

# Estructura y textura de la fase $\text{Al}_3\text{CaZn}$ en una chapa laminada de la aleación superplástica Al-5 % Ca-5 % Zn

M.T. Pérez-Prado<sup>(\*)</sup>, J. Ibáñez<sup>(\*)</sup>, M. Morris<sup>(\*\*)</sup>, M.C. Cristina<sup>(\*)</sup>, O.A. Ruano<sup>(\*)</sup>  
y G. González-Doncel<sup>(\*)</sup>

**Resumen** En este trabajo se ha determinado la estructura de la fase  $\text{Al}_3\text{CaZn}$ , presente en una chapa laminada de la aleación Al-5 % Ca-5 % Zn, mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX) y difracción de electrones (MET). Además, se ha estudiado su textura mediante figuras de polos y la función de distribución de orientaciones (FDO). La aleación Al-5 % Ca-5 % Zn objeto de este estudio consta de una matriz de aluminio de grano fino ( $d \approx 2-3 \mu\text{m}$ ) y un 20 % vol. de la fase  $\text{Al}_3\text{CaZn}$ . Esta segunda fase está presente en el material de partida en forma de partículas esféricas de 0,2 - 0,5  $\mu\text{m}$  de diámetro. La aleación presenta un comportamiento superplástico en un amplio intervalo tanto de velocidades de deformación como de temperaturas. Se ha encontrado que la fase  $\text{Al}_3\text{CaZn}$  posee una estructura tetragonal centrada, con parámetros de red  $a = b = 0,422 \text{ nm}$  y  $c = 1,131 \text{ nm}$ . Presenta, además, una textura de fibra  $\langle 001 \rangle$ , en la que los cristales se colocan preferentemente con el eje  $c$  perpendicular al plano de laminación. Esta textura se acentúa después de tratamientos térmicos severos.

Palabras clave: **Textura. Superplasticidad. Aluminio. Intermetálico. Cristalografía.**

## Structure and texture of the $\text{Al}_3\text{CaZn}$ phase in an Al-5 % Ca-5 % Zn superplastic sheet alloy

**Abstract** The structure of the intermetallic phase  $\text{Al}_3\text{CaZn}$  present in the superplastic sheet alloy Al-5 % Ca-5 % Zn has been determined by means of x-ray diffraction (XRD) and electron diffraction (TEM). Also, the texture of this phase has been studied by means of pole figures and the orientation distribution function (ODF). The Al-5 % Ca-5 % Zn alloy is formed by a fine grained aluminum matrix ( $d \approx 2-3 \mu\text{m}$ ) and 20 % vol. of  $\text{Al}_3\text{CaZn}$  in the form of round-shaped particles with 0.2-0.5  $\mu\text{m}$  diameter. This alloy undergoes superplastic behavior in a wide range of strain rates and temperatures. It has been found in this work that the structure of the second phase is body-centered tetragonal, with lattice parameters  $a = b = 0.422 \text{ nm}$  and  $c = 1.131 \text{ nm}$ . The texture of the alloy is formed by the fiber  $\langle 001 \rangle$ , i.e., the crystallites are oriented preferentially with the  $c$ -axis perpendicular to the rolling plane. The texture sharpens after severe annealings.

Keywords: **Texture. Superplasticity. Aluminium. Intermetallics. Crystallography.**

### 1. INTRODUCCIÓN

El análisis de texturas mediante difracción de rayos X (figuras de polos y la función de distribución de orientaciones, FDO) ha demostrado ser una herramienta muy poderosa para estudiar la microes-

tructura de los materiales cristalinos y su evolución con los procesos termomecánicos. En un principio, se estudiaron texturas de materiales de estructura cúbica (ccc y cc) (1). Ello permitió profundizar en los mecanismos microscópicos responsables de procesos, como, por ejemplo, la recristalización y la deformación a temperatura elevada (2 y 3). En la actualidad, existen también bastantes estudios de textura realizados en materiales de estructura hexagonal (4). Sin embargo, apenas existen trabajos en los cuales se haya aplicado esta técnica a materiales

(\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. de Gregorio del Amo, 8 28040-Madrid (España).

(\*\*) Institute of Structural Metallurgy, University of Neuchâtel. Av. Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel (Suiza).

de estructuras más complejas, como, por ejemplo, la tetragonal.

El objeto de este trabajo es determinar los parámetros de red del compuesto intermetálico  $\text{Al}_3\text{CaZn}$ , con estructura tetragonal, de la aleación superplástica Al-5 % Ca-5 % Zn y estudiar cómo evoluciona su textura con tratamientos térmicos. Puesto que la fracción de volumen de segunda fase es bastante elevada, aproximadamente un 20 %, es importante tener en cuenta su contribución para entender la respuesta mecánica del material.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La aleación Al-5 % Ca-5 % Zn es un material bifásico que consta de una matriz de aluminio de grano fino ( $2\text{-}3\ \mu\text{m}$ ) y un 20 % en vol. de segunda fase,  $\text{Al}_3\text{CaZn}$ . Como consecuencia del procesamiento termomecánico, descrito detalladamente en (5), la segunda fase se presenta en forma de partículas alargadas en la dirección de laminación. La aleación Al-5 % Ca-5 % Zn presenta un comportamiento superplástico en un amplio intervalo de temperaturas y velocidades de deformación ( $T \in (350\text{-}550\ \text{°C})$ ;  $\dot{\epsilon} \in (10^{-1}\text{-}10^{-5}\ \text{s}^{-1})$ ) (6 y 7). El alargamiento máximo en estos intervalos ha sido 800 %.

La microestructura se ha estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (imagen de electrones retrodispersados) y microscopía electrónica de transmisión (MET). La estructura de la segunda fase,  $\text{Al}_3\text{CaZn}$ , hasta el momento desconocida, se ha determinado mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX) y difracción de electrones (MET).

La textura de la segunda fase se midió mediante el método de reflexión de Schulz en el material de partida y en muestras recocidas a  $520\ \text{°C}$  durante 24 y 90 h. Para ello, se utilizó un difractómetro Siemens D5000, provisto de un anillo cerrado de Euler, y radiación  $K\alpha$  del cobre. La preparación de las muestras consistió en un desbaste con lijas cada vez más finas y en un pulido con diamante de  $1\ \mu\text{m}$ .

Las fracciones de volumen de material orientado, según las distintas componentes de la textura, se calcularon mediante un método numérico cuyos detalles se explican en (8).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la microestructura de partida de la aleación superplástica Al-5 % Ca-5 % Zn (Fig. 1a) y su evolución con tratamientos térmicos a  $520\ \text{°C}$  durante 24 h (Fig. 1b) y 90 h (Fig. 1c). En el material de partida (Fig. 1a), la matriz de aluminio posee un grano de tamaño pequeño, de aproximadamente  $1\text{-}2\ \mu\text{m}$ , que no pudo ser revelado

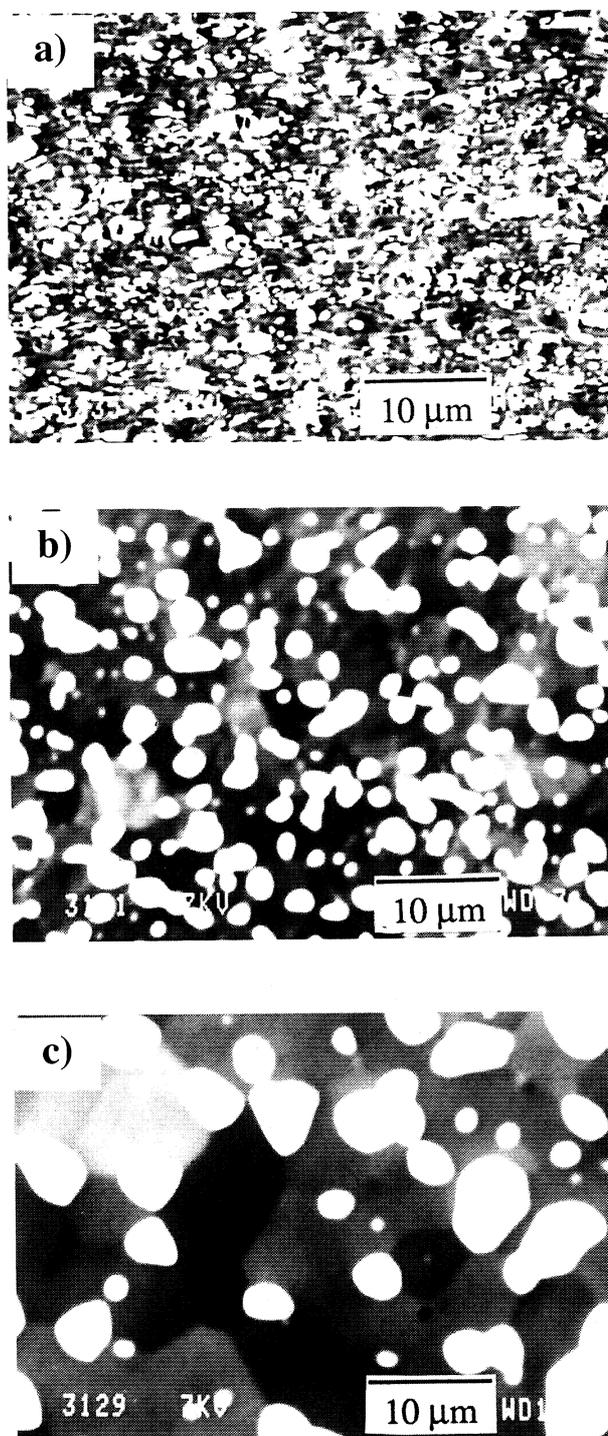


FIG. 1.— Imagen de electrones retrodispersados que muestra la microestructura de la aleación Al-5 % Ca-5 % Zn. a) en estado de recepción, b) recocida a  $520\ \text{°C}$  durante 24 h y c) recocida a  $520\ \text{°C}$  durante 90 h. La dirección de laminación coincide con la horizontal.

FIG. 1.— Electron backscattered image showing the microstructure of the Al-5 % Ca-5 % Zn alloy. a) as rolled, b) annealed at  $520\ \text{°C}$  for 24 h and c) annealed at  $520\ \text{°C}$  for 90 h. The rolling direction is the horizontal.

con claridad. Las partículas de segunda fase, cuyo diámetro medio es  $0,6 \mu m$ , son alargadas y están orientadas en la dirección de laminación. Después de un tratamiento térmico a  $520 \text{ }^\circ C$  durante 24 h, se aprecia claramente un aumento del tamaño de grano. Las partículas de segunda fase se esferoidizan y también aumentan de tamaño (el diámetro medio es aproximadamente  $0,9 \mu m$ ) fenómeno que recibe el nombre de maduración de Ostwald. Estos efectos se aprecian aún más claramente después de un tratamiento de 90 h (Fig. 1c). Las partículas de segunda fase alcanzan entonces un tamaño medio de aproximadamente  $3,4 \mu m$ .

Se ha encontrado que la estructura cristalina de la segunda fase  $Al_3CaZn$  es tetragonal centrada (tc) con parámetros de red  $a = b = 0,422 \text{ nm}$  y  $c = 1,131 \text{ nm}$ . En la figura 2, se muestran determinados pasos del proceso de determinación de los parámetros de red. La figura 2a es una micrografía de MET, en la que se muestra la distribución de partículas de

segunda fase. El diagrama de difracción de rayos X de una de estas partículas puede observarse en la figura 2b. En las figuras 2c y 2d se muestran los diagramas de difracción de electrones correspondientes a las zonas (001) y  $(\bar{3}31)$ , respectivamente. Se pudieron obtener dichos diagramas inclinando  $55^\circ$  a lo largo del vector de difracción común (110), que es necesario mantener excitado durante el proceso de inclinación. Esto es posible utilizando un portamuestras de doble inclinación.

Para calcular la textura de la segunda fase, se utilizaron los siguientes planos cristalinicos: (110), (112), (114), (105), (006) y (204). En la figura 3 se muestra la función de distribución de orientaciones correspondiente al material de partida. Se puede observar que las zonas de mayor intensidad se encuentran dentro de una banda situada en  $\Phi = 0^\circ$ . Se trata, aproximadamente, de una textura de fibra  $\langle 001 \rangle$ . Así, pues, las partículas de segunda fase se encuentran orientadas preferentemente de forma

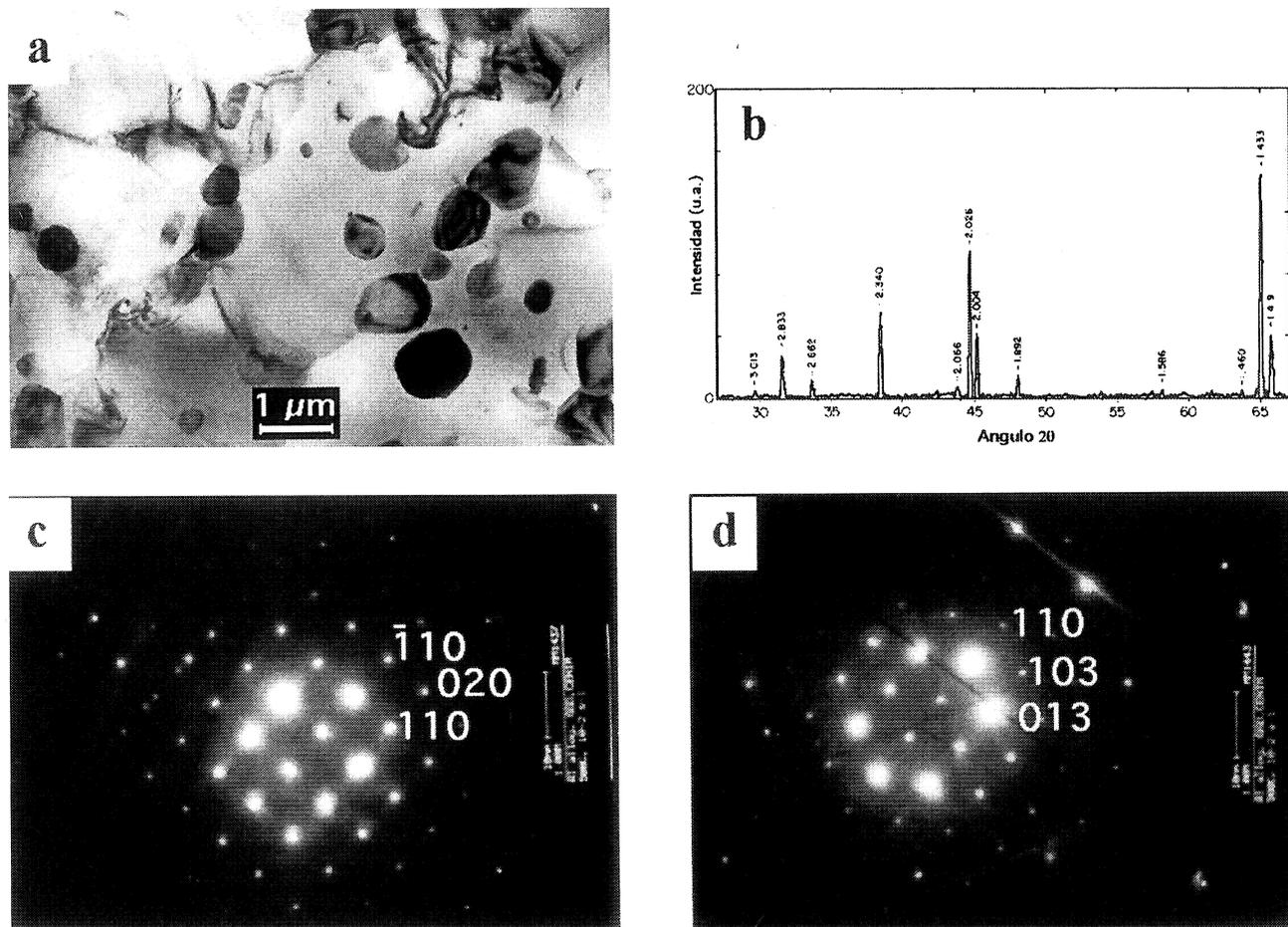


FIG. 2.— Determinación de la estructura cristalina de la segunda fase de la aleación Al-5 % Ca-5 % Zn. a) micrografía (MET); b) espectro de rayos X; c) y d) diagramas de difracción de electrones correspondientes a las zonas 100 y  $\bar{3}31$ .

FIG. 2.— Determination of the structure of the second phase of the Al-5 % Ca-5 % Zn alloy. a) TEM micrograph; b) x-ray spectrum; c) and d) electron diffraction diagrams corresponding to the 100 and  $\bar{3}31$  zones.



FIG. 3.— Cortes  $\varphi_1 = cte.$  de la FDO del material de partida.

FIG. 3.— Texture of the as-rolled material. ODF cuts  $\varphi_1 = const.$

que el eje  $c$  está alineado con la dirección normal de laminación. Un análisis detallado de la figura 3 permite afirmar que la intensidad de la textura no es uniforme en toda la fibra, y se observan ciertos máximos, poco pronunciados, para determinados valores de  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ . Es decir, no existe una simetría cilíndrica perfecta alrededor del eje  $z$ , sino que existen unas posiciones preferentes para los ejes  $x$  e  $y$ . La fracción de volumen de segunda fase orientada según la fibra  $\langle 001 \rangle$  es aproximadamente 28 %.

Después de tratamientos térmicos, la textura de fibra  $\langle 001 \rangle$  se acentúa. Esto se puede observar en la figura 4, en la cual se representan las FDOs correspondientes a la fase  $Al_3CaZn$  después de tratamientos térmicos a  $520^\circ C$  durante 24 h (Fig. 4a) y 90 h (Fig. 4b). Los contornos de intensidad tienden a alinearse con la dirección  $\Phi = 0^\circ$ , mientras que los máximos secundarios aislados de intensidad correspondientes a orientaciones con  $\Phi > 45^\circ$  tienden a desaparecer. La fracción de volumen de partículas intermetálicas de segunda fase, orientada según la fibra  $\langle 001 \rangle$  después del tratamiento de 90 h, es aproximadamente 37 %.

Mediante el proceso de maduración de Ostwald, átomos de unas partículas se difunden a través de la red y pasan a formar parte de otras partículas. De esta manera, las primeras disminuyen y llegan a desaparecer, mientras que las últimas se esferoidizan y crecen. Lifshitz, Slyozov y Wagner fueron los primeros en formular, hace tres décadas, una teoría, que hoy ya se considera clásica, acerca de este fenómeno (teoría LSW) (9 y 10). Estos autores pre-

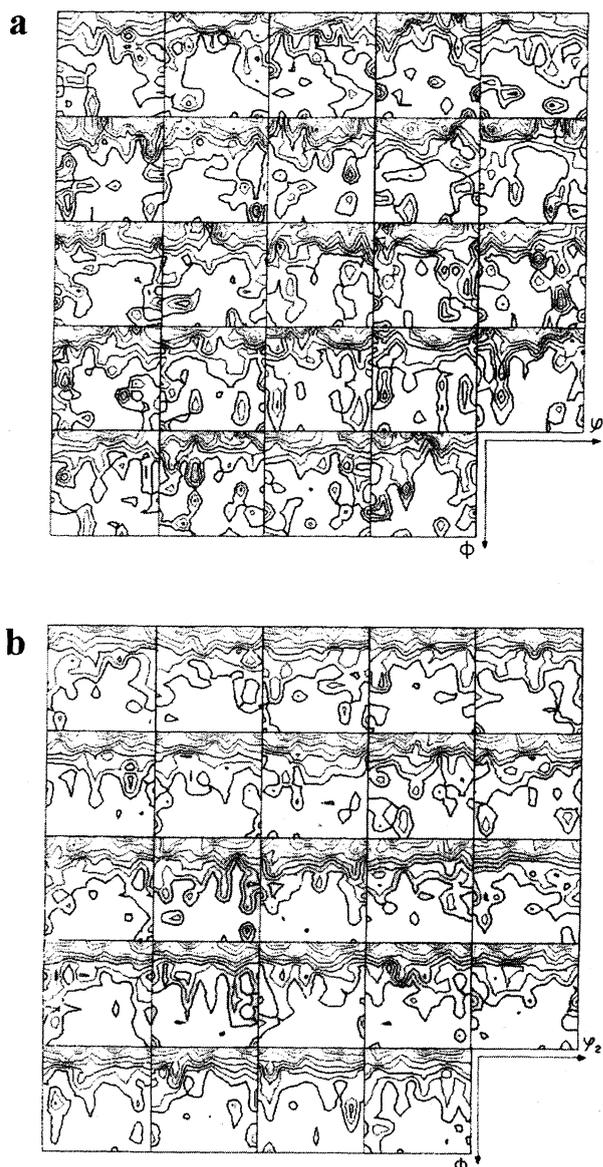


FIG. 4.— Cortes  $\varphi_1 = cte.$  de la FDO del material recocido a  $520^\circ C$  durante a) 24 h y b) 90 h.

FIG. 4.— Texture of Al-5 % Ca-5 % Zn annealed at  $520^\circ C$  for a) 24 h and b) 90 h ODF cuts ( $\varphi_1 = const.$ ).

dijeron que el cubo del radio medio de las partículas aumenta linealmente con la duración del tratamiento térmico. Los resultados de este primer estudio están plenamente aceptados en la literatura, pero no permiten predecir con exactitud los datos experimentales. Desde entonces, se han publicado numerosos estudios que intentan introducir correcciones a la teoría LSW incluyendo en los modelos factores cada vez más complejos, como, por ejemplo, la distribución de tamaños de partículas (11), la distribución espacial de las partículas (12) y el gradiente de concentración existente a su alrededor (13). Sin embargo, no existen estudios en los

cuales se haya tenido en cuenta la orientación de las partículas.

En este trabajo se ha podido comprobar que la maduración de Ostwald es un proceso selectivo. Así, tienen preferencia a crecer aquellas partículas orientadas de tal forma que su eje *c* es paralelo a la dirección normal de laminación. Las partículas con otras orientaciones tienden a desaparecer.

#### 4. CONCLUSIONES

La aleación Al-5 % Ca-5 % Zn es un material bifásico que consta de una matriz de aluminio de grano fino (2-3 μm) y un 20 % en vol. de segunda fase, Al<sub>3</sub>CaZn, que se presenta en forma de partículas alargadas en la dirección de laminación. En este trabajo, se ha estudiado la estructura cristalina de esta segunda fase, así como la evolución de su textura con tratamientos térmicos. Se han obtenido las siguientes conclusiones:

- La fase Al<sub>3</sub>CaZn posee una estructura tetragonal centrada, con parámetros de red  $a = b = 0,422$  nm y  $c = 1,131$  nm.
- La textura de la segunda fase Al<sub>3</sub>CaZn, presente en la aleación Al-5 % Ca-5 % Zn en estado de recepción, es una textura de fibra <001>. Los cristales se colocan preferentemente con el eje *z* perpendicular al plano de laminación.
- Cuando el material se somete a un tratamiento térmico, las partículas de segunda fase se esferoidizan y aumentan de tamaño (maduración de Ostwald). Simultáneamente, la textura de fibra <001> se acentúa. Estos efectos son más notables a medida que la severidad del tratamiento térmico aumenta.
- La maduración de Ostwald es un proceso selectivo. Preferentemente crecen partículas orientadas de tal forma que su eje *c* es paralelo a la dirección normal de laminación, mientras que partículas con otras orientaciones tienden a desaparecer.

#### Agradecimiento

Uno de los autores (MTP) desea agradecer a la (CICYT) una beca del plan F.P.I. La financiación de este trabajo tuvo lugar a través del proyecto de la CICYT MAT94-0888.

#### REFERENCIAS

- (1) BUNGE, H.J. *Texture Analysis in Materials Science*. Butterworths. Londres. 1986 : 24.
- (2) HUMPHREYS, F.J. y HATHERLY, M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Pergamon, Elsevier Science Ltd. Oxford (R.U.) 1995 : 327-359.
- (3) BRICKNELL, R.H. y EDINGTON, J.W. *Acta Metal.*, 27, 1979: 1303.
- (4) CHENEAU-SPÄTH, N. y DRIVER, J.H. *Proc. 10th Int. Conf. Textures Materials*. Clausthal (Alemania) 1993:639 - 644.
- (5) DUNST, D., DENDIEVEL, R. y MECKING, H. *Proc. 10th Int. Conf. Textures Materials*. Clausthal (Alemania) 1993 : 665-672.
- (6) MOORE, D.M. y MORRIS, L.R. *Mater. Sci. Eng.*, 43, 1980:85.
- (7) PÉREZ-PRADO, M.T., CRISTINA, M.C., TORRALBA, M., RUANO, O.A. y GONZÁLEZ-DONCEL, G. *Scr. Mater.*, 35 (12), 1996 : 1455-1460.
- (8) PÉREZ-PRADO, M.T., CRISTINA, M.C., RUANO, O.A. y GONZÁLEZ-DONCEL, G. *Mater. Sci. Eng. A*, 1997: En Prensa.
- (9) LIFSHITZ, I.M. y SLYOZOV, V.V. *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 1961: 35.
- (10) WAGNER, C. *Z. Elektrochemie*, 65, 1961: 581.
- (11) GRÄTZ, H. *Scr. Materialia*, 37 (1), 1997: 9-16.
- (12) CHE, D.Z. y HOYT, J.J. *Acta Metall. Mater.*, 43 (7), 1995: 2551-2561.
- (13) BRAILSFORD, A.D. y WYNBLATT, P. *Acta Metall.*, 27, 1979: 489.