros resultados para un envejecimiento isotérmico a 80°C. Observamos que la resistividad alcanza su máximo en los primeros instantes del envejecimiento y decrece hasta un plateau, lo que indica que la movilidad de los átomos de Zn es mayor, ocurriendo la precipitación del Zn masivamente en los primeros instantes del envejecimiento. El comportamiento de la resistividad para temperaturas por encima de la línea espinodal (Figuras 4 y 5) se traduce en un plateau para todas las concentraciones de Zn, excepto para la aleación conteniendo 26% Zn, donde se detectan

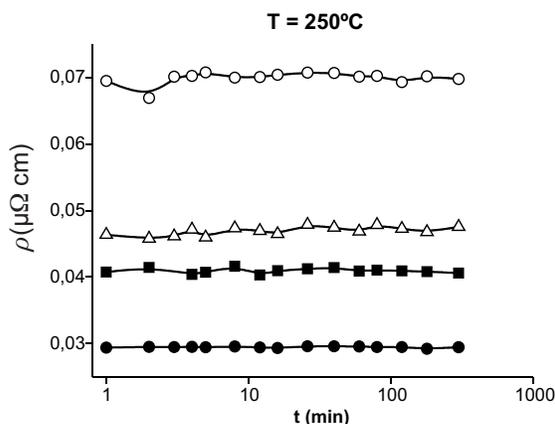


Figura 4. Resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento a 250°C. Misma notación que

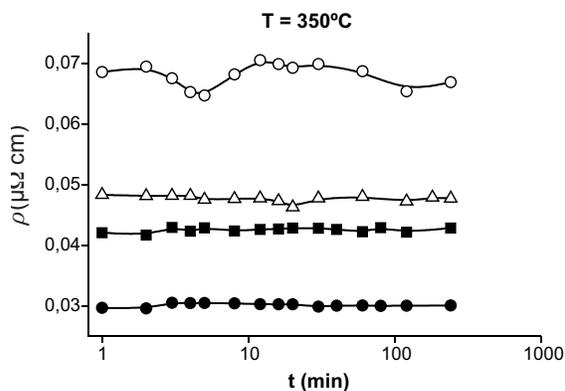


Figura 5. Resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento a 350°C. Misma notación que

ciertas fluctuaciones de resistividad. De manera genérica los resultados obtenidos se pueden explicar de la siguiente manera: Para  $T < 80^\circ\text{C}$ , el crecimiento de resistividad es asociado al proceso combinado de precipitación e inicio del crecimiento de las zonas Guinier-Preston las cuales son ricas en Zn, mientras que la caída de resistividad corresponde al proceso de crecimiento de dicha fase. El plateau final, está asociado a un proceso de coalescencia de zonas G-P en el cual las zonas ya desarrolladas crecen en tamaño al unirse unas a otras pero decrecen en número generando una variación mínima de resistividad. Esto define un estado de cuasi-equilibrio que predispone la aleación para futu-

ras transformaciones a mayores tiempos de envejecimiento. Para temperaturas por encima de la línea espinodal nos encontramos en la región del diagrama de fase correspondiente a la zona de transformación por nucleación y crecimiento, representando el plateau observado el respectivo tiempo de incubación de las fases propias de esa temperatura. Envejecimientos a tiempos mas largos a estas temperaturas deberían generar un decrecimiento de resistividad.

En cuanto a la magnitud de la resistividad se puede observar que la mayor resistividad corresponde a la aleación que contiene 26% peso de Zn y que para envejecimientos similares la resistividad será mayor para la aleación con mayor contenido de soluto.

#### Efecto de la temperatura

Para estudiar este efecto hemos seleccionado la aleación Al-26% peso Zn, la cual por tener la mayor cantidad de soluto de las aleaciones estudiadas potencia los efectos resistivos. En la gráfica 6 mostramos la resistividad en función del tiempo para las temperaturas de 20, 50 y 80°C. Esta gráfica evidencia la anomalía de resistividad, la cual es producto de un proceso difusivo ya que la misma ocurre más rápidamente en la medida que la temperatura es mayor, esto se deduce de la rapidez como en cada caso se alcanza el máximo de resistividad. Note que a mayor temperatura de envejecimiento la tendencia del proceso es ocurrir tan rápidamente que el comportamiento anómalo pudiese no ser observado debido a la capacidad difusiva del Zn en aluminio, dando paso a un mecanismo diferente de precipitación.

#### Energía de activación

La energía de activación del proceso de transformación que genera la anomalía de resistividad es calculada de la Figura 6 asociando el área debajo de las curvas de resistividad con la fracción transformada desde el inicio del proceso hasta el inicio de la coalescencia. Obviamente este último estado presupone el fin del proceso de precipitación de zonas G-P. La fracción transformada xxx en función del tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas es calculada mediante una relación de áreas en cada instante

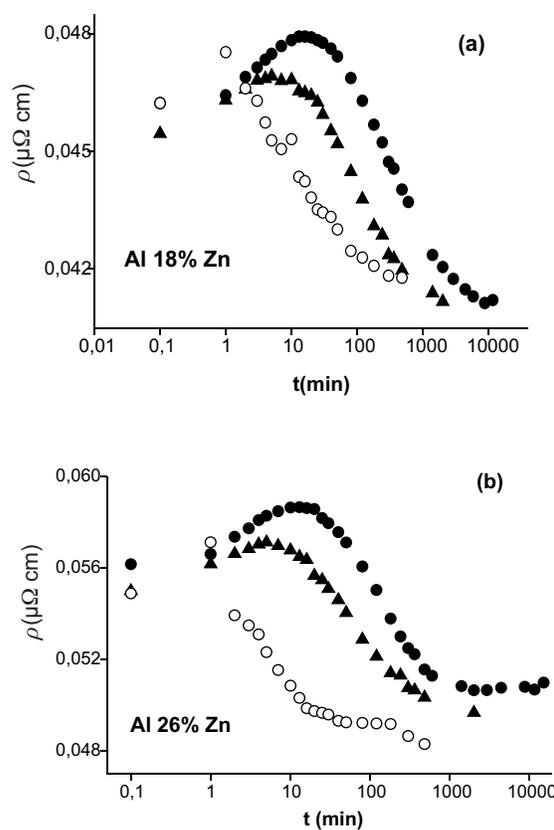


Figura 6. Resistividad eléctrica en función del tiempo a diferentes temperaturas de envejecimiento: ● 20°C, ▲ 50°C, ○ 80°C. a. Al 18% peso Zn. b. Al 26% peso Zn

de la transformación. La energía de activación se evalúa iso-conversionalmente, producto de la teoría de reacción (7), mediante la secuencia de ecuaciones siguientes,

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)G(\alpha) \quad [1]$$

$$\int \frac{d\alpha}{G(\alpha)} = K(T)t \quad [2]$$

Donde  $G(\alpha)$  es la función cinética (8) y es la base de los numerosos modelos que intentan explicar los mecanismos de precipitación,  $K(T)$  es

la constante de reacción y sigue una relación de Arrhenius,

$$K(T) = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [3]$$

Q representa la energía de activación aparente del proceso y R es la constante de gases (1.9876 cal/ °K-mol).

En la Figura 7 mostramos la fracción transformada o grado de conversión vs tiempo de envejecimiento a diferentes temperaturas, para las aleaciones que contienen 18 y 26% peso de Zn. Como en la Figura anterior evidenciamos que la transformación ocurre mediante un proceso di-

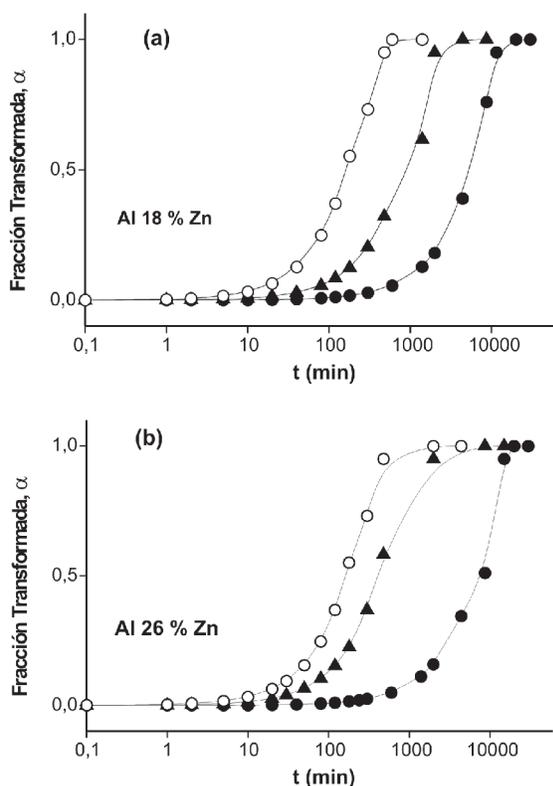


Figura 7. Fracción transformada en función del tiempo a diferentes temperaturas de envejecimiento: ● 20°C, ▲ 50°C, ○ 80°C. a. Al 18% peso Zn. b. Al 26% peso Zn.

fusivo, siendo la cinética de transformación más rápida cuando la temperatura es más elevada.

Combinando ecuaciones [2] y [3] y tomando los respectivos logaritmos naturales podemos determinar mediante una gráfica de  $\ln(t)$  vs  $1/T$  para una conversión fija la energía de activación aparente Q.

En la Figura 8 mostramos la energía de activación con el grado de conversión o fracción transformada, la cual ha sido determinada con un error de 5% para la aleación con tenor de 26% Zn y de solo el 1% para la aleación Al 18% peso Zn. En ella observamos un valor de Q casi constante durante toda la transformación, con alguna ligera variación en el caso de la aleación Al 26% Zn. Este comportamiento es coincidente con lo previsto en los estudios no isoconversionales (7) donde el valor de Q permanece constante durante toda la transformación y refleja que son pocos los mecanismos que intervienen durante este proceso. El valor promedio estimado de esta energía es de 11.8 y 12.5 Kcal/mol, para las dos aleaciones estudiadas.

#### Calorimetría Diferencial de Barrido

Los estudios de DSC se realizaron de manera no isoterma a diferentes razones de calentamiento para las diferentes concentraciones. En la Figura 9 mostramos la variación del flujo de calor en función de la temperatura para una razón de 2°C/min para aleaciones conteniendo 4.6, 15, 18 y 26% peso de Zn. En ella observamos un crecimiento aparentemente monótono a bajas T, mientras que en la aleación mas cargadas en Zn se observa una variación importante del flujo de calor a temperaturas cercanas a los 600°C, indicativa de la transición de la solución sólida a al *solidus*. Esto no se detecta a concentraciones mas bajas por ocurrir dicha transformación a temperatura mas elevada. En la Figura 10 repetimos la experiencia pero a 200°C/min. En esta Figura se evidencia una serie de variaciones importantes del flujo de calor indicativos de la transformación estructural. Los máximos observados en la región correspondiente a la formación y disolución de zonas G-P, parecen potenciarse cuando la concentración de Zn es mayor. Los detalles relativos a la transformación se evidencian de me-

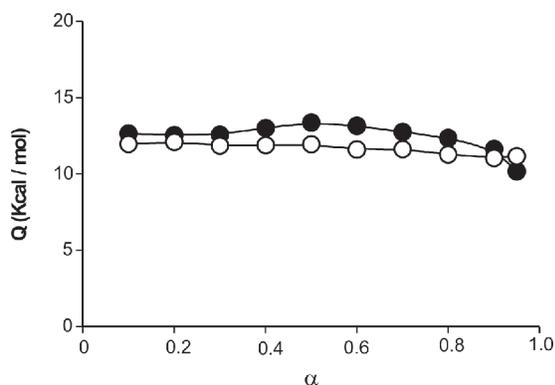


Figura 8. Energía de activación aparente en función de la fracción transformada: ○ Para la aleación Al 18% peso Zn ● Para la

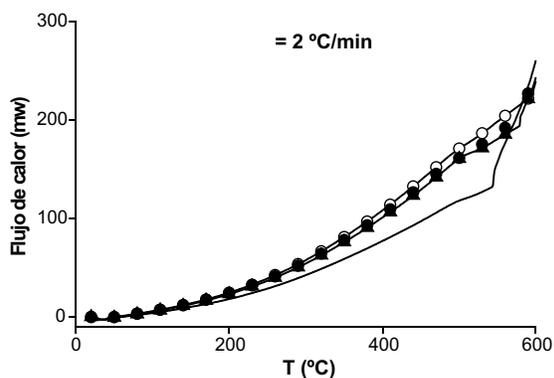


Figura 9. Flujo de calor en función de la temperatura para diferentes concentraciones de Zn a razón de 2°C/min. ○: 4.6% Zn, ●: 15% peso Zn, ▲: 18% peso Zn, línea sólida: 26% peso Zn.

jor manera cuando en vez de considerar el flujo de calor consideramos su variación con la temperatura. En la Figura 11 mostramos la derivada del flujo de calor respecto a la temperatura para la aleación Al 15% Zn entre 80 y 300°C, en una experiencia realizada a 20°C/min, donde se evidencia un proceso de transformación, posiblemente de precipitación y disolución de zonas Guinier-Preston. En la Figura 12 resaltamos el

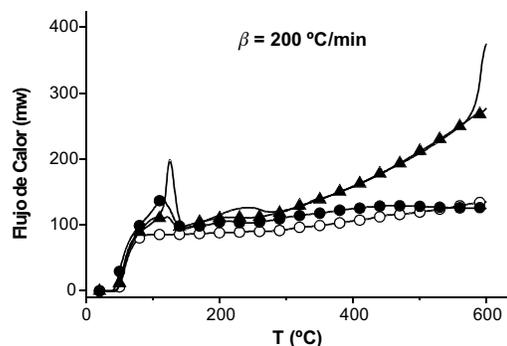


Figura 10 Flujo de calor en función de la temperatura para diferentes concentraciones de Zn a razón de 200°C/min. Misma notación de Figura 9.

comportamiento calorimétrico a elevadas temperaturas para las aleaciones mas cargadas, en una experiencia realizada a 10°C/min, donde reportamos dos puntos del solidus del diagrama de fase: 543°C para 26% peso de Zn y 579°C para 18% peso de Zn. Bien pudiésemos de la Figura 10 o de la Figura 11 obtener la fracción transformada y determinar la respectiva energía de activación del proceso de transformación involucrado.

### Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 12 presentamos dos micrografías del Al-4,6% Zn. Una correspondiente al estado homogeneizado, donde se observa lo adecuado del proceso de homogeneización realizado. Igualmente detectamos una baja concentración de dislocaciones e igualmente la presencia de algunos precipitados de pequeña talla. En la otra mostramos la microestructura envejecida por 2 horas a 20°C, en la cual observamos la matriz de aluminio salpicada por numerosos precipitados, los cuales corresponden a las zonas Guinier-Preston.

La Figura 13 corresponde a la aleación Al-15% Zn con envejecimientos a 20°C de dos y cuatro horas respectivamente. En ella se observa el incremento de la precipitación en la medida que la muestra es envejecida.

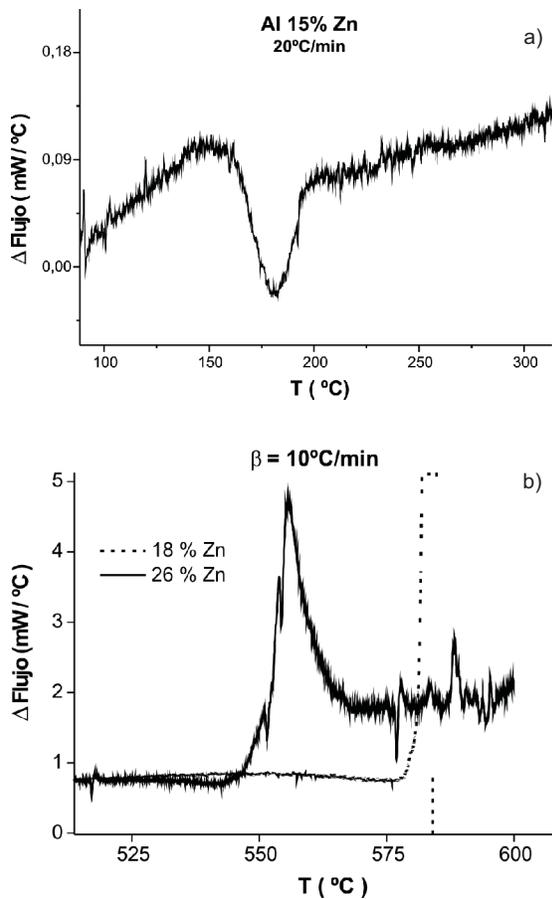


Figura 11 Derivada del flujo de calor en función de la temperatura en diferentes regiones del diagrama de fase. a. Para la aleación Al 15% peso Zn a razón de 20°C/min b. Para aleaciones conteniendo 18 y 26% Zn a razón de 10°C/min.

La Figura 14 muestra nuestros resultados para la aleación Al-18% Zn luego de 30 minutos a 20°C. Se resalta los precipitados de zinc sobre la matriz de aluminio. También mostramos en esa Figura la micro-estructura de la aleación Al-26% Zn después de un tiempo suficientemente largo a 20°C, se reportan precipitados no esféricos o esféricos deformados, lo cual es indicativo de una transición de las zonas G-P esféricas a zonas deformadas y la subsiguiente fase de equilibrio (1, 2).

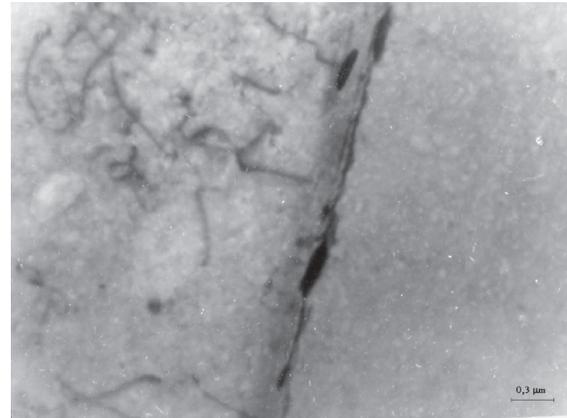


Figura 12 Micrografías de la aleación Al-4,6% Zn en el estado

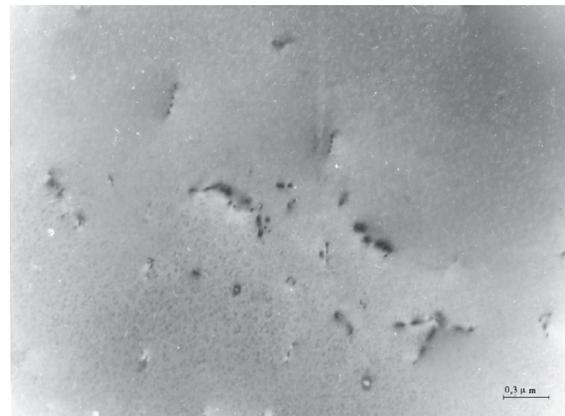


Figura 13 Micrografías de la aleación Al-4,6% Zn envejecida 2 horas a



Figura 14 Micrografías de la aleación Al-15% Zn envejecida 2 horas a



Figura 15 Micrografías de la aleación Al-15% Zn envejecida 4 horas a 20°C.

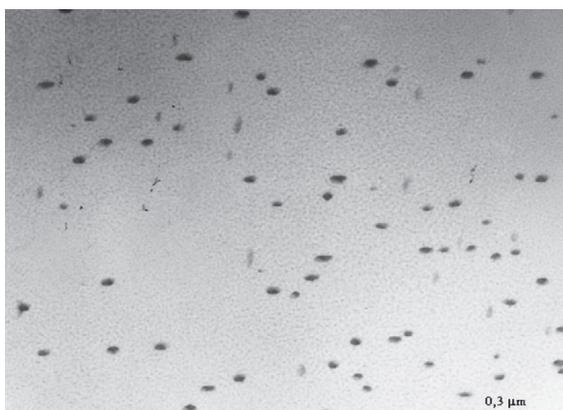


Figura 16 Micrografía de la aleación Al-18% Zn envejecida 2 horas a 20°C.

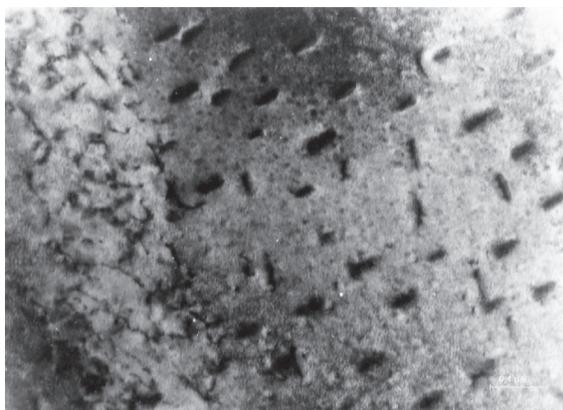


Figura 17 Micrografía de la aleación Al-26% Zn envejecida largo tiempo a 20°C.

## Conclusiones

Hemos estudiado el proceso de evolución de aleaciones Al-Zn en diferentes regiones del diagrama de fase, resaltando las siguientes conclusiones:

1. Los recocidos tanto isotérmicos como no isotérmico propician el proceso de transformación estructural, el cual se produce por la vía de la difusión de los átomos de Zn. Dicho proceso por ser térmicamente activado tiende a ser más rápido a mayores temperaturas cuando nos ubicamos por debajo del límite espinodal. Por encima de este límite la descomposición ocurre vía nucleación y crecimiento, no observándose las fases obtenidas en el caso anterior.

2. Las medidas de resistividad evidencian claramente estas dos regiones de transformación. A bajas temperaturas ocurre la formación de precipitados los cuales se desarrollan en la medida que el tiempo transcurre y que se traduce en un incremento de resistividad, un máximo, un decrecimiento y un plateau de resistividad, este último característico de la metastabilidad alcanzada por el sistema a la temperatura de envejecimiento. La magnitud de la anomalía decrece para temperaturas de envejecimiento más elevadas. A altas temperaturas ( $T > 200^{\circ}\text{C}$ ) se evidencia la incubación de fases caracterizada por la variación casi nula de la resistividad.

3. El efecto de la concentración en el estudio isotérmico de resistividad es aumentar el valor de resistividad en la medida que la concentración de Zn es mayor.

4. La energía de activación aparente promedio asociada al proceso de precipitación de zonas Guinier-Preston calculada de manera isocnversional es de 12 Kcal/mol.

5. Las medidas no-isotérmicas de DSC reflejan una variación del flujo de calor, con localizados cambios asociados con las transformaciones micro-estructurales, que podemos asociar con la secuencia de precipitación desde la solución sólida hasta la fase  $\beta$ , la cual es estable a altas temperaturas. El análisis térmico diferencial nos permite determinar cuantitativamente algunos parámetros característicos de las transformacio-

nes de fases detectadas, por ejemplo la temperatura de transición desde la región monofase a la región  $\alpha + \text{liquido}$ .

6. La MET pone en evidencia la secuencia de precipitación, la cual se manifiesta por la presencia de precipitados para cortos tiempos de envejecimiento los cuales crecen en número y se deforman para largos tiempos de envejecimiento.

### **Agradecimientos**

Los autores agradecen el soporte financiero del Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente.

### **Referencias Bibliográficas**

1. LASLAZ G., Thesis Grenoble-France 1978.
2. JUNKKA A., MIMAUULT J., DELAFOND J. **Acta Metall** Vol. 24, 779-87, 1976.
3. LUIGGI N., CHÁVEZ E. **Phys Rev B** Vol. 36, 9528-36, 1987.
4. LUIGGI N., **Solidification** Vol. 1, 91-100, 1998.
5. AN MEY S., METALLK D Z. Vol. 84, 451-55, 1993.
6. LUIGGI N., SIMON J.P., GUYOT P. **Acta Metall** Vol. 28, 1115-22, 1980.
7. LUIGGI N. **Met Mat Transc A** 34, 2679-82, 2003.
8. LUIGGI N. **Ciencia** Vol. 12, 1, 32-44, 2004.