

**MÁSTER UNIVERSITARIO EN  
INGENIERÍA DE MATERIALES AVANZADOS**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

***ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN  
MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN  
MULTICOMPONENTE  $Al_{58}Zn_{28}Mg_6Si_8$  DURANTE  
LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS***

**Estudiante** *Bilbao Zarraga, Yoana*  
**Director/Directora** *García Romero, Ane Miren*  
**Departamento** *Ingeniería Minera y Metalúrgica y  
Ciencia de los Materiales*  
**Curso académico** *2020/21*

*Bilbao, 9 de septiembre de 2021*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Ane Miren García y Teresa Guraya la oportunidad de llevar a cabo un trabajo fin de máster relacionado con materiales metálicos. Quiero incluir también en este agradecimiento a Juan José Trujillo, Iñaki Hurtado y Gurutze Arruebarrena, de Mondragon Unibertsitatea, pues es un placer colaborar con ellos. Sin olvidar a Aitor Larrañaga, de Sgiker, que ha estado dispuesto a compartir conmigo su tiempo y conocimiento en difracción de rayos X. Y por último, a mi familia, que siempre está ahí.



## RESUMEN

El concepto de aleación multicomponente o de alta entropía surge en 2004 con las publicaciones de los estudios llevados a cabo, desde las décadas anteriores, por B. Cantor en Reino Unido y J. W. Yeh en Taiwan. Los investigadores diseñaron aleaciones con al menos cinco elementos en proporciones equimolares, y allí donde cabía esperar estructuras complejas con numerosas fases intermetálicas, obtuvieron estructuras monofásicas. Se inicia así una nueva filosofía en el diseño de las aleaciones metálicas, que ha ido evolucionado para incluir aleaciones desde 3 elementos, donde no se cumple estrictamente la condición de equimolaridad y en las que se pueden hacer precipitar, intencionadamente, ciertas fases intermetálicas. El material analizado en este trabajo fin de máster, la aleación  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$ , se halla precisamente entre estos últimos.

La caracterización de dicha aleación es una parte de un proyecto financiado por el Gobierno Vasco (programa Elkartek) para el diseño y fabricación de aleaciones multicomponente a escala semi-industrial, en el que participan varios centros tecnológicos y universidades. Los ensayos preliminares realizados determinaron la necesidad de conocer y entender los cambios estructurales que tienen lugar en la aleación con la temperatura. Estos estudios son necesarios desde el punto de vista de sus propiedades, potenciales aplicaciones y procesos de transformación.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el análisis de los diagramas de difracción de rayos X a diferentes temperaturas de la aleación  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$  moldeada, partiendo de diferentes condiciones térmicas: en bruto de colada, enfriada lentamente desde 280 y 360°C y templada en agua desde 280, 310, 360 y 380°C hasta temperatura ambiente. Los difractogramas han sido indexados comparando con la base de datos PDF-4+ y el programa EVA 2 ha permitido observar la evolución de las fases con la temperatura. Finalmente, en los casos de mayor interés se ha llevado a cabo el ajuste de perfil (método Le Bail) y de estructura (método Rietveld) con el software FullProf. Los diagramas de difracción han sido comparados y complementados con ensayos preliminares de SEM, curvas de DSC y simulaciones de FactSage.

Los resultados muestran una aleación compleja, cuya microestructura es fuertemente dependiente del historial térmico. Así, las diferentes simulaciones realizadas con FactSage resultan sólo orientativas. Gracias a los ensayos de difracción se ha podido analizar la evolución de las fases con la temperatura y determinar varias de las transformaciones detectadas por calorimetría (DSC). Además, se han identificado dos fases más de las inicialmente previstas: una fase cúbica que aparece incluso a temperatura ambiente y se propone que se trata de una fase metaestable de aluminio rica en zinc, y el compuesto  $\text{SrZn}_{13}$ , que provendría del estroncio añadido a la aleación para modificar las fases de silicio y es estable únicamente en cierto rango de temperaturas.

En definitiva, el estudio de la evolución microestructural ha abierto la puerta al diseño de tratamientos térmicos para regular la procesabilidad y las propiedades físicas y químicas del material.

## LABURPENA

Osagai anitzeko edo goi-entropiako aleazioen kontzeptua 2004an sortu zen, B. Cantorrek Erresuma Batuan eta J. W. Yehek Taiwanen aurreko hamarkadetan hasitako azterketen argitalpenekin. Ikertzaileek gutxienez bost elementu proportzio ekimolarretan zeuzkaten aleazioak diseinatu zituzten, eta espero ziren metalarteko fase ugari egitura konplexuak topatu beharrean, egitura monofasikoak lortu zituzten. Hala, aleazio metalikoen diseinuaren filosofia berria hasten da eta garatu ahala, hasierako baldintza hoiak erlaxatuz joan dira, hiru elementutik gorako aleazioak, non ekimolaritate baldintza zorrozki betetzen ez den eta non metalarteko fase zehazki batzuk nahita prezipitatzaren ere kontuan hartuz. Master amaierako lan honetan aztertutako materiala,  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$  aleazioa, azken hauen artean dago.

Aleazio honen karakterizazioa Eusko Jaurlaritzak finantzaturako proiektu baten atal bat da (Elkartek programa). Proiektu horren helburua osagai anitzeko aleazioak diseinatu eta eskala erdi-industrialean fabrikatzea da eta hainbat zentro teknologikok eta unibertsitatek parte hartzen dute. Aurretiko saiakuntzek erakutsi zuten arabera, beharrezkoa zen tenperaturarekin aleazioan gertatzen diren egitura-aldaketak ezagutzeko eta ulertzeko. Azterketa hauek beharrezkoak dira propietateen, aplikazio potentzialen eta transformazio-prozesuen ikuspegitik.

Lan honetan, tenperatura desberdinetan egindako X izpien difrakzio-diagramak aztertu dira, aleazioa,  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$  galdatua, baldintza termiko desberdinetan prestatuta zegoela: galdatu berria, 280 eta 360°C-tik poliki-poliki hoztuta eta 280, 310, 360 eta 380°C-tik giro-tenperaturaraino uretan tenplatuta. Difraktogramak PDF-4+ datu-basearekin alderatuz indexatu dira, eta EVA 2 programarekin faseek tenperaturarekin izan duten bilakaera ikusteko aukera izan dugu. Azkenik, interes handieneko kasuetan, profilararen eta egituraren doikuntzak burutu dira Le Bail eta Rietveld metodoekin, hurrenez hurren. Difrakzio-diagrametatik lortutako emaitzak aurretik egindako EME saiakuntza, kalorimetria kurba eta FactSagekin egindako simulazioekin alderatu eta osatu dira.

Emaitzen arabera aleazio konplexua dugu eta haren mikroegiturak historia termikoarekiko daukan mendekotasuna handia da. Hala, FactSagekin egindako simulazioak gutxi gorabeherakoak baino ez dira. Difrakzio-saiakuntzei esker, faseek tenperaturarekin duten bilakaera aztertu ahal izan da, eta kalorimetria (DSC) bidez atzemandako transformazioetako batzuk zehaztu. Gainera, hasieran aurreikusitako baino bi fase gehiago identifikatu dira: fase kubikoa, giro-tenperaturan ere agertzen dena eta zink-ez aberatsa den aluminiozko fase metaegonkor bat izatea proposatzen dena, eta  $\text{SrZn}_{13}$  konposatua, silizio faseak aldatzeko aleazioari erantsitako estrontziotik datorrena eta tenperatura-tarte jakin batzuetan bakarrik egonkorra dena.

Laburbilduz, mikroegituraren bilakaeraren azterketak tratamendu termikoak diseinatzeko aukera eman du, materialaren prozesagarritasuna eta propietate fisiko eta kimikoak egokitu ahal izateko.

## ABSTRACT

The multicomponent or high entropy alloy concept emerged in 2004 with the publication of the studies carried out by B. Cantor in the United Kingdom and J. W. Yeh in Taiwan. Researchers designed alloys with at least five elements in equimolar proportions, and instead of the expected complex structures with numerous intermetallic phases, they obtained monophasic structures. A new philosophy began then in the design of metallic alloys, which has evolved to include alloys with at least 3 elements, where the condition of equimolarity is not strictly met and in which certain intermetallic phases can be intentionally precipitated. The material analyzed in this master's thesis, the alloy  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$ , is precisely among the latter.

The characterization of said alloy is part of a project financed by the Basque Government (Elkartek program) for the design and manufacture of multicomponent alloys on a semi-industrial scale, in which several research institutes and universities collaborate. The preliminary tests carried out determined the need to know and understand the structural changes that take place in the alloy with temperature. These studies are necessary from the point of view of their properties, potential applications and transformation processes.

In the present work, the analysis of the X-ray diffraction patterns at different temperatures of the cast  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$  alloy was carried out. Samples had been prepared in different thermal conditions: as cast, slowly cooled from 280 and 360°C and water quenched from 280, 310, 360 and 380°C down to room temperature. Diffractograms have been indexed with the PDF-4+ database and the EVA 2 program allowed us to observe the evolution of the phases with temperature. Finally, in the most interesting cases, the profile (Le Bail method) and structure (Rietveld method) were adjusted with the FullProf software. The results from the diffraction patterns were compared and complemented with preliminary SEM analysis, DSC curves and FactSage simulations.

The results show a complex alloy, whose microstructure is strongly dependent on the thermal history. Thus, the different simulations carried out with FactSage are only indicative. Thanks to diffraction tests, it was possible to analyze the evolution of the phases with temperature and determine several of the transformations detected by calorimetry (DSC). In addition, two initially unforeseen phases were identified: a cubic phase that appears even at room temperature and it is believed to be a metastable aluminum phase rich in zinc, and the compound  $\text{SrZn}_{13}$ , which would come from the strontium added to the alloy to modify the silicon phases and is stable only in a certain temperature range.

In short, the study of microstructural evolution has opened the door to the design of heat treatments to suit the processability and the physical and chemical properties of the material.



# ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO .....	17
1.1	OBJETIVOS Y ALCANCE .....	18
1.2	RIESGOS Y BENEFICIOS .....	18
2	REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE .....	19
2.1	ALEACIONES MULTICOMPONENTE Y HEA .....	19
2.2	TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ALEACIONES DE ALUMINIO .....	24
2.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	28
3	FASES Y TAREAS.....	35
4	MATERIALES Y MÉTODOS .....	39
4.1	MATERIAL .....	39
4.2	MUESTRAS .....	42
4.3	CONDICIONES DE ENSAYO .....	44
4.4	TRATAMIENTO DE DATOS .....	45
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
5.1	ENSAYOS PREVIOS: MICROESTRUCTURA .....	51
5.2	IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES.....	54
5.3	EVOLUCIÓN DE LAS FASES CON LA TEMPERATURA .....	61
5.4	COMPARATIVA CON LOS RESULTADOS DE DSC Y FACTSAGE .....	65
5.5	DISEÑO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS .....	69
6	CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO .....	73
7	ANEXOS.....	75
7.1	ANEXO 1: Distancia interplanar .....	75
7.2	ANEXO 2: Sistemas cristalinos .....	76
7.3	ANEXO 3: Estructura cristalina de las fases indexadas .....	77
8	BIBLIOGRAFÍA .....	79



## Lista de figuras

<b>Figura 2.1.</b> Microestructura de la aleación de Cantor recristalizada, mostrando una estructura monofásica, sin fases intermetálicas. Se añaden también los espectros de EDX y XRD [8].	19
<b>Figura 2.2.</b> Ejemplo de las posibles diferencias entrópicas en los estados de alta y baja temperatura.	22
<b>Figura 2.3.</b> Localización de las aleaciones de alta entropía en el diagrama de Ashby de tenacidad a la fractura frente a límite elástico [8].	22
<b>Figura 2.4.</b> Resistencia máxima frente al porcentaje en peso de elementos que se disuelven en la matriz FCC del aluminio, para aleaciones de fundición en molde permanente convencionales y HEAs basadas en aluminio [17].	23
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de fases Al-Zn (%mol). Modificado de [3].	25
<b>Figura 2.6.</b> Secuencia de precipitación desde la solución sobresaturada para las aleaciones Al-Zn. Basada en [24]–[26].	26
<b>Figura 2.7.</b> Secuencia de precipitación desde la solución sólida sobresaturada en aleaciones Al-Zn-Mg, sin considerar la existencia de otros elementos de aleación que generen precipitados, como Cu. Basada en [18].	27
<b>Figura 2.8.</b> Secuencia de precipitación desde la solución sólida en aleaciones Al-Mg-Si. Basada en [18], [29], [30].	27
<b>Figura 2.9.</b> Disposición de los elementos principales en un equipo de difracción de rayos X, junto con una posible combinación de elementos ópticos.	29
<b>Figura 2.10.</b> Ejemplo de espectro de rayos X a diferentes potenciales aplicados. La anchura de las líneas características no está a escala.	29
<b>Figura 2.11.</b> Transiciones electrónicas en el átomo, del estado excitado al fundamental, produciendo los rayos X característicos. Basado en [31].	29
<b>Figura 2.12.</b> Ejemplo de un diagrama de difracción (ficticio).	31
<b>Figura 2.13.</b> Comparativa de los patrones de difracción dentro del sistema cúbico, en función de las distintas celdas. Basado en [31].	32
<b>Figura 2.14.</b> Izquierda, dos picos correspondientes a las longitudes de onda monocromáticas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ . Derecha, pico resultante como suma de los dos picos anteriores. [32].	33
<b>Figura 4.1.</b> Diseño de la probeta con escalones de 50 mm de ancho y 1, 2, 4 y 8 mm de espesor [3]. Se indica la zona de la que se han obtenido las muestras.	40
<b>Figura 4.2.</b> Secuencia de solidificación en equilibrio de la aleación bajo estudio, mostrando las fases previstas [3].	41
<b>Figura 4.3.</b> Secuencia de solidificación fuera del equilibrio (Scheil) de la aleación bajo estudio [3].	41
<b>Figura 4.4.</b> Curvas de DSC de la muestra as-cast en su segundo calentamiento y enfriamiento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A partir de [3].	43
<b>Figura 4.5.</b> A la izquierda, imagen del difractómetro Bruker D8 Advance empleado. A la derecha, detalle del portamuestras y una muestra durante un ensayo, a temperatura ambiente y a alta temperatura.	44
<b>Figura 4.6.</b> Ciclo térmico seguido por las muestras.	45
<b>Figura 4.7.</b> Etapas seguidas en el tratamiento de datos.	45

<b>Figura 4.8.</b> Composición tridimensional realizada por el programa EVA 2, que interpola entre las sucesivas curvas. ....	46
<b>Figura 4.9.</b> Imagen de la misma composición de la Figura 4.8 pero en dos dimensiones. ....	46
<b>Figura 4.10.</b> Imagen de la indexación con el programa HighScore Plus de una de las medidas de la muestra templada a 380°C.....	47
<b>Figura 4.11.</b> Comparación entre las funciones de Gauss y Lorentz.[32] .....	49
<b>Figura 4.12.</b> Ajuste de la FWHM en función de $2\theta$ observada experimentalmente en una muestra de $\text{LaB}_6$ . A partir de los datos de [32]. .....	49
<b>Figura 5.1.</b> Imagen SEM del material as-cast a 250x. Las fases claras son aquellas ricas en zinc. ....	52
<b>Figura 5.2.</b> Imagen SEM del material as-cast a 2500x. Se identifican las fases $\text{MgZn}_2$ (blanco), Si eutéctico (gris) y $\text{Mg}_2\text{Si}$ (negro) .....	52
<b>Figura 5.3.</b> Imágenes SEM del material as-cast. En detalle, matriz de aluminio con zinc precipitado (barra de escala de $3\mu\text{m}$ ) y espectro de EDS.....	52
<b>Figura 5.4.</b> Imágenes SEM del material homogenizado y envejecido. En detalle, matriz de aluminio con los precipitados de zinc claramente visibles (barra de escala de $1\mu\text{m}$ ).....	53
<b>Figura 5.5.</b> Imágenes SEM del material templado tras la solución a 380°C. No se distinguen precipitados de zinc, pero destaca la globulización de las fases intermetálicas. En el detalle, barra de escala de $1\mu\text{m}$ . .....	53
<b>Figura 5.6.</b> Muestra envejecida. Partículas de Zn en la intercara entre la fase $\text{MgZn}_2$ y la matriz. ....	53
<b>Figura 5.7.</b> Muestra envejecida. En el centro, en negro, cristales primarios de silicio. ....	53
<b>Figura 5.8.</b> Diagrama ternario Al-Mg-Zn, con 6% Si en peso constante a 30°C. En azul oscuro se indican el dominio y las fases previstas por composición. En azul claro, dominios más próximos. ....	54
<b>Figura 5.9.</b> Indexación de la muestra As Cast a 30°C enfriando (última medida del ciclo térmico) .....	55
<b>Figura 5.10.</b> Diagramas de difracción de las muestras As Cast, Eq280 y Eq360 a 30°C (medida inicial), mostrando los picos principales correspondientes a la fase de Zn y a las fases intermetálicas Mg-Zn. ....	56
<b>Figura 5.11.</b> Ajuste de perfil de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial) con las fases Al, Si, Zn, $\text{MgZn}_2$ , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$ y Pt (del portamuestras). ....	57
<b>Figura 5.12.</b> Detalle de la indexación con el programa HighScore Plus de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial) .....	57
<b>Figura 5.13.</b> Ajuste Rietveld de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial), partiendo de los datos del ajuste de perfil de la <b>Figura 5.11</b> . ....	58
<b>Figura 5.14.</b> Ajuste Rietveld de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial) asumiendo la existencia de una fase extra, identificada como $\text{Al}^*$ .....	58
<b>Figura 5.15.</b> Imagen de la composición de la muestra Eq380 con el programa EVA2 .....	59
<b>Figura 5.16.</b> Líneas de difracción de la fase $\text{SrZn}_{13}$ (PDF: 04-013-4885) en la muestra Q380 a 260°C. ....	60
<b>Figura 5.17.</b> Ajuste de perfil de la muestra Q380 a 260°C con las fases: Al, Si, Zn, $\text{MgZn}_2$ , $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ , $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Pt, $\text{SrZn}_{13}$ y $\text{Al}^*$ .....	60

<b>Figura 5.18.</b> Imagen de SEM (barra de escala de 10 $\mu$ m) y resultado del análisis EDS en la muestra envejecida, perteneciente a la etapa de ensayos preliminares. Destaca una fase más clara, con mayor contenido en zinc, sobre una partícula de MgZn <sub>2</sub> , que podría corresponder con SrZn <sub>13</sub> .....	61
<b>Figura 5.19.</b> Sección de los diagramas de difracción a diferentes temperaturas para la muestra As Cast. ....	62
<b>Figura 5.20.</b> Sección de los diagramas de difracción a diferentes temperaturas para la muestra Eq280. ....	63
<b>Figura 5.21.</b> Diagramas a 30°C (medidas iniciales) de las muestras templadas .....	65
<b>Figura 5.22.</b> Curvas de DSC de las muestras templadas y de la muestra As cast (misma curva que la de la <b>Figura 4.4</b> ) .....	66
<b>Figura 5.23.</b> Diagrama de fases de la aleación a 280°C previsto por FactSage.....	66
<b>Figura 5.24.</b> Curvas de DSC de las muestras As Cast y Q280 durante el enfriamiento. ....	67
<b>Figura 5.25.</b> Diagrama de fases de la aleación a 360°C según la simulación de FactSage .....	67
<b>Figura 5.26.</b> Ajuste Rietveld de la muestra Q380 a 30°C (medida inicial). Se observa la necesidad de una fase más que justifique la intensidad observada. ....	68
<b>Figura 5.27.</b> Indexación de la muestra Q280 a 360°C. Las intensidades de los picos de Al y Pt no se pueden justificar únicamente con dichas fases. ....	68
<b>Figura 5.28.</b> Diagramas que muestran el estado inicial a 360°C y el efecto que producen el temple y el enfriamiento lento desde esa temperatura hasta temperatura ambiente. ....	70
<b>Figura 5.29.</b> Diagramas que muestran el estado inicial a 260°C y el efecto que producen el temple y el enfriamiento lento desde 280°C hasta temperatura ambiente .....	70
<b>Figura 7.1.</b> Las 14 celdas de Bravais [31].....	76

## Lista de tablas

<b>Tabla 2.1.</b> Relación de sistemas revisados y rangos composicionales de las aleaciones comerciales dentro de cada uno. ....	25
<b>Tabla 2.2.</b> Rangos de temperaturas empleadas en cada una de las series y para las distintas condiciones térmicas. ....	27
<b>Tabla 2.3.</b> Principales parámetros que afectan al aspecto de los diagramas de difracción. ....	32
<b>Tabla 2.4.</b> Reglas de selección para la ausencia de reflexiones [33]. ....	32
<b>Tabla 3.1.</b> Cronograma del trabajo fin de máster. ....	37
<b>Tabla 4.1.</b> Algunas propiedades de los elementos añadidos en la aleación. Datos obtenidos de [24], [25], [35]–[37]. ....	39
<b>Tabla 4.2.</b> Composición química de la aleación, analizada por ICP [3]. La incertidumbre expandida es para un intervalo de confianza del 95%. ....	40
<b>Tabla 4.3.</b> Condiciones de enfriamiento en las muestras no templadas. No se realiza mantenimiento a la temperatura indicada. ....	42
<b>Tabla 4.4.</b> Tratamiento aplicado a las muestras previo al temple. Para los temples a 360 y 380°C el tratamiento de solución es de dos etapas, con el fin de evitar la posible fusión parcial de alguna de las fases. ....	42
<b>Tabla 4.5.</b> Reacciones en la secuencia de calentamiento. A partir de [3]. ....	43
<b>Tabla 5.1.</b> Transformaciones halladas en el sistema Mg-Sr-Zn donde intervienen fases indexadas en la aleación bajo estudio ....	64
<b>Tabla 5.2.</b> Temperaturas experimentales de las transformaciones y su comparativa con aquellas halladas en la bibliografía ....	68
<b>Tabla 5.3.</b> Fases previstas en los diagramas ternarios de FactSage (en negro) comparadas con aquellas observadas en las muestras (en azul). ....	69
<b>Tabla 7.1.</b> Clasificación y características de los sistemas cristalinos ....	76
<b>Tabla 7.2.</b> Estructuras cristalinas de las fases Al, Zn y Si. ....	77
<b>Tabla 7.3.</b> Estructuras cristalinas de las fases intermetálicas halladas en la aleación ....	78

## Lista de acrónimos

<b>BCC</b>	Body Centered Cubic	Cúbico centrado en el cuerpo
<b>CALPHAD</b>	Calculation of Phase Diagrams	Cálculo de diagramas de fase
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry	Calorimetría diferencial de barrido
<b>EDS</b>	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
<b>FCC</b>	Face Centered Cubic	Cúbico centrado en las caras
<b>FWHM</b>	Full Width at Half Maximum	Anchura a media altura
<b>GPZ</b>	Guinier-Preston Zone	Zona de Guinier-Preston
<b>HCP</b>	Hexagonal Close Packed	Empaquetamiento hexagonal compacto
<b>HEA</b>	High Entropy Alloy	Aleación de alta entropía
<b>HEAI</b>	High Entropy Aluminum Alloy	Aleación de alta entropía basada en aluminio
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data	Centro internacional para datos de difracción
<b>ICP</b>	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente
<b>LEA</b>	Low Entropy Alloy	Aleación de baja entropía
<b>LWHEA</b>	Light Weight High Entropy Alloy	Aleación de alta entropía ligera
<b>MEA</b>	Medium Entropy Alloy	Aleación de media entropía
<b>PSD</b>	Position Sensitive Detector	Detector sensible a la posición
<b>RTMS</b>	Real-Time Multiple Strip Detector	Detector multibanda en tiempo real
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscopy	Microscopía electrónica de barrido
<b>XRD</b>	X-Ray Diffraction	Difracción de rayos X

## Nota

En el trabajo las aleaciones serán referidas en % atómico o % en peso en función del contexto. % atómico se emplea, sobre todo, a la hora del diseño de aleaciones multicomponente. Sin embargo, en la fabricación de las mismas o en su comparativa respecto a aleaciones comerciales, lo habitual es referirse a ellas por su % en peso. Para distinguir fácilmente entre ambas y evitar confusiones, se tomará la siguiente notación:

- Cuando vayamos a referirnos a una aleación en % atómico, las proporciones de los elementos vendrán indicadas en subíndices. Ejemplo:  $Al_hZn_nMg_mSi_s$ .
- Cuando se haga referencia a su % en peso, por el contrario, la aleación se referirá como:  $Al_pZn_qMg_rSi_s$



# 1 INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO

Tradicionalmente las aleaciones metálicas se han desarrollado tomando uno o dos elementos principales y aleándolos con elementos minoritarios que les aportan ciertas características específicas (mejora del comportamiento mecánico, de la resistencia a la corrosión, etc.). El concepto de aleaciones *multicomponente* o *de alta entropía* se basa, en cambio, en el diseño de aleaciones en las que no hay un elemento claramente mayoritario, sino importantes proporciones de varios. Es decir, se toman las partes centrales de los diagramas de fases, que, para algunas combinaciones de elementos, ni siquiera han sido exploradas aún. Tal estrategia abre un mundo de posibilidades y no sólo en el ámbito de las aleaciones metálicas másicas, pues ya se habla de *materiales de alta entropía* donde se incluyen películas delgadas [1] y cerámicos [2].

Este trabajo fin de máster se desarrolla en el marco de un proyecto financiado por el Gobierno Vasco (programa Elkartek) para el diseño y fabricación de aleaciones multicomponente con fines estructurales a escala semi-industrial. En el paquete de trabajo para aleaciones ligeras participan los centros tecnológicos Ceit y Tecnalia y Universidad del País Vasco (UPV/EHU) y Mondragon Unibertsitatea. El consorcio tiene experiencia previa, con otros dos proyectos Elkartek aprobados en 2017 y 2018 y una tesis defendida en 2021. En el proyecto actual una de las aleaciones diseñadas ha sido  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$ , como parte de la tesis *Diseño y Fabricación de Aleaciones Multicomponente Ligeras*, de J. J. Trujillo de Mondragon Unibertsitatea, aún en curso [3]. Su objetivo es, además del diseño empleando la metodología CALPHAD, su caracterización y fabricación por fundición y conformado en caliente.

Dentro de este ámbito de colaboración, UPV/EHU ofrece sus capacidades en ensayos que requieren equipos y formación técnica específica. Así, las muestras iniciales, que habían sido sometidas a un tratamiento térmico de solubilización y precipitación, fueron inspeccionadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y analizadas por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS). A la vista de los resultados, se determinó el interés en conocer y entender los cambios estructurales que tienen lugar en la aleación  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$  durante los tratamientos térmicos. Para ello se han llevado a cabo ensayos de difracción de rayos X de muestra policristalina. Las muestras, que provienen de un fundido, han sido sometidas a seis tratamientos diferentes y además, los ensayos de difracción se han realizado a temperatura ambiente y a varias temperaturas hasta 360°C.

El tratamiento e interpretación de los espectros de difracción puede alcanzar diferentes niveles, conllevando, en el más alto de ellos, profundos conocimientos científicos, tanto de la técnica como de física y cristalografía. En el trabajo se ha buscado lograr un acercamiento a dicho tratamiento de datos que no se ha quedado en la indexación de los máximos observados, sino que ha ido más allá, a los métodos de ajuste de los modelos de los difractogramas, pero sin entrar en las múltiples casuísticas posibles (existencia de tensiones residuales, orientaciones preferentes de las fases, etc). Hay que tener en cuenta que las muestras están lejos de ser perfectas, pues provienen de una pieza moldeada en la que habrá toda clase de defectos a nivel cristalino. En resumen, se ha buscado un equilibrio entre las posibilidades que ofrece la técnica y el alcance del trabajo fin de máster.

Los resultados han sido complementados con las imágenes de SEM obtenidas previamente y con las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y simulaciones de FactSage realizadas por Mondragon Unibertsitatea.

## 1.1 OBJETIVOS Y ALCANCE

Desde el punto de vista científico-técnico y metodológico, los objetivos perseguidos son:

- Aportación de conocimiento complementario respecto al ya adquirido en ensayos previos de SEM y DSC, de forma que se pueda interpretar con mayores garantías la evolución microestructural de la aleación  $Al_{58}Zn_{28}Mg_6Si_8$  con la temperatura.
- Evaluación de la validez de las simulaciones termodinámicas de FactSage, software empleado como herramienta de diseño de aleaciones multicomponente ligeras.
- Adecuación de las metodologías de análisis e interpretación de los diagramas de difracción al caso de muestras fundidas con múltiples fases presentes y con diagramas obtenidos a temperatura ambiente y superiores.

El trabajo conlleva el análisis de los resultados de difracción de siete muestras de la aleación  $Al_{58}Zn_{28}Mg_6Si_8$  preparadas en diferentes condiciones térmicas: en bruto de colada, enfriada lentamente desde 280 y 360°C y templada en agua desde 280, 310, 360 y 380°C hasta temperatura ambiente. Dicho análisis es complementado con imágenes de SEM, curvas de DSC y simulaciones de FactSage. Tal y como se ha comentado previamente, a la hora de analizar los diagramas se ha buscado un equilibrio entre las posibilidades que ofrece la técnica y el tiempo y esfuerzos requeridos para completar el trabajo fin de máster

## 1.2 RIESGOS Y BENEFICIOS

En el trabajo fin de máster se busca analizar e interpretar la microestructura de una aleación de nuevo diseño a diferentes temperaturas. Con tal objetivo se ha seleccionado la termodifracción de rayos X como técnica principal. Esta técnica permite detectar las fases presentes, pero además, ofrece la posibilidad de estimar la proporción de cada una de las ellas. No obstante, existe el riesgo de que, debido a la naturaleza de la propia muestra (se trata de una aleación con muchas fases y las muestras provienen de un fundido con numerosos defectos a nivel cristalográfico), no se pueda llevar a cabo dicho análisis cuantitativo. Por la misma razón cabe la posibilidad de que alguna de las fases se quede sin indexar. Con todo, existe el riesgo de que los análisis cualitativos no sean suficientes para lograr la interpretación deseada.

Finalmente la estimación cuantitativa no ha podido llevarse a cabo, pero el estudio cualitativo ha sido suficiente para comprender en gran medida la evolución microestructural.

Los beneficios que conlleva el trabajo suponen:

- La comprensión de los cambios estructurales que se producen en la aleación con la temperatura, ayudando en la toma de decisiones posterior relativa a sus potenciales aplicaciones o posibles procesos de transformación.
- La confirmación de los ensayos de difracción de rayos X como herramienta para el diseño de tratamientos térmicos de aleaciones metálicas.

## 2 REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

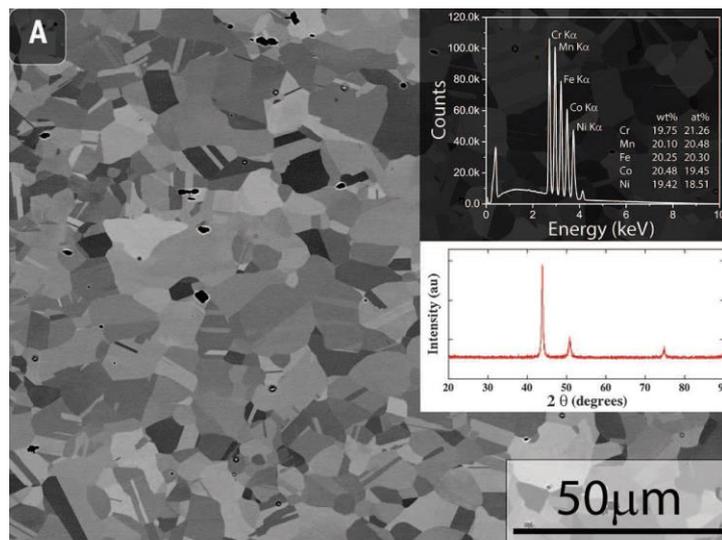
### 2.1 ALEACIONES MULTICOMPONENTE Y HEA

Los conceptos de *aleación multicomponente* y HEA (High Entropy Alloy – Aleaciones de alta entropía) surgen en 2004 con la publicación simultánea y de manera independiente de las investigaciones iniciadas, en las décadas anteriores, por B. Cantor en Reino Unido [4] y J. W. Yeh en Taiwan [5] y supone una nueva filosofía en el diseño de las aleaciones metálicas. Tradicionalmente, la aleación dispone de un componente mayoritario con un requisito principal (sea, por ejemplo, hierro, por su conformabilidad) y de pequeñas adiciones de elementos aleantes con propiedades específicas (cromo, para la resistencia a la corrosión o níquel, para prevenir la fragilidad). Esta estrategia ha llevado a un amplio conocimiento teórico y experimental de las aleaciones actualmente empleadas. Las HEA, por el contrario, son aleaciones de solución sólida monofásicas que disponen de varios elementos en las mismas o casi las mismas proporciones [6]. Cantor estudió la aleación  $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$  (%at.), conocida como *aleación Cantor*, y Yeh la combinación  $\text{CrFeCoNiCu}$  con cantidades variables de aluminio.

Yeh y su equipo plantean la hipótesis de que la razón por la que se observa la estabilización de las soluciones sólidas y la ausencia de fases intermetálicas en estas aleaciones (ver microestructura en la **Figura 2.1**) se halla en la alta entropía configuracional generada por los múltiples elementos presentes [5]. De ahí el término HEA.

Para entender mejor el concepto de alta entropía, tomemos una solución binaria donde se van a mezclar homogéneamente  $X_A$  moles de átomos A y  $X_B$  moles de átomos B, tal que la suma total de la mezcla sea de 1 mol. Tras la mezcla, la energía libre final  $G_2$  del sistema podrá expresarse como la suma de la energía libre molar inicial  $G_1$  más el cambio en la energía libre de Gibbs debido a la mezcla ( $\Delta G_{mix}$ ) [7]:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix} \quad (2.1)$$



**Figura 2.1.** Microestructura de la aleación de Cantor recrystalizada, mostrando una estructura monofásica, sin fases intermetálicas. Se añaden también los espectros de EDX y XRD [8].

Partiendo de la expresión anterior y teniendo en cuenta las relaciones termodinámicas entre G, H y S podemos llegar a:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.2)$$

donde  $\Delta S_{mix}$  representa la diferencia de entropía entre los estados mezclados y sin mezclar y  $\Delta H_{mix}$  es el calor absorbido/emitado durante la mezcla. Si se obvia el efecto producido por la energía de deformación debida a la diferencia de tamaño entre los átomos implicados, tenemos que [9]:

- $\Delta H_{mix} < 0$  es la fuerza impulsora para la formación de compuestos.
- $\Delta H_{mix} > 0$  es la fuerza impulsora para la formación de un estado segregado.
- $\Delta S_{mix}$  es la fuerza impulsora para generar una solución sólida homogénea.

Así, un valor de  $\Delta S_{mix}$  lo suficientemente grande como para competir con  $\Delta H_{mix}$  aumentará la probabilidad de formar una solución sólida de estructura HCP, FCC y/o BCC en lugar de fases ordenadas [9]. Nos centraremos, por tanto, en  $\Delta S_{mix}$ .

Aunque a la entropía de la mezcla contribuyen la entropía configuracional, la vibracional o térmica, la dipolar magnética y la de aleatoriedad electrónica, la contribución dominante es la de la entropía configuracional [9], de modo que podemos simplificar como:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{conf}$$

La entropía viene dada también por la ecuación de Boltzmann de la física estadística:

$$S = k \ln w \quad (2.3)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $w$  es una medida de la aleatoriedad, que en el caso de la entropía configuracional, define el número de maneras en que pueden ordenarse los átomos. Siguiendo el planteamiento y las hipótesis de la literatura [7], se llega a la expresión:

$$\Delta S_{conf} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.4)$$

donde  $R$  es la constante de los gases ( $R = 8,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ). Generalizando para una solución sólida con  $n$  componentes tal que el componente  $i$  tiene fracción molar  $X_i$  [9]:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (2.5)$$

Si buscamos maximizar la entropía configuracional, partiendo de la ecuación (2.4) para el caso de la aleación binaria:

$$\frac{\partial}{\partial X_A} (\Delta S_{conf}) = 0; X_B = 1 - X_A \rightarrow X_A = 0,5; X_B = 0,5$$

Por tanto, la entropía configuracional es máxima en el caso equimolar, cuando  $X_i = 1/n$ . Generalizando para  $n$  componentes:

$$\Delta S_{conf} = -R n \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (2.6)$$

Así, a mayor número de componentes, mayor es la entropía configuracional. Pero ¿qué valor se considera mínimo para competir con la entalpía de mezcla y aumentar la probabilidad de lograr una solución sólida? Yeh considera que dicho valor se halla en  $1,5 R$ , que, en el caso equimolar, implica la

presencia de al menos 5 elementos en la aleación [10] (para profundizar en las razones para tomar ese valor, se sugiere acudir a sus artículos). Surgen de aquí diferentes definiciones de HEA [9]:

- Aquellas con un mínimo de 5 elementos principales con concentraciones entre 5 y 35%.
- Aquellas que cumplen que  $\Delta S_{conf} \geq 1,5R$ .

Ambas definiciones se superponen en la mayoría de los casos, aunque aquellas composiciones en las que eso no ocurre siguen considerándose HEA. Del término HEA han surgido los de MEA (Medium Entropy Alloy) y LEA (Low Entropy Alloy), basadas en la entropía configuracional [9]:

$$1,0R \leq \Delta S_{conf} \leq 1,5R \text{ (MEA)} \quad (2.7)$$

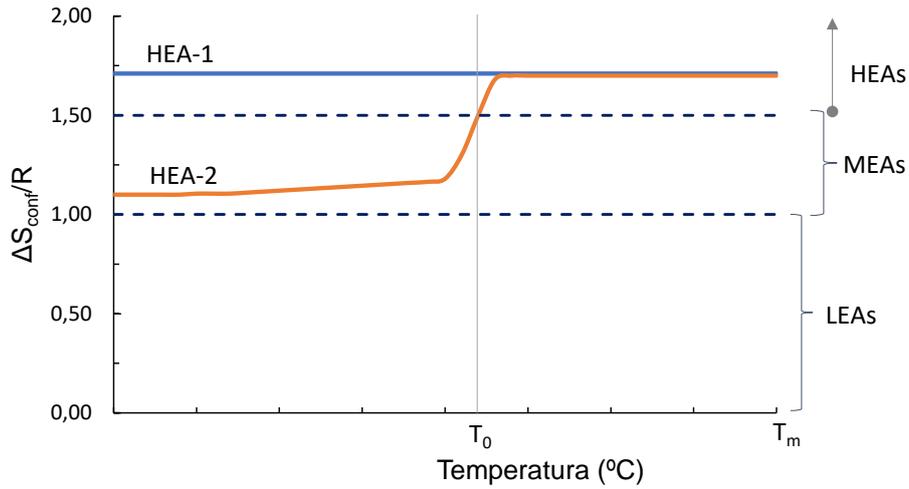
$$\Delta S_{conf} \leq 1,0R \text{ (LEA)} \quad (2.8)$$

No obstante, hay que tener en cuenta que puede haber aleaciones que muestren comportamiento HEA y MEA en función de la temperatura. Es decir, que presenten solución sólida a temperaturas próximas a la de fusión (son HEA) pero al enfriar generen un compuesto binario [11] (ver **Figura 2.2**). Miracle *et al.* recomiendan tener en cuenta el parámetro  $\Delta S_{conf}$  a alta temperatura, pues en caso contrario se estaría obviando información útil respecto a la competición entre entalpía y entropía. Es sabido que a medida que la temperatura disminuye, el término  $\Delta S_{conf}$  se vuelve menos negativo y aumenta la probabilidad de que fases con entalpías de formación lo suficientemente negativas superen el término entrópico.

Cabe mencionar que el término HEA se ha extendido ampliamente, pero a la vez ha sido muy criticado. Hay problemas asociados a la distinción entre entropía configuracional y no configuracional o a los efectos entrópicos derivados de cambiar el número de elementos o fases, entre otros. Una alternativa es la de *aleaciones multicomponente*, propuesta por Cantor, que, a pesar de todo, también tiene sus detractores. En el presente trabajo emplearemos preferentemente este último término, que incluye [6]:

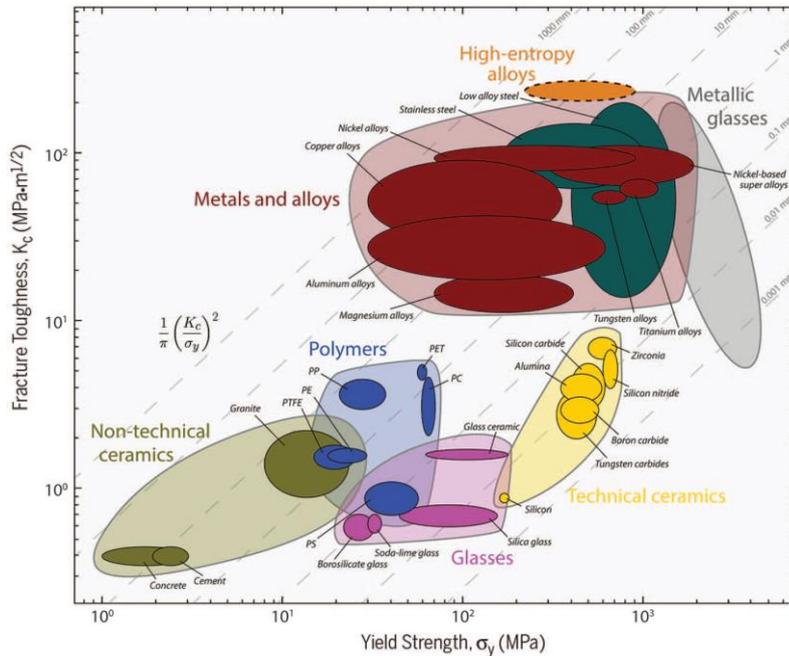
- Aquellos materiales con una gran cantidad de componentes principales formando una estructura monofásica, con altos niveles de entropía configuracional (HEA).
- Materiales con menos componentes principales que forman una estructura monofásica pero con menores niveles de entropía configuracional (equivalente a MEA).
- Aleaciones de alta entropía con estructuras de refuerzo con precipitados (se incluyen estructuras bifásicas FCC + BCC).
- Materiales que, lejos de ser monofásicos, contienen múltiples fases que consisten en una mezcla de estructuras eutécticas, peritéticas y/o polifásicas (aleaciones multifásicas).
- Materiales con un componente principal (puede también que dos o tres) y gran cantidad de adiciones en disolución.

De hecho, el término *aleaciones multicomponente* da cabida a los materiales investigados desde 2004 y que han evolucionado en todos los sentidos [6]: se han diseñado aleaciones que disponen desde 3 hasta 20 elementos, en proporciones equimolares o no y se han fabricado por diferentes métodos, para analizar finalmente sus propiedades, variables en función de las proporciones y las microestructuras obtenidas.



**Figura 2.2.** Ejemplo de las posibles diferencias entrópicas en los estados de alta y baja temperatura. HEA-1 es una solución sólida monofásica para todo el rango de temperaturas, mientras que HEA-2 forma un compuesto binario a la temperatura  $T_n$ . Basado en [11].

Como ejemplo de los avances realizados, Gludovatz *et al.* [8] llevaron a cabo ensayos de tenacidad a la fractura con la aleación CrMnFeCoNi equiatómica (considerada una HEA) mostrando mejores resultados que las aleaciones metálicas comerciales (**Figura 2.3**). Por otro lado, Tasan *et al.* concluyeron que los requisitos de equimolaridad complican la obtención de esta aleación y que con proporciones no equiatómicas bien controladas se pueden obtener propiedades mecánicas similares [12]. Desde el punto de vista de la fabricación, se ha logrado trefilar cables de CoCrNi (MEA) con buenas propiedades mecánicas [13]. Finalmente, destaca la aparición de las aleaciones multicomponente ligeras, que se describen en el siguiente apartado.



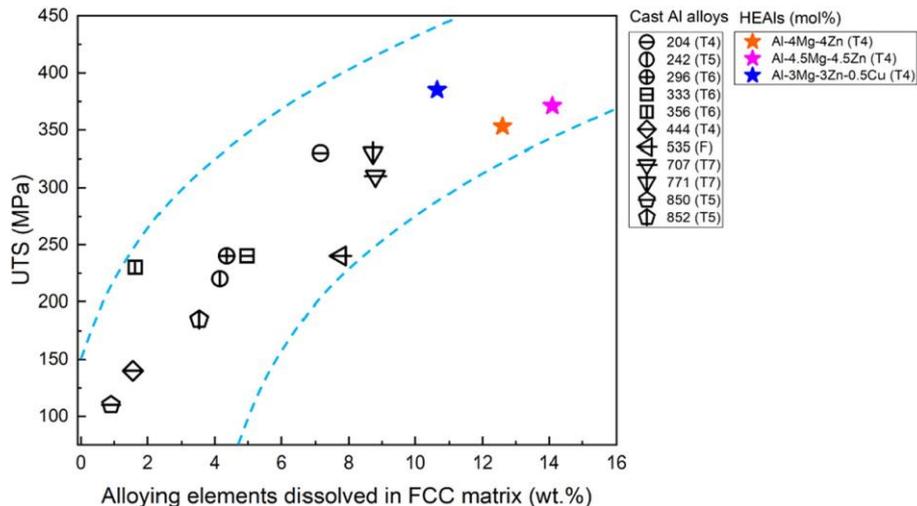
**Figura 2.3.** Localización de las aleaciones de alta entropía en el Diagrama de Ashby de tenacidad a la fractura frente a límite elástico [8].

### 2.1.1 ALEACIONES MULTICOMPONENTE LIGERAS

Los desarrollos iniciales en el campo de las aleaciones multicomponente se centraron principalmente en aleaciones tipo acero para aplicaciones industriales, basadas en Cr, Ni Fe, Co y Mn (aleación de Cantor) o Cu en lugar de Mn (aleación original de Yeh), en ocasiones añadiendo Zr, Ti y Al [14]. No obstante, las investigaciones se ampliaron hacia aleaciones más próximas al ámbito aeronáutico, con elementos más ligeros como Al, Zn o Mg y fueron denominadas LWHEA (Light Weight High Entropy Alloys).

Prueba de ello son los estudios de Tseng *et al.* de la aleación  $Al_{20}Be_{20}Fe_{10}Si_{15}Ti_{35}$ , con la que logran una solución sólida de  $Ti(Be, Al, Si, Fe)_2$  y dos fases intermetálicas minoritarias,  $Al_2(Ti, Fe)$  y  $Ti_5Si_3$ , que dan lugar a una aleación de alta dureza [15]. Yang y su equipo, por su parte, investigaron el sistema Al-Li-Mg-(Zn, Cu, Sn), obteniendo estructuras dominadas por compuestos intermetálicos salvo en dos casos, con ciertas proporciones concretas, donde predominaba la estructura FCC del aluminio [14]. Sanchez *et al.* destacan también la dificultad para formar soluciones sólidas en MEAs basadas en aluminio (65-70%at.) junto a elementos como Cu, Mg, Cr, Fe, Si, Ni, Zn o Zr, debido a la entalpía de mezcla negativa del aluminio con los metales de transición, que da lugar a fases intermetálicas [16].

Asadikiya *et al.* [17] consideran que la combinación del concepto de alta entropía con las aleaciones de aluminio convencionales puede ser la respuesta al reto de continuar mejorando las propiedades mecánicas de estas aleaciones, más allá de lo que se puede obtener por las técnicas tradicionales. Cabe esperar que la entropía en las HEAls (que es como denominan a las aleaciones de alta entropía basadas en aluminio) no sea tan alta como en el resto de HEAs, pero seguirá siendo una ventaja para la mejora de las propiedades. Su estrategia para obtener HEAls con matriz FCC se basa en disolver la cantidad máxima posible de cada elemento en la fase de aluminio, aumentando la entropía de la fase FCC. Como se puede ver en la **Figura 2.4**, el resultado es el incremento de la resistencia máxima.



**Figura 2.4.** Resistencia máxima frente al porcentaje en peso de elementos que se disuelven en la matriz FCC del aluminio, para aleaciones de fundición en molde permanente convencionales y HEAs basadas en aluminio. Entre paréntesis se indica la condición térmica en cada caso [17].

## 2.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE ALEACIONES DE ALUMINIO

El tratamiento térmico de las aleaciones de aluminio se sustenta en la variación de la solubilidad de los diferentes elementos de la aleación con la temperatura. Tratar térmicamente a altas temperaturas produce cambios en las fases de elementos solubles y su morfología, además de conseguir minimizar las microsegregaciones y las tensiones residuales provenientes de la solidificación. El tipo de tratamiento seleccionado para la aleación  $Al_{58}Zn_{28}Mg_6Si_8$  es el de solución y temple (T4), seguido o no de precipitación/envejecimiento (T6).

El tratamiento de solución se basa en la disolución de las fases solubles en la matriz. Para ello, se alcanzan temperaturas próximas a las de máxima solubilidad de dichas fases, sin llegar a la fusión incipiente del material (quemado). La temperatura afecta a las velocidades de difusión, que influirán en el grado de disolución como función del tiempo y de la temperatura. El tiempo vendrá también determinado por el proceso de transformación aplicado y la microestructura resultante: cuanto más fina, menor tiempo [18]. En cuanto a las fases insolubles, no son completamente inmunes al tratamiento y se pueden producir ciertos cambios, como su redondeo o agregación (Ostwald ripening).

La etapa de temple, por su parte, tiene el objetivo de retener el máximo nivel de disolución posible con las mínimas distorsiones en la pieza. La velocidad y el medio de temple son parámetros críticos para lograrlo. El resultado es una solución sobresaturada metaestable.

A menos que se tomen medidas para mantener la solución en estado sobresaturado, la propia microestructura evoluciona envejeciendo de manera natural. Es decir, el estado metaestable va dando lugar a la precipitación de las fases disueltas en forma de zonas de Guinier-Preston. Los cambios que se produzcan dependen de la aleación: algunas comienzan a envejecer a temperatura ambiente tras 48 horas del temple, mientras que otras tardan años [18]. Este proceso puede ser acelerado artificialmente, aumentando la temperatura de precipitación, proceso conocido como envejecimiento o precipitación artificial. Para que se produzca endurecimiento del material durante el envejecimiento, la selección de los parámetros de tiempo y temperatura se realiza con cuidado, optimizando el tamaño de los precipitados y su distribución. El proceso ha de producirse a una temperatura por debajo de la línea solvus de las zonas de Guinier-Preston [19].

Teniendo en cuenta que la aleación analizada pertenece al sistema Al-Zn-Mg-Si, se ha realizado una revisión de los tratamientos térmicos en aleaciones comerciales de los sistemas Al-Zn, Al-Mg-Zn y Al-Mg-Si. La composición química de dichas aleaciones dista en gran medida de la aleación bajo estudio en la mayoría de los casos (**Tabla 2.1**), pero da idea de los cambios que se pueden llegar a producir en el material.

### 2.2.1 Al-Zn y Zn-Al

El zinc es altamente soluble en el aluminio, ofreciendo una gran posibilidad de obtención de estructuras de solución sólida. No obstante, tal y como se aprecia en el diagrama de fases binario Al-Zn (**Figura 2.5**), a temperatura ambiente y en condiciones de equilibrio la estructura es bifásica aluminio FCC/zinc HCP. En realidad, las cinéticas de precipitación de las aleaciones Al-Zn son bastante más complejas. Si observamos el diagrama, una aleación con 48% de zinc en peso (28% atómico) presenta un rango de inmiscibilidad o *miscibility gap*, donde conviven dos estructuras FCC de aluminio, denominadas  $\alpha$  y  $\alpha'$ , que a 275°C contienen un 31,6% y un 77,7% de zinc en peso [20] (16,81% y 58,71% atómico), respectivamente.

Sistema	Ejemplos	Fases comunes	Rangos composicionales (%peso)					Ref.
			%Al	%Zn	%Mg	%Si	Otros	
Zn-Al	Zamak	Al, Zn	3,5-28,0	69,5-96,5	0,005-0,080	-	Cu	[21]
Al-Zn	Galvalume®	Al, Zn	~55	~43,4	-	~1,6	-	[22]
Al-Zn-Mg	Serie 7xx.x	MgZn <sub>2</sub>	87,5-97,0	2,7-8,0	0,20-2,40	0,00-0,30	Cu, Mn	[18]
Al-Mg-Zn	Serie 7xxx	MgZn <sub>2</sub>	86,0-95,0	0,8-8,0	0,5-3,7	0,0-0,6	Cu, Zr	[23]
Al-Si-Mg	Serie 3xx.x	Si, Mg <sub>2</sub> Si	73,0-94,0	0,0-3,0	0,10-0,70	4,5-20,0	Cu, Fe, Ti	[18]
Al-Mg-Si	Serie 6xxx	Si, Mg <sub>2</sub> Si	30,0-99,3	0,0-2,4	0,25-1,50	0,20-65,0	Fe, Cr, Mn, Cu	[23]
<b>Al-Zn-Mg-Si del estudio</b>			<b>41</b>	<b>48</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>Cu</b>	

Tabla 2.1. Relación de sistemas revisados y rangos composicionales de las aleaciones comerciales dentro de cada uno. Se han indicado otros elementos habituales que, en algunos casos, pueden hallarse incluso en mayor proporción que los elementos principales de la MEA.

En el caso de las aleaciones Zn-Al, cuando el proceso de enfriamiento por debajo de 275°C ha sido lo suficientemente rápido, se genera una condición metaestable en la que se van produciendo cambios estructurales de manera progresiva: la fase  $\alpha$  retiene algo de exceso de zinc y la fase enriquecida en zinc va precipitando aluminio principalmente en las primeras semanas, pero es un proceso que puede llevar años [22]. Cabe esperar que en nuestro caso ocurra un proceso similar con las fases  $\alpha$  y  $\alpha'$ .

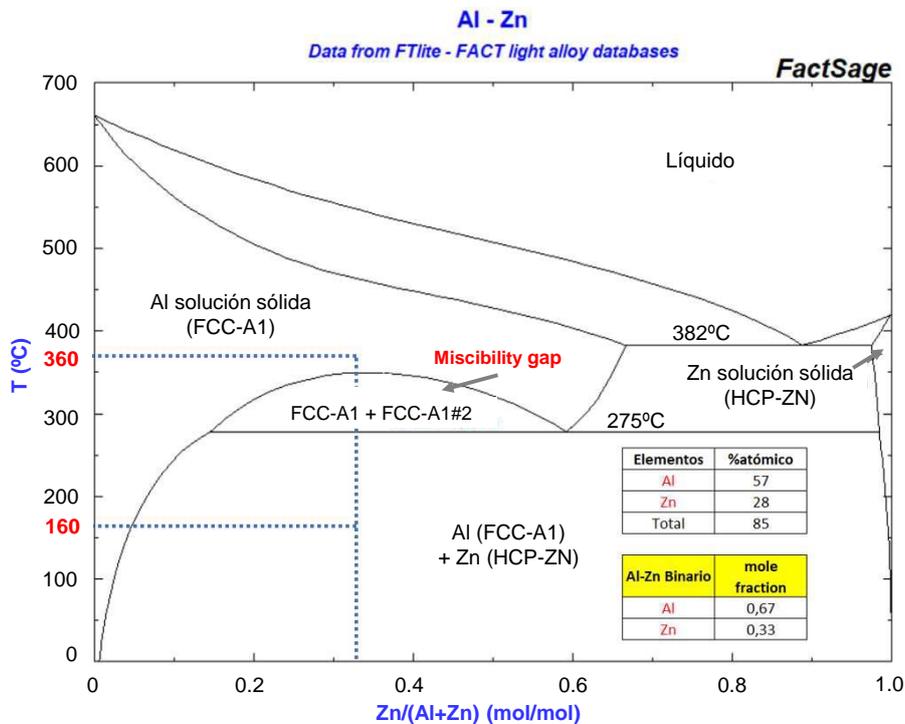


Figura 2.5. Diagrama de fases Al-Zn (%mol). La línea vertical indica la composición de la aleación bajo estudio asumiendo que sólo están presentes las fases Al y Zn. Modificado de [3].

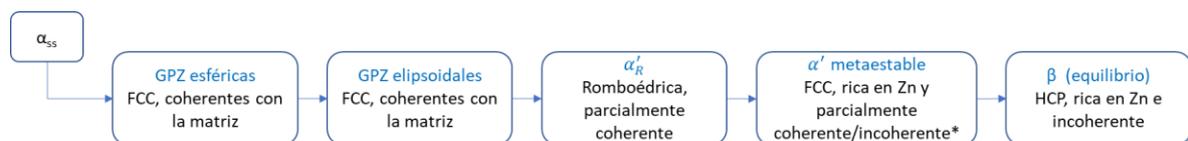
Parece haber acuerdo entre los investigadores en la secuencia de descomposición de la aleación Al-Zn desde la solución sólida sobresaturada (**Figura 2.6**). Se generan inicialmente unas zonas de Guinier-Preston (GPZ) esféricas de entre 3 y 4nm que mantienen la estructura FCC y son coherentes con la matriz. Las partículas crecen y dado un radio crítico, se produce un cambio hacia una forma elipsoidal. En este caso, sigue manteniéndose la coherencia, pero la tensión aplicada por la matriz distorsiona la celda cúbica hacia una estructura romboédrica. Al crecer las GPZ, derivan en la fase  $\alpha'_R$  parcialmente coherente [18]. Con el tiempo, la fase romboédrica se transforma en la fase  $\alpha'$ , cúbica e incoherente con la matriz (Skoko *et al.* [25] la consideran aún parcialmente coherente). Finalmente precipitan las fases  $\beta$  de equilibrio, prácticamente zinc puro.

Esta descomposición puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperaturas superiores de envejecimiento y la secuencia depende de la composición inicial de la aleación y del tratamiento térmico aplicado: cuanto menor sea la temperatura de envejecimiento, más corta es la secuencia. Así, para un envejecimiento a temperatura ambiente, se espera que la transición sea directa desde zonas de Guinier-Preston hasta precipitados  $\beta$  [25]. A temperaturas mayores, las partículas de zinc precipitan desde la fase  $\alpha'_R$  sin que aparezca la fase  $\alpha'$  [24].

El zinc se añade al aluminio con dos objetivos principales [22]:

- Para generar fases con Cu y Mg que endurezcan la matriz con tratamiento térmico (lo veremos en el siguiente subapartado), dado que el endurecimiento por solución sólida que confiere al aluminio el zinc, él sólo, es escaso [19].
- Para protección catódica de aleaciones de alta resistencia.

De hecho, una aleación próxima composicionalmente a la aleación bajo estudio la hallamos entre las empleadas como recubrimiento de chapa de acero, producto conocido como Galvalume® o Aluzinc®. Con un 55% de aluminio y 1,5% de silicio en peso, combina la durabilidad del aluminio con la protección galvánica del zinc [27]. La estructura generada consiste en una capa intermetálica en contacto con el acero y una capa externa. La capa intermetálica, en la que difunde hierro del sustrato, actúa como barrera física para detener la corrosión que pudiera llegar a atravesar la capa externa [22]. No lleva tratamiento térmico. La segunda generación de Galvalume® que surge como mejora del comportamiento a corrosión del recubrimiento original, incluye un 2% magnesio en peso, provocando la formación de los intermetálicos  $Mg_2Si$  y  $MgZn_2$ . Según se indica en la patente que protege comercialmente este recubrimiento, la fase  $Mg_2Si$  consigue bloquear los canales de corrosión [28].



**Figura 2.6.** Secuencia de precipitación desde la solución sobresaturada  $\alpha_{ss}$  para las aleaciones Al-Zn. Basada en [24]–[26].

\*El criterio de coherencia de dicha fase es diferente entre los autores.

### 2.2.2 Al-Mg-Zn y Al-Zn-Mg

Algunas de las aleaciones Al-Zn-Mg (de colada) se emplean sin tratamiento térmico y endurecen rápidamente desde el bruto de colada durante las primeras tres y cuatro semanas, para reducir posteriormente el ritmo de endurecimiento [18]. En función de la aleación el envejecimiento puede ser artificial, acortando dicho periodo de manera significativa [19]. En ambos casos la condición térmica es T5. Otras aleaciones, por su parte, son empleadas en los estados T6 y T7 (sobreenvejecimiento, menos común). Estas condiciones térmicas son también habituales en las aleaciones de forja. La

presencia de las fases endurecedoras características depende de la composición, pero suelen ser  $MgZn_2$  (hexagonal) y/o  $Mg_3Zn_3Al_2$  (cúbica). La secuencia de precipitación viene dada en la **Figura 2.7**.

La **Tabla 2.2** recoge los rangos de temperaturas (orientativos) de los tratamientos más habituales en las aleaciones de forja (serie 7xxx) y fundición (serie 7xx.x). Es necesario tener en cuenta que las temperaturas variarán en función de la presencia de otros elementos de aleación, del producto y de las propiedades mecánicas finales deseadas.

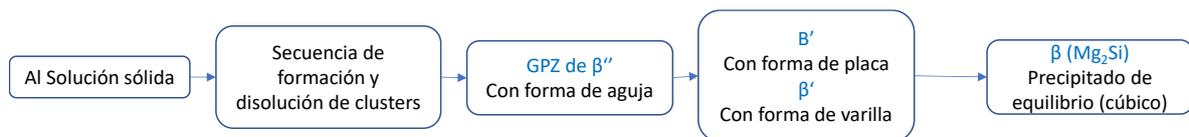


**Figura 2.7.** Secuencia de precipitación desde la solución sólida sobresaturada en aleaciones Al-Zn-Mg, sin considerar la existencia de otros elementos de aleación que generen precipitados, como Cu. Basada en [18].

### 2.2.3 Al-Mg-Si y Al-Si-Mg

En las aleaciones Al-Si-Mg o Al-Mg-Si el precipitado de equilibrio es  $Mg_2Si$ . Esta fase aumenta la energía necesaria para deformar la celda cristalina [18]. Las zonas esféricas pasan a ser partículas aciculares que son las responsables del endurecimiento y pueden observarse en estructuras de envejecimiento óptimo (*peak aging*) en el tratamiento T6 [18], [29]. Si se continúa con el envejecimiento, se observan precipitados  $B'$  y  $\beta'$ . De hecho, precipitados  $B'$  han sido observados en muestras sobre-envejecidas y se cree que son los responsables de la reducción en la dureza. La ratio Mg:Si en los precipitados  $\beta''$  y  $B'$  es próxima a 1,1 [29]. La secuencia de precipitación puede observarse en la **Figura 2.8**.

Estas aleaciones son susceptibles de envejecimiento natural a temperatura ambiente. Retrasos entre el temple y el tratamiento de envejecimiento artificial pueden tener efectos negativos en las propiedades mecánicas [30]. Los estados más habituales son T6 y T7. Los rangos de temperaturas de los tratamientos se muestran en la **Tabla 2.2**.



**Figura 2.8.** Secuencia de precipitación desde la solución sólida en aleaciones Al-Mg-Si. Basada en [18], [29], [30].

Sistema	Serie	Tª solución (°C)	Estado	Tª precipitación (°C)	Estado
Al-Zn-Mg	7xx.x	-		Ambiente, 100-205	T5
		530-590		130-175	T6, T7
Al-Mg-Zn	7xxx	465-515	W	120-177	T6, T7
Al-Si-Mg	3xx.x	515-540		155-245	T6, T7
Al-Mg-Si	6xxx	520-570	T4, W	160-175	T6

**Tabla 2.2.** Rangos de temperaturas empleadas en cada una de las series y para las distintas condiciones térmicas. Los rangos son orientativos y dependerán del tiempo de tratamiento, de la composición de la aleación, del producto y de las propiedades mecánicas finales deseadas. Datos obtenidos de [19].

## 2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El método seleccionado para determinar la evolución de las fases con la temperatura ha sido difracción de rayos X. Así, se realiza una revisión de aspectos fundamentales del ensayo de difracción, desde los componentes del equipo hasta los parámetros que afectan a los diagramas obtenidos.

Durante el ensayo de difracción de rayos X, la muestra es incidida por un haz y como consecuencia de ello ocurren una serie de procesos [31], [32]:

- Dispersión coherente o elástica, en la que los haces dispersados tienen la misma longitud de onda que el haz incidente, es decir, no hay pérdida energética entre los fotones incidentes y los emitidos desde la muestra. Los rayos X son dispersados por la densidad electrónica, distribuida de manera periódica por la celda cristalina. Así, las ondas surgirán en todas las direcciones y se superpondrán, generando interferencias constructivas (difracción) y destructivas.
- Dispersión incoherente o Compton, donde la longitud de onda de los haces dispersados decrece por la pérdida de energía de los fotones al chocar con los electrones de los átomos de la muestra (efecto Compton).
- Absorción de rayos X. Los fotones incidentes son lo suficientemente energéticos como para llevar a los átomos de la muestra a un estado excitado. Al volver al estado fundamental, se emite radiación en todas las direcciones (fenómeno de fluorescencia).

El proceso fundamental en la difracción de rayos X es, por tanto, la dispersión coherente del haz incidente. Sin embargo, el resto de fenómenos estarán presentes en mayor o menor medida en función del equipo de ensayo empleado y tendrán su repercusión en los diagramas de difracción observados.

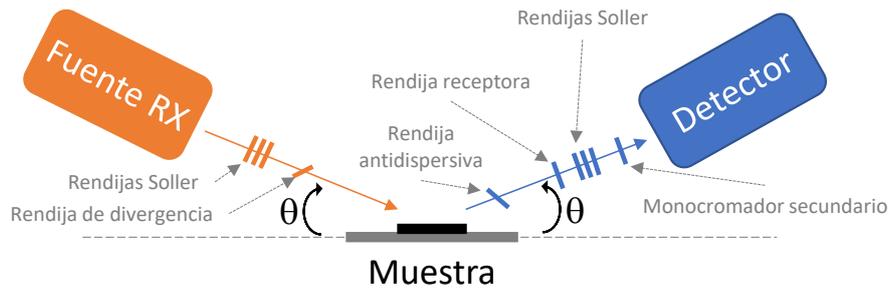
### 2.3.1 EQUIPO DE XRD

El equipo de difracción de rayos X para muestra policristalina se compone principalmente de tres elementos: la fuente de rayos X, la muestra y el detector (**Figura 2.9**). Además, entre ellos se sitúan sistemas ópticos que permiten acondicionar el haz incidente sobre la muestra y optimizar el haz difractado antes de que alcance el detector.

### FUENTE DE RAYOS X

Los rayos X se producen en el ánodo de un tubo de rayos X, cuando el haz de electrones provenientes del cátodo y acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos se frena (pierde energía) al chocar con los núcleos del ánodo. La energía perdida por los electrones en los choques se emite en forma de radiación, generando un espectro continuo para cada potencial aplicado.

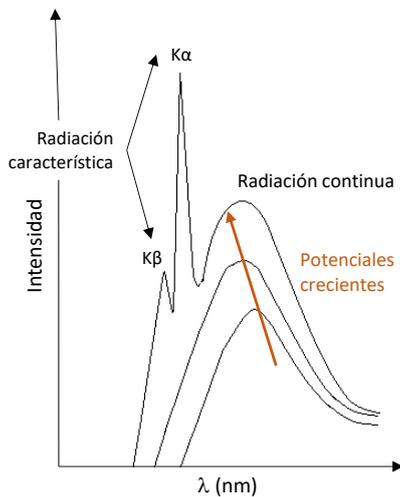
Sin embargo, si el electrón incidente tiene energía suficiente como para excitar el átomo, al volver éste al estado fundamental se generará un fotón con una energía igual a la diferencia de energía entre los estados excitado y fundamental. Esta energía será característica del material del ánodo y quedará representada como una línea superpuesta al espectro continuo (**Figura 2.10**). La intensidad de las líneas características será proporcional a la probabilidad de que tengan lugar las diferentes transiciones atómicas.



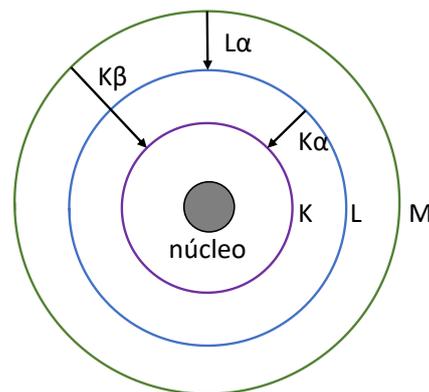
**Figura 2.9.** Disposición de los elementos principales en un equipo de difracción de rayos X, junto con una posible combinación de elementos ópticos.

La denominación de las líneas está relacionada con la transición que las ha generado: cuando un electrón del orbital L pasa al K para ocupar la vacante generada durante la excitación del átomo, se emite un fotón con la energía propia de la línea  $K\alpha$ . Las líneas  $K\beta$  y  $L\alpha$  se producen por transiciones entre los orbitales M y K, y M y L, respectivamente (**Figura 2.11**). En realidad, la línea  $K\alpha$  está compuesta por dos,  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , provenientes de los suborbitales del orbital L. Ambas están muy próximas y su separación requerirá el empleo de monocromadores primarios. Las líneas  $K\alpha$  son las más energéticas y las más empleadas en el ensayo de difracción como radiación incidente [31].

La selección del material del ánodo dependerá de diversos factores, como el objetivo del ensayo o los materiales de que se compone la muestra. El cobre genera una línea  $K\alpha$  de alta intensidad y es una de las más empleadas en difracción de muestra policristalina. Sin embargo, una muestra con altos contenidos en hierro absorberá esta radiación emitiendo fluorescencia. Para evitarlo, es habitual emplear ánodos de cromo, por ejemplo. Con ello se consigue aumentar la resolución del diagrama de difracción, logrando una mejor separación de los picos de Bragg, pero disminuye la resolución de la estructura atómica, al poder detectar un menor número de reflexiones<sup>1</sup> [32].



**Figura 2.10.** Ejemplo de espectro de rayos X a diferentes potenciales aplicados. La anchura de las líneas características no está a escala.



**Figura 2.11.** Transiciones electrónicas en el átomo, del estado excitado al fundamental, produciendo los rayos X característicos. Basado en [31].

<sup>1</sup> A pesar de tratarse de un fenómeno de difracción, es habitual emplear el término de *reflexiones* para los picos. Tal hecho se debe a que en la derivación de la Ley de Bragg se asume que cada plano de átomos refleja el haz incidente. En realidad, el haz está siendo difractado y la intensidad del haz difractado es extremadamente pequeña comparada con la intensidad del haz incidente [31].

## SISTEMAS ÓPTICOS

Entre la fuente de rayos X y la muestra se sitúan diferentes elementos ópticos que permiten colimar en mayor o menor grado el haz incidente (**Figura 2.9**). Las rendijas Soller (conjunto de placas metálicas paralelas e igualmente espaciadas) limitan la divergencia axial del haz, es decir, establecen su apertura en la dirección perpendicular al plano de medida. Tras ellas se suelen situar rendijas de divergencia que controlan la apertura en el plano de medida [32]. En caso de querer separar las líneas  $K\alpha$  se emplean monocromadores primarios, como ya se ha mencionado previamente. No obstante, estos elementos reducen la intensidad del haz, de modo que su uso se restringe a equipos de alta precisión.

Entre la muestra y el detector, allí donde converge el haz difractado, se coloca la rendija receptora, que determina la anchura del haz que llegará al detector. Una mayor anchura de la rendija aumentará la intensidad máxima de las reflexiones del diagrama, pero se perderá resolución. No obstante, la intensidad integrada de una reflexión es independiente de la anchura de la rendija. Así, un cambio en la anchura hará que se modifique la ratio entre intensidades máximas de dos picos, pero no la ratio entre sus intensidades integradas [31].

Antes de la rendija receptora puede colocarse una rendija antidispersiva que permite reducir la radiación de fondo, haciendo que al detector lleguen únicamente las señales del área de la muestra [31]. Además, el haz difractado suele pasar por un segundo conjunto de rendijas Soller antes de alcanzar el detector. Para suprimir las señales provenientes de fenómenos de fluorescencia y de la radiación  $K\beta$  se puede emplear un filtro  $\beta$  antes del sistema antidispersión o un monocromador de cristal justo antes del detector [32].

## DETECTORES

Por último, existen diversos tipos de detectores. Una de las clasificaciones se basa en su principio de funcionamiento y se divide en: proporcionales de gas, de centelleo y de estado sólido. Baste mencionar que los más habituales en los difractómetros de muestra policristalina actuales son los proporcionales; los detectores de estado sólido ofrecen mayor resolución, pero son los más caros. Los detectores proporcionales consisten en un tubo lleno de gas noble (por ejemplo, xenón) que contiene un cable de wolframio cargado positivamente. Cuando la radiación difractada entra en el tubo, el gas lo absorbe, se ioniza y emite electrones. Estos electrones se ven acelerados por el potencial y entran en colisión con otros átomos del gas, colaborando con la ionización. La señal recibida será proporcional a la energía del fotón incidente, pudiendo distinguir así entre ellos [31].

Otra clasificación está basada en la capacidad del detector de determinar la dirección del haz además de contar el número de fotones. Los detectores convencionales no tienen resolución espacial y se denominan detectores *puntuales*. Si tienen resolución espacial en una dimensión, se denominan *lineales* (por ejemplo, PSD – *Position Sensitive Detector*, proporcional, o RTMS – *Real Time Multiple Strip Detector*, de estado sólido) y si la tienen en dos dimensiones, *de área* [32].

### 2.3.2 DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN

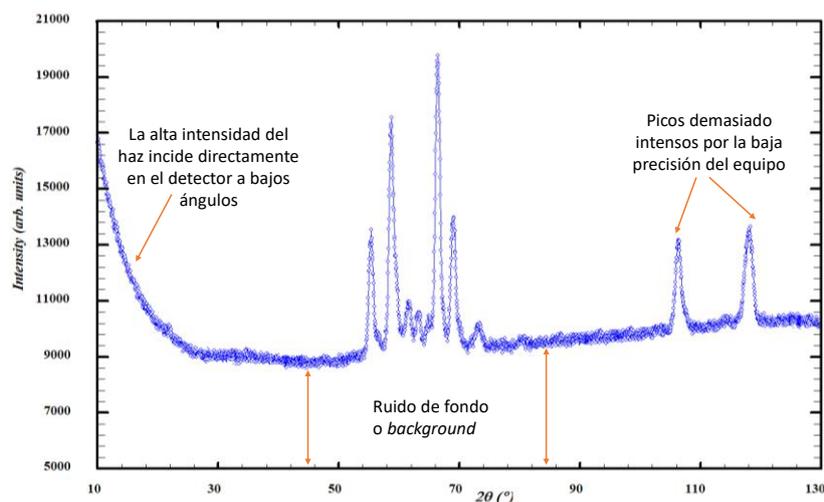
El aspecto de un diagrama de difracción se muestra en la **Figura 2.12**. Como puede observarse, además de unos picos característicos, el difractograma muestra un ruido de fondo o *background* que variará de una muestra a otra. Su origen es variable: puede estar en la dispersión inelástica y fluorescencia que se hayan producido en la muestra, en fracciones de baja cristalinidad del material, en el propio ruido del detector, etc [32]. Cuando la intensidad del haz es elevada y no está colimado, el *background* a bajos ángulos es mayor, dado que el haz incide directamente en el detector. Además, mayor intensidad del haz implica menor precisión del equipo, lo que influirá en el tamaño de los picos a ángulos  $2\theta \geq 70-80^\circ$ . La mayor parte de la intensidad observada en ellos no corresponde a la muestra, sino al equipo, por lo que no se tienen en cuenta en medidas cuantitativas. Se puede comprobar, por tanto, la importancia de considerar todos estos aspectos a la hora de interpretar los diagramas de difracción. Así, la **Tabla 2.3** resume los principales parámetros (no los únicos) que influyen en ellos y que son analizados con mayor detalle a continuación.

La posición de los picos observados en los diagramas viene determinada esencialmente por la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.9)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es la distancia entre los planos atómicos con índices de Miller  $(h\ k\ l)$  y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz respecto al plano de la muestra. A su vez, la distancia interplanar  $d$  para un plano  $(h, k, l)$  está relacionada con los parámetros de la celda unidad:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ . Estas relaciones se recogen en el **ANEXO 1: Distancia interplanar**.

A partir de la Ley de Bragg puede verse el efecto del cambio en la longitud de onda del haz incidente en los ángulos  $\theta$ . No obstante, esto no hace variar el orden de aparición de las reflexiones ni su intensidad relativa. Los máximos pueden verse desplazados respecto a sus posiciones teóricas por la presencia de tensiones (*stress*) o por el posicionamiento de la muestra, pero este último caso puede corregirse aplicando un cambio de origen, que traslada todos los picos por igual.



**Figura 2.12.** Ejemplo de un diagrama de difracción (ficticio).

	Estructura cristalina	Propiedad de la muestra	Parámetro instrumental
Posición de las reflexiones	Parámetros de red: $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Absorción Porosidad <i>Stress</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Longitud de onda del haz</li> <li>○ Alineamiento instrumento – muestra</li> </ul>
Intensidad de las reflexiones	Parámetros atómicos: $x, y, z$ , B (factor térmico), etc.	Textura Absorción Porosidad	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Factor de polarización-Lorentz</li> <li>○ Intensidad del haz incidente</li> </ul>
Perfil de los picos	Cristalinidad Defectos Desorden	Tamaño de grano <i>Strain</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Pureza espectral</li> <li>○ Resolución del instrumento</li> <li>○ Divergencia axial del haz</li> </ul>

Tabla 2.3. Principales parámetros que afectan al aspecto de los diagramas de difracción.

El número de reflexiones variará en función de la simetría de la estructura cristalina: a mayor simetría, menor número de máximos. Además, dentro de un mismo sistema cristalino, la celda de Bravais asociada también afectará (ver ANEXO 2: Sistemas cristalinos). En la Figura 2.13 se observa una comparación de los patrones de difracción de materiales con diferente estructura cúbica (que muestra máxima simetría entre los sistemas cristalinos). La aparición o no de algunas reflexiones en función del tipo de celda viene dada por el denominado *factor de estructura*, que describe el efecto de la estructura cristalina en la intensidad del haz difractado:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)} \quad (2.10)$$

donde  $f_i$  es el factor de difusión atómico, que define cómo de eficiente es un átomo en dispersar un haz en una determinada dirección, y  $u, v, w$  representan las posiciones atómicas [31].  $F$  representa tanto la amplitud como la fase de la onda dispersada y obtenida como resultado de la suma de todos los átomos de la celda unidad [33]. La intensidad integrada del haz será proporcional a  $F^2$ , de modo que cuando  $F_{hkl} = 0$ , la intensidad de la reflexión de ese plano ( $h k l$ ) será nula. A partir de los valores obtenidos para  $F_{hkl}$  se establecen las *reglas de selección* de la Tabla 2.4.

Reflexiones	100	110	111	200	210	211	220	221, 300	310	311	222	320	321	400
P														
I														
F														

Figura 2.13. Comparativa de los patrones de difracción dentro del sistema cúbico, en función de las distintas celdas. Basado en [31]

Celda de Bravais	Condiciones para las extinciones sistemáticas
Primitiva (P)	-
Centrada en el cuerpo (I)	$h + k + l$ impar
Centrada en las caras (F)	$h, k, l$ mezclados (unos pares y otros impares)
Centrada en la base (en la cara C)	$h, k$ mezclados
Hexagonal (H)	$h + 2k = 3N$ , siendo $l$ impar

Tabla 2.4. Reglas de selección para la ausencia de reflexiones [33].

En realidad la intensidad integrada de un haz viene dada por [31], [32]:

$$I_{hkl} = K \cdot p_{hkl} \cdot \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \cdot A_\theta \cdot T_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot e^{-2M} \quad (2.11)$$

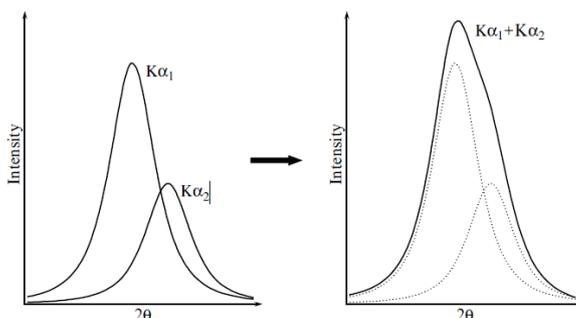
Donde:

- $K$  es el *factor de escala*, un multiplicador requerido para normalizar las intensidades observadas con aquellas calculadas. Es una de las variables en el ajuste de la estructura.
- $p_{hkl}$  es el *factor de multiplicidad*, que tiene en cuenta reflexiones equivalentes por simetría.
- $\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$  es el *factor de polarización-Lorentz*. Incluye dos cuestiones que afectan a la intensidad: por un lado, la polarización parcial del haz difractado; por otro, la existencia de factores geométricos relacionados con la orientación de los planos en el cristal.
- $A_\theta$  representa el *factor de absorción*. Tiene en cuenta la disminución que se produce en la intensidad por la absorción de la radiación al pasar por un material de cierto grosor. Incluye los coeficientes de absorción lineal de cada elemento.
- $T_{hkl}$  es el *factor de orientación preferente* de los granos o *textura*. Debido a ella las reflexiones pueden ser anormalmente intensas o estar ausentes. Pero la ausencia no se debe a que se trate de reflexiones prohibidas por las reglas de selección, sino a que, debido a la orientación de los granos, no se ha llegado a producir difracción en esos planos.
- $F_{hkl}$  es el factor de estructura, ya mencionado.
- $e^{-2M}$  representa el *factor de temperatura* y considera el efecto del movimiento vibracional de los átomos debido a la temperatura.

En cuanto al perfil de los máximos, los factores que les afectan son también diversos. La presencia de fases amorfas de la muestra aumentará el *background*, mientras que el hecho de que existan defectos y otros elementos de distorsión en el cristal (incluidos en el término *strain*) influirá en la anchura de los picos. No hay que olvidar el efecto de la resolución instrumental, que modifica también su perfil sobre todo a ángulos altos, por encima de 70-80°. Igualmente, cuando los granos son muy pequeños (inferiores a 1µm) la anchura de los picos de Bragg puede aumentar sustancialmente [32].

Además, es posible que los picos muestren asimetría, es decir, que no sean simétricos respecto a una línea vertical que pase por el máximo. La mayor contribución a este efecto proviene de la divergencia axial del haz y se puede controlar mejorando la óptica del instrumento [32].

Finalmente, cuando se emplean haces no monocromáticos, el perfil de los picos se ve afectado tal y como muestra la **Figura 2.14**. Como resultado de la suma de los picos  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , el pico aumenta su altura y anchura.



**Figura 2.14.** Izquierda, dos picos correspondientes a las longitudes de onda monocromáticas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . Derecha, pico resultante como suma de los dos picos anteriores. El área del pico  $K\alpha_1$  (su intensidad) es aproximadamente el doble que la del pico  $K\alpha_2$  [32].



### 3 FASES Y TAREAS

El trabajo fin de máster se ha planteado como un proyecto de cuatro fases, cada una de ellas desglosada en varias tareas. Las fases se describen a continuación, mientras que su desarrollo temporal viene dado en el cronograma (**Tabla 3.1**).

FASE 1	Revisión bibliográfica
Periodo	Enero-Septiembre 2021
<b>Objetivos</b>	
Con la revisión bibliográfica se busca el acercamiento al ámbito de las aleaciones de alta entropía y específicamente, a las aleaciones basadas en aluminio. Además, para comprender los cambios producidos en la aleación bajo estudio será necesaria una profunda revisión sobre la metalurgia de aleaciones composicionalmente próximas a ella y que tienen fases en común.	
<b>Tareas</b>	
Se consultarán las publicaciones científicas disponibles en ehuBiblioteca de la UPV/EHU, así como los recursos impresos hallados en la propia biblioteca de la universidad, si no estuvieran disponibles electrónicamente. Es posible que se tenga que acceder también a bases de datos de patentes y de normas. Las tareas de la fase se desglosan en: T1.1: Estado del arte de las aleaciones multicomponente T1.2: Revisión de proyectos previos sobre aleaciones multicomponente de base aluminio T1.3: Metalurgia de aleaciones composicionalmente próximas a la aleación bajo estudio	
<b>Recursos</b>	
ehuBiblioteca, Espacenet ( <a href="https://worldwide.espacenet.com/">https://worldwide.espacenet.com/</a> )	

FASE 2	Ensayos de difracción de rayos X en muestra policristalina
Periodo	Abril-Mayo 2021
<b>Objetivos</b>	
Los ensayos de difracción de rayos X son complejos en cuanto a que la interpretación de los diagramas implica: el conocimiento de las capacidades del instrumento empleado, el manejo de programas informáticos específicos y la comprensión de conceptos físicos, matemáticos y cristalográficos. Todo ello supone la necesidad de disponer de un periodo de aprendizaje sobre los ensayos, los equipos y la casuística más habitual en los diagramas. Tal es el objetivo de la Fase 2.	
<b>Tareas</b>	
Gracias al soporte del equipo humano de difracción de rayos X de Sgiker, se podrá aprender sobre las capacidades de los diferentes equipos de que disponen. Después se conocerán los software específicos empleados en el análisis de los diagramas, empezando por EVA 2 (del equipo de termodifractometría) y seguido de HighScore Plus y la base de datos PDF-4+. Finalmente se aprenderá a realizar ajustes de modelos de difracción, ejercitándose con los diagramas de las propias muestras. Las tareas de la fase se distribuyen en: T2.1: Visión global de los ensayos de difracción. Equipos T2.2: Iniciación en el uso del programa EVA 2 y de la base de datos PDF-4+ T2.3: Ajustes de Le Bail y Rietveld	

<b>Recursos</b>
Software EVA 2 y base de datos PDF-4+, disponibles en las instalaciones de Sgiker. Programa FullProf (freeware)

<b>FASE 3</b>	<b>Análisis de los resultados obtenidos</b>
<b>Periodo</b>	Mayo-Julio 2021
<b>Objetivos</b>	
Una vez que se dispone del conocimiento y de las herramientas necesarias, se procede a analizar los resultados de difracción, con el fin de comprender los cambios que se producen en la aleación con la temperatura.	
<b>Tareas</b>	
Se indexarán los diagramas, determinando las fases presentes, y se observará su evolución con la temperatura. Si es posible, se realizará no sólo una descripción cualitativa, sino también cuantitativa gracias a los ajustes Rietveld. La interpretación de los resultados se complementará con los obtenidos en ensayos de DSC y SEM y simulaciones de FactSage. Las tareas se reparten entonces entre: T3.1: Identificación de las fases presentes T3.2: Análisis de la evolución de las fases con la temperatura T3.3: Comparación con simulaciones de FactSage y ensayos de DSC y SEM	
<b>Recursos</b>	
Software EVA 2 y base de datos PDF-4+, disponibles en las instalaciones de Sgiker. Programa FullProf (freeware)	

<b>FASE 4</b>	<b>Redacción del trabajo fin de máster</b>
<b>Periodo</b>	Julio-Septiembre 2021
<b>Objetivos</b>	
El análisis del estado del arte y los resultados obtenidos quedan plasmados en el trabajo final.	
<b>Tareas</b>	
Se presentará la revisión del estado del arte en función del estudio bibliográfico llevado a cabo y se describirán los resultados obtenidos. Estos resultados irán acompañados de una discusión que intentará explicar las conclusiones a las que se ha llegado. Finalmente, se realizará un resumen de los puntos de mayor interés tratados y se propondrá el trabajo futuro.	

FASES Y TAREAS	E	F	M	A	M	J	J	S
<b>F1. Revisión bibliográfica.</b>								
T1.1 Estado del arte de las aleaciones multicomponente								
T1.2 Revisión de proyectos previos sobre aleaciones multicomponente de base aluminio								
T1.3 Metalurgia de aleaciones composicionalmente próximas a la aleación bajo estudio								
<b>F2. Ensayos de difracción de rayos X en muestra policristalina</b>								
T2.1 Visión global de los ensayos de difracción. Equipos								
T2.2 Iniciación en el uso del programa EVA 2 y de la base de datos PDF-4+								
T2.3 Ajustes de Le Bail y Rietveld.								
<b>F3. Análisis de los resultados obtenidos</b>								
T3.1 Identificación de las fases presentes								
T3.2 Análisis de la evolución de las fases con la temperatura								
T3.3 Comparación con simulaciones de FactSage y ensayos de DSC y SEM								
<b>F4. Redacción del trabajo fin de máster</b>								

Tabla 3.1. Cronograma del trabajo fin de máster.



## 4 MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

#### 4.1.1 DISEÑO

El material a caracterizar es una aleación multicomponente con cuatro elementos: Al y Zn mayoritarios y Mg y Si minoritarios, pero manteniendo su contenido >5% at. La elección de los elementos se debe a diferentes razones [3]:

- El aluminio permite obtener una aleación ligera, dada su baja densidad. Además tiene una estructura FCC que permite su conformado en estado semisólido y gran facilidad para generar una solución sólida con el zinc.
- El zinc destaca por su alta solubilidad en el aluminio a temperaturas de entre 300 y 450°C, y por su bajo punto de fusión.
- Magnesio y silicio mantienen una densidad baja y generan fases intermetálicas que endurecen la matriz con los tratamientos térmicos adecuados en algunas aleaciones de aluminio (sección 2.2). El zinc también se combina con el magnesio generando fases endurecedoras. Además, el silicio aporta colabilidad y el magnesio es parcialmente soluble en el aluminio.

En resumen, como resultado de las simulaciones siguiendo la metodología CALPHAD se han seleccionado estos elementos con el objetivo de lograr una solución sólida Al-Zn con fases intermetálicas como MgZn<sub>2</sub> y Mg<sub>2</sub>Si que pueden ser tratables térmicamente.

Algunas de las propiedades de los elementos implicados se recogen en la **Tabla 4.1**. Cabe destacar que se ha buscado mantener un rango de solidificación relativamente estrecho para evitar defectos de fundición que afecten a su posterior procesado en estado semisólido. Tal y como se muestra en la tabla mencionada, las temperaturas de fusión de aluminio, magnesio y zinc son relativamente próximas, y el silicio genera un eutéctico con el aluminio a 577°C y en torno a un 12,2% de silicio [34].

	Al	Zn	Mg	Si
Densidad (g/cc)	2,69	6,54	1,74	2,81
Punto de fusión (°C)	660,5	419,6	650,0	1414,0
Solubilidad máx. en Al (%peso)	-	83,1	17,1	1,65
Temperatura (°C) a la que se da		381	450	577
Estructura	FCC	HCP	HCP	FCC

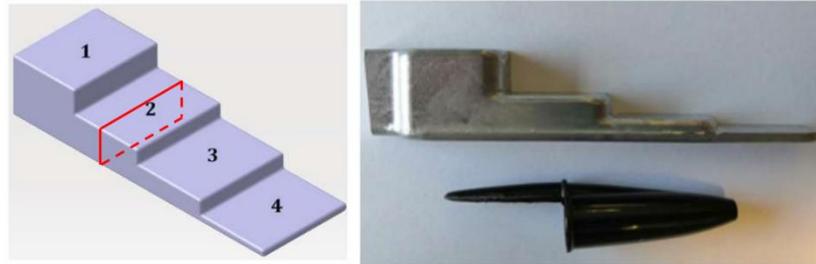
**Tabla 4.1.** Algunas propiedades de los elementos añadidos en la aleación. Datos obtenidos de [24], [25], [35]–[37].

#### 4.1.2 FUSIÓN Y MOLDEO

A la hora de fundir se emplearon aluminio, magnesio y silicio de pureza comercial, pero el zinc fue incorporado añadiendo una aleación Zamak Zn4Al1Cu, de modo que la aleación final contiene cierto contenido residual de cobre [3]. También se añadió estroncio con el fin de modificar la morfología de las fases del silicio. La composición final, medida por ICP, se muestra en la **Tabla 4.2**, junto a su conversión a proporciones atómicas. El metal fue colado por gravedad en un molde de grafito en forma de escalón, produciendo diferentes velocidades de solidificación (**Figura 4.1**). El aluminio se calentó hasta 750°C; posteriormente se agregaron el silicio y el zinc. Les siguió el magnesio y una vez fundidos todos los elementos, se añadió el estroncio [3].

	Al	Zn	Mg	Si	Cu	Fe	Sr	
% peso	41,15	48,40	4,11	5,83	0,43	0,050	0,031	Al <sub>41</sub> Zn <sub>48</sub> Mg <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>
	-	-	± 0,15	± 0,14	± 0,02	± 0,005	± 0,002	
% at.	57,55	27,93	6,38	7,83	0,26	0,03	0,01	Al <sub>58</sub> Zn <sub>28</sub> Mg <sub>6</sub> Si <sub>8</sub>

**Tabla 4.2.** Composición química de la aleación, analizada por ICP [3]. La incertidumbre expandida es para un intervalo de confianza del 95%.



**Figura 4.1.** Diseño de la probeta con escalones de 50 mm de ancho y 1, 2, 4 y 8 mm de espesor [3]. Se indica la zona de la que se han obtenido las muestras.

De acuerdo con la ecuación (2.5), una solución sólida con todos estos elementos presentaría una entropía configuracional  $\Delta S_{conf} = 1,013R$ , por lo que puede considerarse una aleación de media entropía. Aleaciones de aluminio comerciales como 2024 o 7075, en cambio, son consideradas de baja entropía, con valores de 0,29R y 0,43R, respectivamente [10].

#### 4.1.3 FASES PREVISTAS

Las simulaciones termodinámicas realizadas con Factsage para las condiciones de enfriamiento de equilibrio (**Figura 4.2**) prevén una aleación con una pequeña cantidad de silicio y una alta presencia de la fase FCC del aluminio con zinc en disolución a temperaturas entre 360 y 380°C que tiene, además, fases intermetálicas como MgZn<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si y Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. Destaca la aparición, en torno a los 350°C, de una segunda fase de aluminio (Al#2), que correspondería con la fase  $\alpha'$  mencionada en el apartado 2.2.1. La simulación bajo condiciones fuera de equilibrio (Scheil), añade, a la secuencia anterior, la precipitación de zinc hexagonal (**Figura 4.3**).

No obstante, es necesario tener en cuenta que las simulaciones de FactSage están basadas en bases de datos de aleaciones ya estudiadas, de modo que se desconoce la fiabilidad de los resultados que ofrece en este caso.

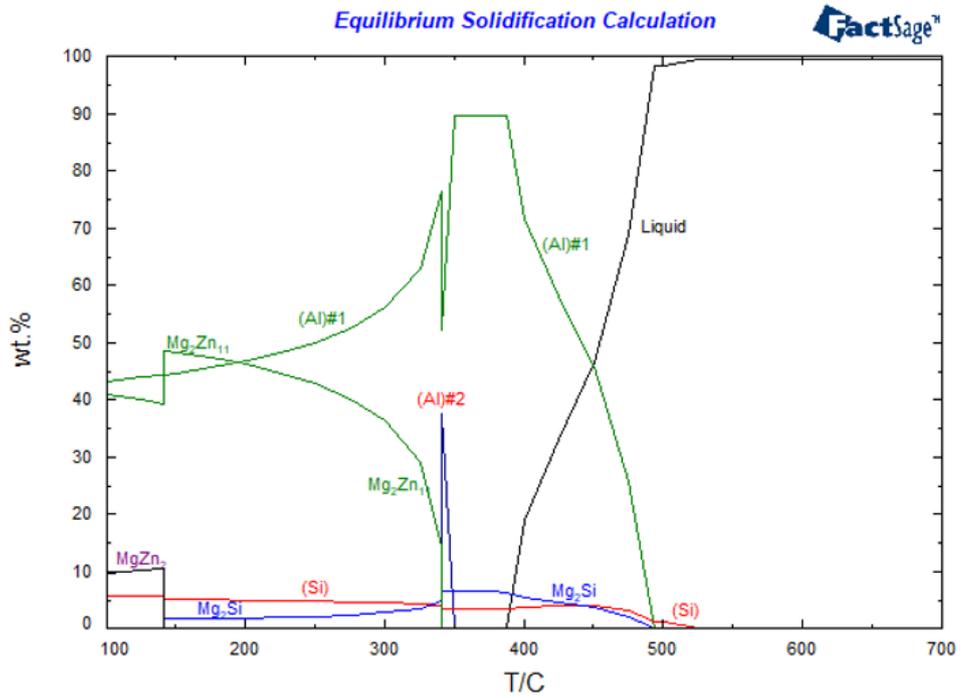


Figura 4.2. Secuencia de solidificación en equilibrio de la aleación bajo estudio, mostrando las fases previstas [3].

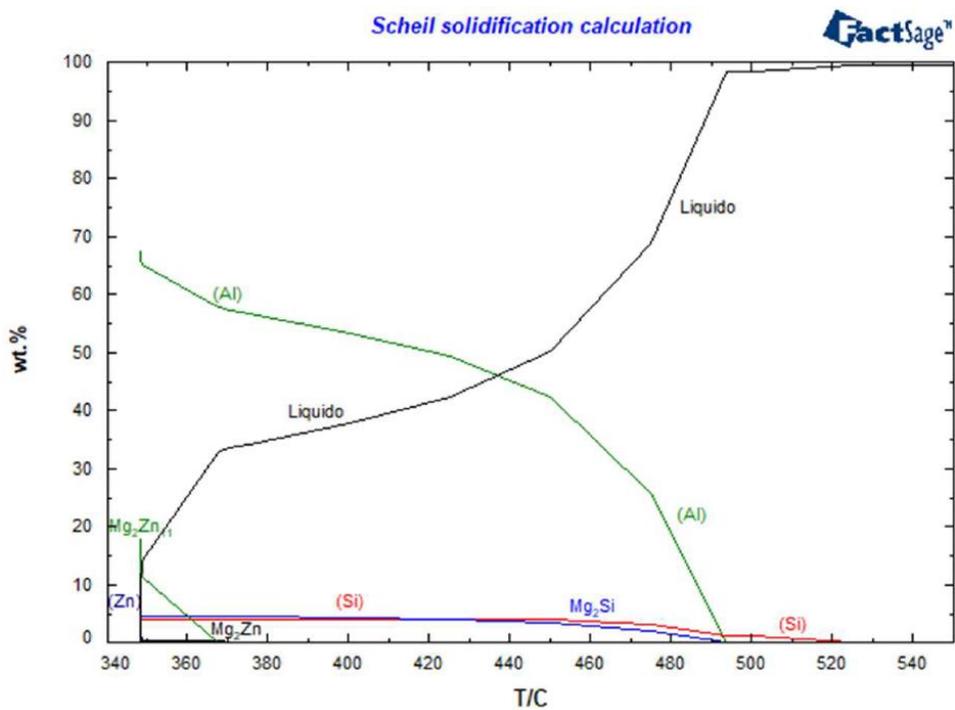


Figura 4.3. Secuencia de solidificación fuera del equilibrio (Scheil) de la aleación bajo estudio [3].

## 4.2 MUESTRAS

Las muestras para DSC y aquellas para difracción de rayos X, de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  y espesor entre 1 y 2 mm, han sido tomadas del escalón de 4 mm de espesor, tal y como se muestra en la **Figura 4.1**. Se trata de siete muestras por ensayo, sometidas a diferentes condiciones térmicas: tres de ellas difieren en el modo de enfriamiento (equilibrio y no equilibrio) (**Tabla 4.3**) y las cuatro restantes han sido sometidas a homogenización a ciertas temperaturas y temple en agua hasta temperatura ambiente (**Tabla 4.4**).

La selección de temperaturas no ha sido al azar. Según los resultados de DSC realizados sobre la muestra As-Cast, previamente calentada hasta su fusión y enfriada a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  para volver a pasar por el mismo proceso, existen una serie de temperaturas de interés (ver **Figura 4.4**). Trujillo [3], basándose en estos resultados y los obtenidos a partir de FactSage y diagramas de fase binarios, propone la secuencia de transformación de las fases de la **Tabla 4.5**.

Así, las temperaturas de temple aplicadas permitirían detectar el inicio y fin del rango de inmiscibilidad (Q280 y 360, respectivamente), así como el estado a temperatura intermedia (Q310) y la disolución de las fases  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  (Q380).

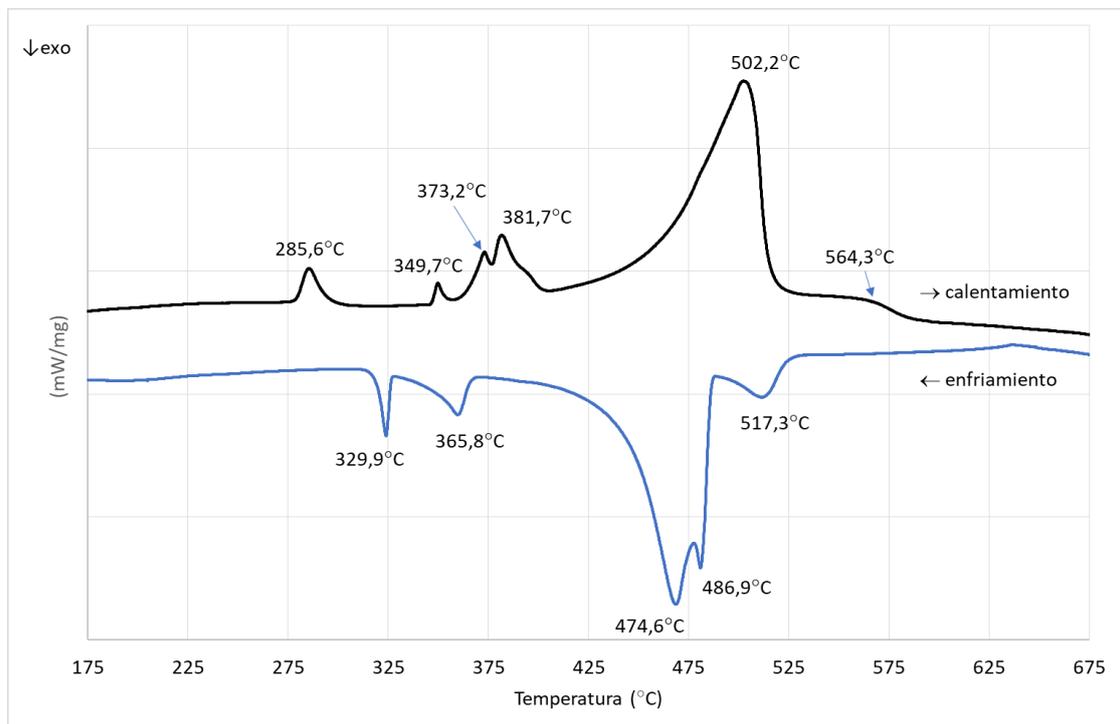
Entre la preparación de las muestras y los ensayos han pasado tres meses, por lo que en las muestras templadas puede haberse producido precipitación natural en la matriz Al-Zn según la bibliografía (sección 2.2.1).

ID Muestra	Velocidad de calentamiento	Temperatura inicio del enfriamiento	Velocidad enfriamiento
As Cast	N/A	Temperatura de colada, sin registrar	Sin registrar
Eq280	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	$280^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}/\text{min}$
Eq360	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	$360^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}/\text{min}$

**Tabla 4.3.** Condiciones de enfriamiento en las muestras no templadas. No se realiza mantenimiento a la temperatura indicada.

ID muestra	Tratamiento de solución			
	Etapa 1		Etapa 2	
	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo (h)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo (h)
Q280	280	24	-	-
Q310	310	24	-	-
Q360	325	24	360	24
Q380	325	24	380	24

**Tabla 4.4.** Tratamiento aplicado a las muestras previo al temple. Para los temples a  $360^\circ\text{C}$  y  $380^\circ\text{C}$  el tratamiento de solución es de dos etapas, con el fin de evitar la posible fusión parcial de alguna de las fases.



**Figura 4.4.** Curvas de DSC de la muestra as-cast en su segundo calentamiento y enfriamiento a 10°C/min. Previamente había sido calentada hasta su fusión y enfriada de nuevo a la misma velocidad, 10°C/min. A partir de [3].

Temperatura aproximada (°C)	Reacción	Observaciones
280	$(Zn) + (Al)\#1 \rightarrow (Al)\#2$	Inicio del rango de inmiscibilidad.
350	$(Al)\#1 + (Al)\#2 \rightarrow (Al)$	Fin del rango de inmiscibilidad.
370	$Mg_2Zn_{11} \rightarrow L + MgZn_2$	Inicio fusión parcial.
390	$(Al) + MgZn_2 \rightarrow L$	
480-500	$(Al) + Al-Si \text{ eutéctico} \rightarrow L$ $(Al) + Mg_2Si \rightarrow L$	
550	$Si \rightarrow L$	Fusión completa de la aleación.

**Tabla 4.5.** Reacciones en la secuencia de calentamiento. A partir de [3].

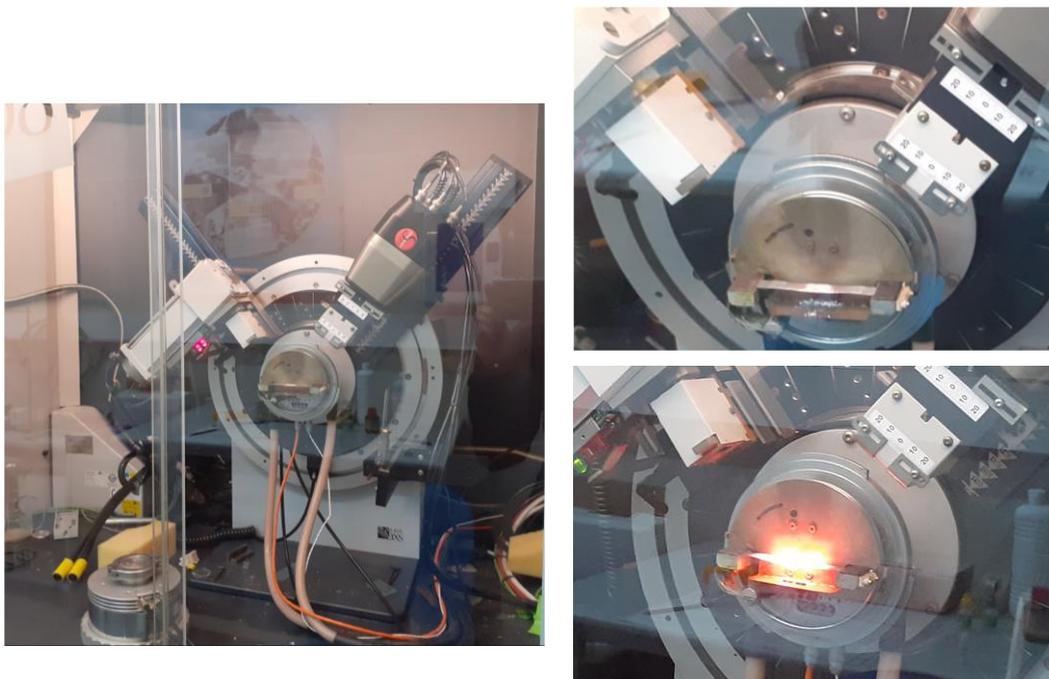
### 4.3 CONDICIONES DE ENSAYO

El equipo empleado para los ensayos de difracción de rayos X ha sido un difractoro Bruker D8 Advance de Sgiker (UPV/EHU) que opera a 30kV y 20mA para medidas de reflexión (**Figura 4.5**). Está equipado con un ánodo de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), un detector PSD Vantec-1 y un horno de alta temperatura Anton Parr HTK2000 que permite realizar ensayos de termodifractometría hasta 1300°C. El portamuestras empleado, y sobre el que se controla la temperatura de ensayo, ha sido de platino. El sistema incluye rendijas primarias de 1mm y un monocromador secundario. Es un equipo que ofrece mucha intensidad del haz (y por tanto, menor precisión) para asegurar que las medidas son rápidas y no se producen cambios estructurales de importancia en el material durante la medida.

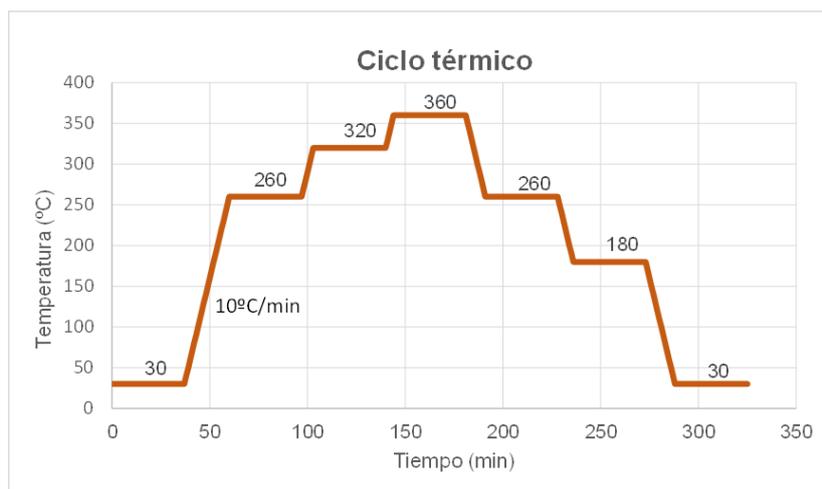
Las siete muestras descritas en la sección anterior han sido sometidas a un ciclo de calentamiento desde 30°C hasta 360°C y enfriamiento de nuevo hasta 30°C, a velocidades de 10°C/min. Los ensayos de difracción se han realizado a temperatura ambiente y a tres temperaturas durante el calentamiento y otras tres durante el enfriamiento (**Figura 4.6**). Las medidas se han registrado en el rango  $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$  en etapas de 0.033°, transcurriendo 0,8s en cada etapa.

La razón de la selección de dichas temperaturas de ensayo se halla en los resultados de DSC previamente descritos (**Figura 4.4**). A 320°C nos hallaríamos en pleno rango de inmiscibilidad, mientras que a 260 y 360°C estaríamos antes y después. Durante el enfriamiento, las temperaturas de 260 y 180°C nos mostrarían lo que está ocurriendo en la aleación en esa etapa por debajo de 330°C en la que el DSC no detecta ningún cambio. Finalmente, las medidas a 30°C nos proporcionarían información del estado inicial y final de cada muestra.

Por otro lado, los ensayos de DSC se han realizado en un equipo Netzsch STA 449 Fe Jupiter de Mondragon Unibertsitatea. Las medidas se han realizado bajo atmósfera de argón en un rango de temperatura de entre 25 y 580-600°C, provocando la fusión de la muestra y su resolidificación. Se ha seleccionado la misma velocidad que en los ensayos de difracción (10°C/min).



**Figura 4.5.** A la izquierda, imagen del difractoro Bruker D8 Advance empleado. A la derecha, detalle del portamuestras y una muestra durante un ensayo, a temperatura ambiente y a alta temperatura.



**Figura 4.6.** Ciclo térmico seguido por las muestras. Los peldaños indican las temperaturas a las que se han realizado los ensayos de difracción. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento han sido de 10°C/min. .

#### 4.4 TRATAMIENTO DE DATOS

Los datos obtenidos han sido tratados en cuatro etapas (ver **Figura 4.7**). En primer lugar, los termodifractogramas han sido analizados con el software del propio equipo, EVA 2 [38]. El programa sitúa los diagramas obtenidos para cada muestra uno detrás de otro y genera composiciones en tres dimensiones y en dos dimensiones con curvas de nivel, de modo que puede observarse la evolución de las fases con la temperatura (**Figura 4.8** y **Figura 4.9**). Puede detectarse, por ejemplo, la disolución de las fases, o su dilatación o contracción, según se desplacen hacia ángulos menores o mayores, respectivamente. Se observa también la diferencia en intensidad entre unas y otras. No obstante, el programa interpola entre una curva y la siguiente. La interpolación es lineal cuando la diferencia de temperatura entre las curvas no necesariamente lo es, de modo que ha de tratarse como información orientativa.



**Figura 4.7.** Etapas seguidas en el tratamiento de datos.

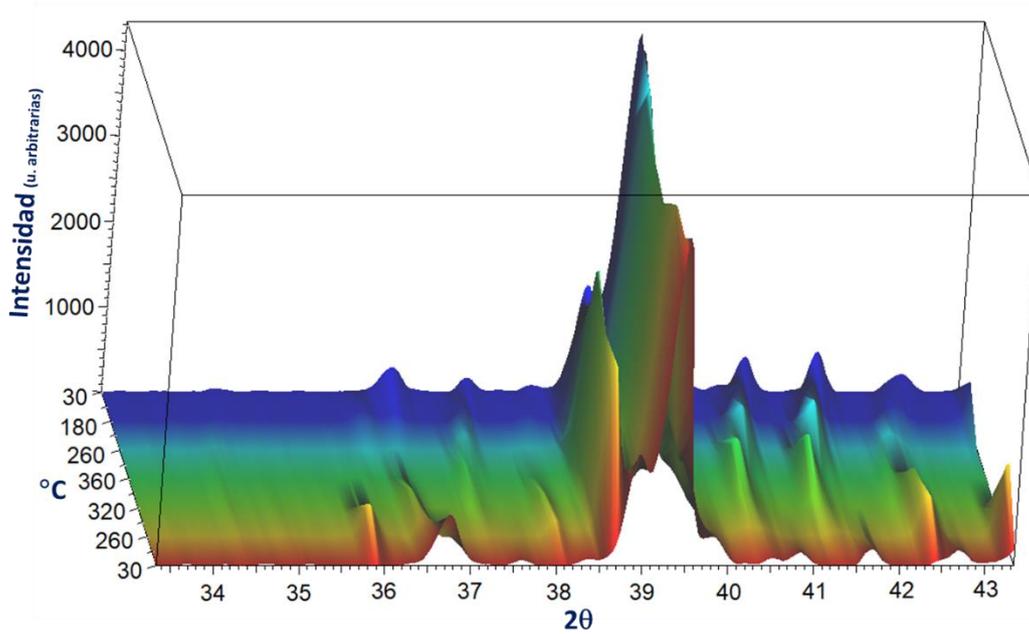


Figura 4.8. Composición tridimensional realizada por el programa EVA 2, que interpola entre las sucesivas curvas.

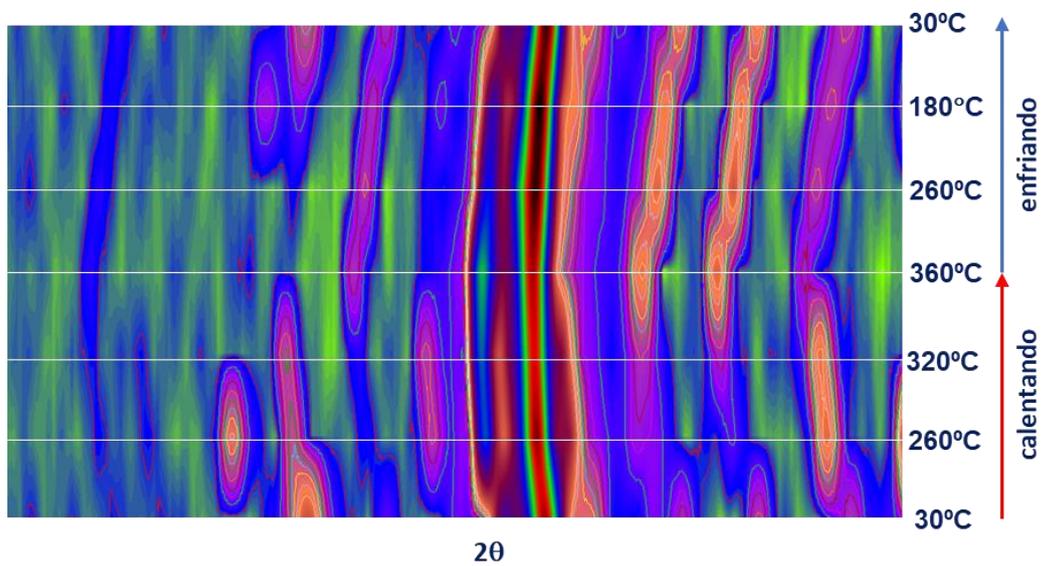


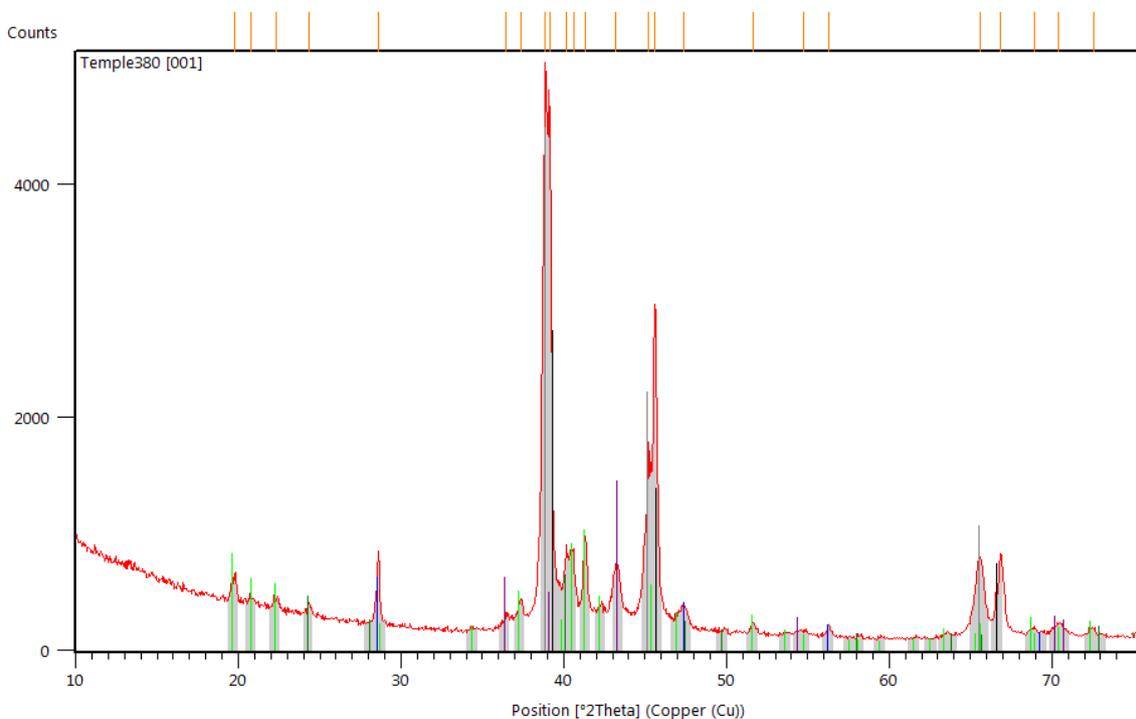
Figura 4.9. Imagen de la misma composición de la Figura 4.8 pero en dos dimensiones. Se han superpuesto las líneas de temperatura como guía. La tonalidad negra indica la máxima intensidad; las verdes del fondo, la mínima.

Posteriormente las curvas han sido indexadas, comparadas respecto a la base de datos PDF-4+ de ICDD [39] con el programa HighScore Plus [40]. Basándonos en los resultados esperados desde Factsage, se han ido identificando las diferentes fases en función de los picos observados (**Figura 4.10**). Esto ha permitido volver al programa EVA 2 y reconocer a qué fases corresponde cada evolución. Sin embargo, es evidente la dificultad, en algunos casos, de establecer la presencia o no de algunas de ellas, dado que muchos picos se hallan solapados entre sí.

En tercer y cuarto lugar se han llevado a cabo los ajustes de perfil (ajuste de Le Bail) y de estructura (método Rietveld), respectivamente. No en todas las muestras se han llevado a cabo ambos, sino que se han reservado para los casos de mayor interés. Como ya se ha comentado previamente, las medidas a temperaturas por encima de la ambiental presentan fenómenos térmicos (como dilataciones, puede que no en todos los planos por igual) y las muestras pueden tener tensiones residuales que desplacen los picos de Bragg. Todos ellos dificultan el ajuste, requiriendo incluir conceptos que se hallan más allá de los objetivos del trabajo.

Aún así, a continuación se muestran las pautas que se han seguido en los ajustes. En el ajuste del perfil (método de Le Bail) con FullProf [41], introduciendo los datos de grupo puntual y parámetros de red de cada una de las fases indexadas con anterioridad e indicándole al programa cuál es el *background*, el objetivo es ajustar la posición y forma de los picos (no su intensidad). Los valores ajustados en esta etapa son los siguientes:

- **Origen.** Se refiere al posicionamiento de la muestra, que no ha sido el mismo en todos los casos.
- **Parámetros de red.** En la base de datos se ofrecen valores para muestras tipo, obtenidas de manera muy concreta. Nuestras muestras van a presentar valores próximos pero no exactos. Partiendo de valores aproximados, el programa ajusta los parámetros específicos de la muestra.



**Figura 4.10.** Imagen de la indexación con el programa HighScore Plus de una de las medidas de la muestra templada a 380°C. Las líneas del mismo color indican la misma fase.

- **Forma de los picos.** Los picos de difracción tienen aspecto de campana, y las funciones más habituales para ajustarlas son las funciones de Gauss, Lorentz, Pseudo-Voigt y Pearson-VII. Como se muestra en la **Figura 4.11**, la diferencia principal entre las funciones de Gauss y Lorentz está en la forma de la punta y en las colas: así como la función Gaussiana apenas tiene cola y presenta una punta roma, la Lorentziana tiene una punta más afilada y colas largas en su base. La forma real de los picos de Bragg, que son el resultado de la convolución de múltiples funciones instrumentales y muestrales, difícilmente puede ajustarse simplemente a una distribución de Gauss o Lorentz. Lo habitual es que sea un intermedio entre ambas [32]. La función de Voigt, que es la convolución de las funciones de Gauss y Lorentz, puede resultar compleja, de modo que se opta por emplear la Pseudo-Voigt, que es la combinación lineal de ambas en lugar de su convolución [41]:

$$pV = \eta \cdot L(x) + (1 - \eta) \cdot G(x) \quad (4.1)$$

donde  $\eta$  es el coeficiente de mezclado,  $L(x)$  es la función Lorentziana y  $G(x)$ , la Gaussiana. Esta función se lleva utilizando con éxito en difracción de rayos X de muestras policristalinas [42], [43]. Así, uno de los parámetros que se ajusta es el coeficiente  $\eta$  (*shape*), con valores  $0 \leq \eta \leq 1$ . Además, se ha observado que  $\eta$  depende del ángulo  $2\theta$  de manera lineal:

$$\eta = \eta_0 + x \cdot 2\theta \quad (4.2)$$

y el parámetro  $x$  también se ajusta.

El último de los parámetros a ajustar es la anchura a media altura (FWHM, de *Full Width at Half Maximum*). Ésta varía con  $2\theta$ , y su dependencia está representada empíricamente por una función que muestra el ensanchamiento del pico con tres parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  y se conoce como fórmula de Caglioti (ver **Figura 4.12**) [32]:

$$FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad (4.3)$$

La etapa final del procesado consiste en el ajuste completo de la estructura; es decir, en el ajuste de las intensidades (método Rietveld). En esta ocasión se introducen como dato en FullProf las posiciones y los factores de ocupación de cada átomo. Este último término se define como:

$$Occ = \frac{\text{Multiplicidad posición especial}}{\text{Multiplicidad posición general}} \cdot \text{Factor ocupación atómico} \quad (4.4)$$

Los parámetros a ajustar resultan ser el factor de escala y el factor de temperatura, ambos descritos ya en el apartado 2.3.2. Añadiendo valores de peso molecular, el programa nos permite estimar el porcentaje en peso de cada fase en cada medida. No obstante, la precisión de los ajustes necesaria para que las estimaciones cuantitativas sean representativas es muy elevada y no se han llevado a cabo. De hecho, en el análisis no se consideran asimetrías ni orientaciones preferentes en las muestras. Además, dada la baja precisión del equipo, los ajustes se realizan entre  $10 \geq 2\theta \geq 65-70^\circ$ .

Los ajustes de Le Bail y de Rietveld se basan en la minimización por mínimos cuadrados de la diferencia entre el perfil observado y el calculado. La función a minimizar es:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (4.5)$$

donde  $w_i$  es el peso asignado al punto  $i$  del difractograma y las intensidades observadas y calculadas en dicho punto vienen dadas por  $Y_i^{obs}$  e  $Y_i^{calc}$ , respectivamente. Los métodos Rietveld y Le Bail se distinguen en el cálculo de intensidades: el método Rietveld las calcula a partir del modelo estructural, mientras que el método de Le Bail asigna un valor inicial arbitrario y lo va haciendo converger en las siguientes iteraciones.

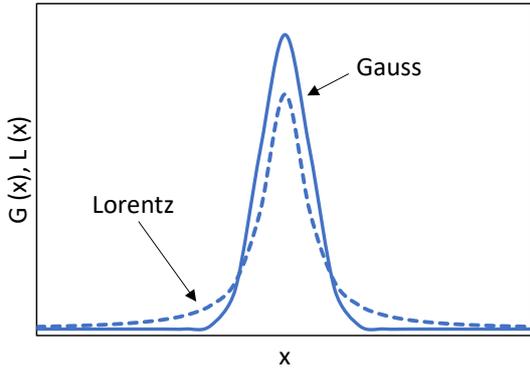


Figura 4.11. Comparación entre las funciones de Gauss y Lorentz.[32]

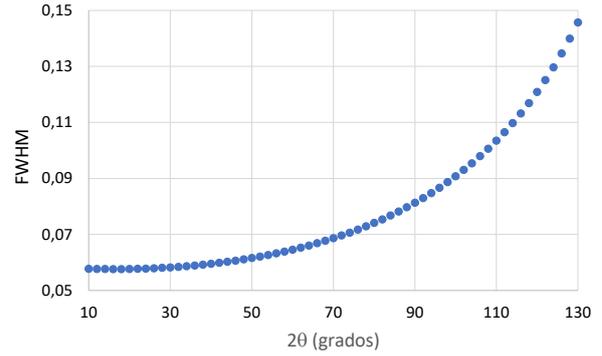


Figura 4.12. Ajuste de la FWHM en función de  $2\theta$  observada experimentalmente en una muestra de  $\text{LaB}_6$ . A partir de los datos de [32].

En el caso más simple, en el que la muestra presenta una única fase y el haz es monocromático, la intensidad calculada en Rietveld resulta ser [32]:

$$Y_i^{calc} = b_i + K \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j) \quad (4.6)$$

donde  $b_i$  es el *background*,  $K$  es el factor de escala,  $m$  es el número de reflexiones que contribuyen a la intensidad del punto  $i$ ,  $I_j$  es la intensidad integrada de la reflexión  $j$  e  $y_j(x_j)$  representa la función de la forma del pico. La expresión para el caso en el que se emplee una fuente con  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  y la muestra presente varias fases puede hallarse en la bibliografía.

Para evaluar la calidad de ambos ajustes se emplean diversos indicadores [32]:

- Residuo del perfil:

$$R_p(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100 \quad (4.7)$$

- Residuo ponderado del perfil:

$$R_{wp}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \times 100 \quad (4.8)$$

- Residuo del perfil esperado:

$$R_{exp}(\%) = \sqrt{\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2}} \times 100 \quad (4.9)$$

donde  $n$  es el número total de puntos medidos y  $p$  es el número de parámetros de ajuste por mínimos cuadrados.

Todas estas expresiones incluyen la contribución del *background*, pero los programas como FullProf permiten obtener los valores con su contribución y sin ella. Este hecho cobra importancia cuando el *background* es muy grande: como podemos ver en las expresiones anteriores, en el denominador se

incluye la intensidad total observada, de modo que grandes valores de *background* hacen que los residuos sean menores, incluso cuando el ajuste es pobre [32].

Un ajuste bueno será aquel en el que los residuos sean pequeños. No obstante, no existen valores representativos para los indicadores anteriores que definan cuándo el ajuste es bueno. Un valor global viene dado por el indicador Bondad del ajuste:

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (4.10)$$

tal que, a mejor ajuste, más se aproxima  $\chi^2$  a la unidad.

Finalmente, en el ajuste Rietveld cobra importancia el indicador Residuo de Bragg, que se aplica a cada fase:

$$R_{Bragg}(\%) = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \times 100 \quad (4.11)$$

donde  $I_j^{obs}$  es la intensidad integrada "observada" de la reflexión  $j$  e  $I_j^{calc}$  es su intensidad integrada calculada [32].

En el presente documento, cuando se muestren figuras con los ajustes realizados se indicará la  $\chi^2$  en la propia figura, y se añadirán los  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $R_{exp}(\%)$  sin la contribución del *background* en el pie.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El primer punto a continuación presenta el análisis microestructural realizado sobre unas primeras probetas de la aleación bajo estudio pero en condiciones térmicas que, en un caso, difieren de las descritas en el apartado 4.2. Las imágenes se tomaron antes del inicio del trabajo (es por ello que se han denominado “Ensayos previos” y no se ha incluido SEM como método experimental) pero su análisis sí es parte de este trabajo y complementa los resultados de difracción.

En los puntos siguientes, el análisis se refiere, exclusivamente, a las muestras preparadas según el apartado 4.2 y ensayadas bajo las condiciones de la sección 4.3.

### 5.1 ENSAYOS PREVIOS: MICROESTRUCTURA

Para comprobar la alta proporción de solución sólida predicha por FactSage entre 360 y 380°C, Trujillo aplica un primer tratamiento térmico que incluye la etapa de solución u homogenización en dicho rango de temperaturas. Así, prepara tres muestras tomadas del molde escalón (**Figura 4.1**) de la siguiente manera [3]:

- As Cast (equivalente a la muestra As Cast de difracción)
- Muestra homogenizada a 325°C durante 24 horas, seguida de homogenización a 380°C durante 24 horas (tratamiento de solución) y temple hasta temperatura ambiente (equivalente a Q380 a 30°C).
- Muestra homogenizada como la anterior y envejecida a 160°C durante 3 horas y 45 minutos.

Estas muestras han sido observadas por SEM y analizadas por EDS. De manera global, la microestructura resultante del estado as cast es heterogénea, con diferentes fases intermetálicas distribuidas por el espacio interdendrítico en función de las condiciones de solidificación (**Figura 5.1**). De entre las fases intermetálicas previstas se hallan  $MgZn_2$  y  $Mg_2Si$ . (**Figura 5.2**).  $Mg_2Zn_{11}$ , en cambio, no se ha llegado a observar.

En cuanto a la matriz, tal y como cabía esperar según la revisión del estado del arte, es bifásica aluminio y zinc. Así se aprecia en las imágenes de SEM obtenidas en el material as-cast (**Figura 5.3**) y se observa claramente en el material envejecido artificialmente (**Figura 5.4**). En el caso de la muestra templada tras la homogenización, no se llegan a distinguir los precipitados de zinc, lo que indica que se ha disuelto y que la precipitación natural y el propio crecimiento de estos precipitados requieren un tiempo (**Figura 5.5**). En el estado envejecido, la fase Zn se halla, además, en la interfase entre la fase  $MgZn_2$  y la matriz (**Figura 5.6**). Destaca la globulización de las fases intermetálicas por el tratamiento de solución, que perdura durante el envejecimiento.

Finalmente, cabe mencionar que el silicio solidifica en ciertas zonas desde el eutéctico con el aluminio (**Figura 5.2**), mientras que en otras lo hace como silicio primario, lo que estaba previsto por FactSage (**Figura 5.7**). De hecho, ensayos realizados sobre la aleación Zn-27%Al-6%Si han determinado que la nucleación de cristales primarios de silicio se ve promovida por la presencia de zinc, frente al comportamiento de aleaciones Al-Si con la misma ratio Si/Al. Sin embargo, la adición de estroncio promueve la generación de silicio eutéctico [44]. Así, en nuestra microestructura hallamos ambos. Los autores del estudio mencionado han deducido que la presencia de estroncio en la aleación consigue modificar tanto el silicio primario como el eutéctico. Los cristales de silicio primario aumentan su tamaño y se redondean ante el incremento de la adición de estroncio, mientras que su número y fracción volumétrica disminuyen. Tal disminución viene acompañada de un aumento en la fracción volumétrica del silicio eutéctico [44], [45].

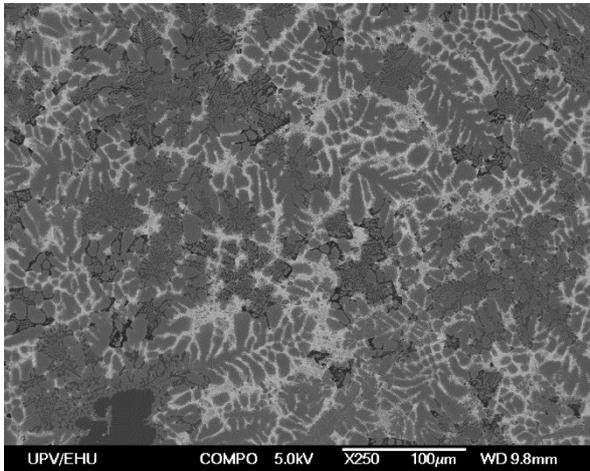


Figura 5.1. Imagen SEM del material as-cast a 250x. Las fases claras son aquellas ricas en zinc.

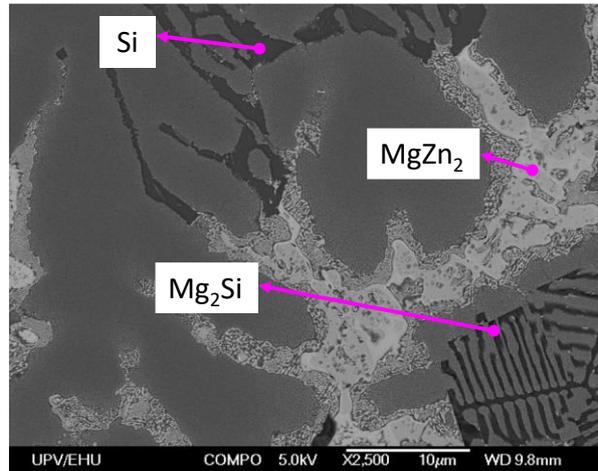


Figura 5.2. Imagen SEM del material as-cast a 2500x. Se identifican las fases  $MgZn_2$  (blanco), Si eutéctico (gris) y  $Mg_2Si$  (negro, eutéctico interdendrítico)

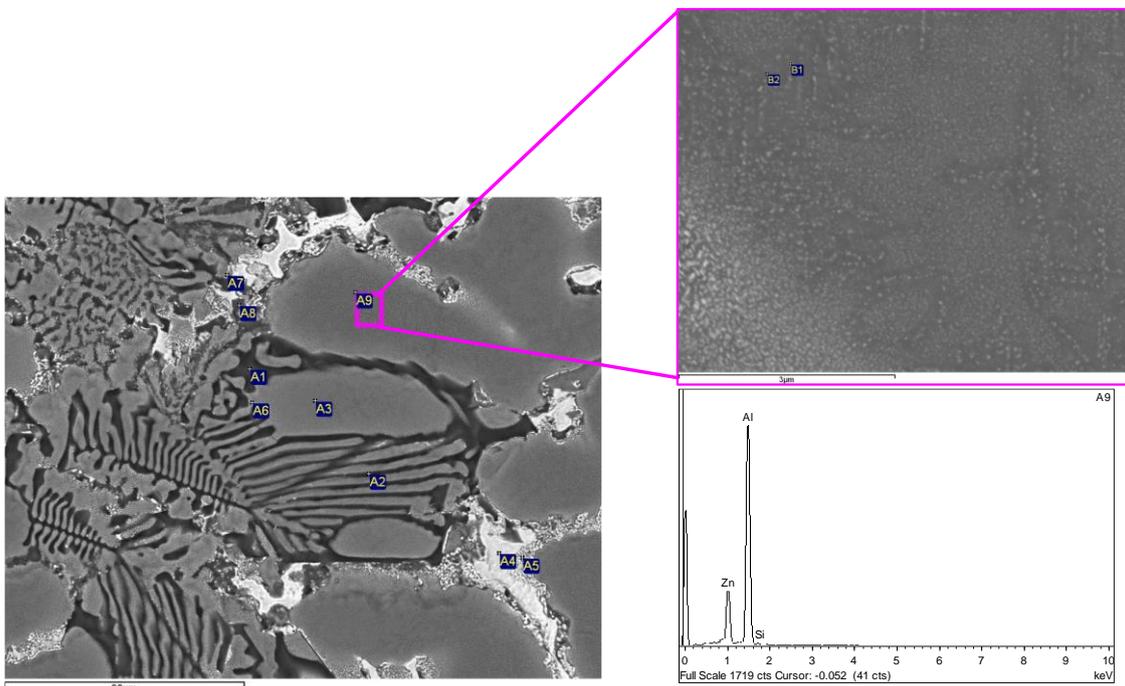


Figura 5.3. Imágenes SEM del material as-cast. En detalle, matriz de aluminio con zinc precipitado (barra de escala de  $3\mu m$ ) y espectro de EDS.

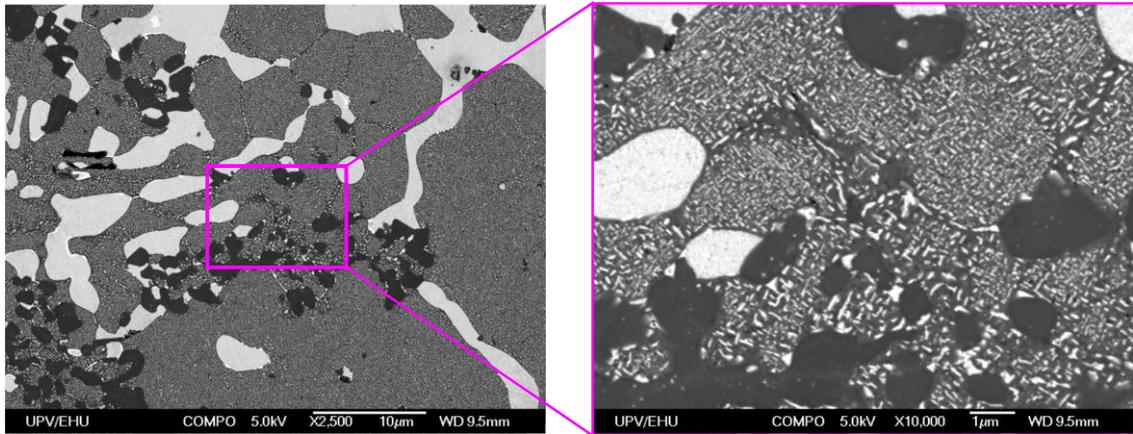


Figura 5.4. Imágenes SEM del material homogenizado y envejecido. En detalle, matriz de aluminio con los precipitados de zinc claramente visibles (barra de escala de 1µm).

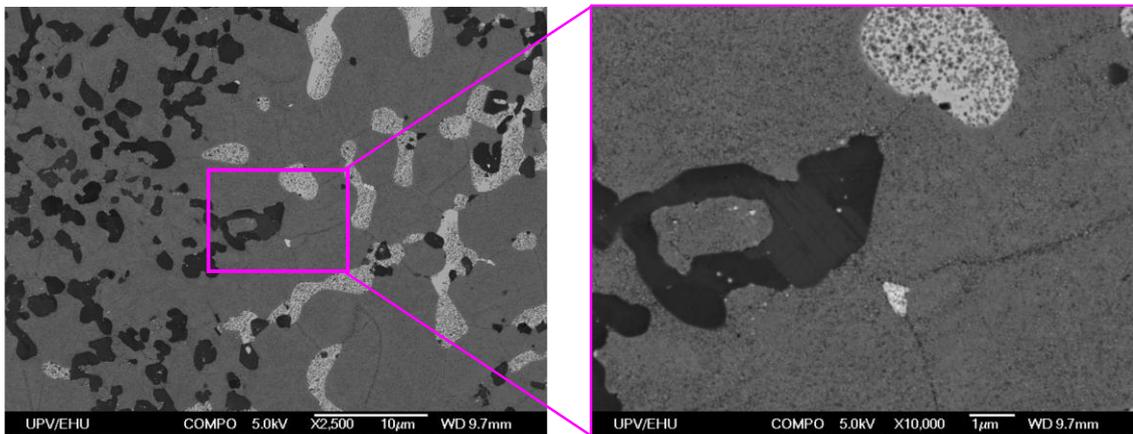


Figura 5.5. Imágenes SEM del material templado tras la solución a 380°C. No se distinguen precipitados de zinc, pero destaca la globulización de las fases intermetálicas. En el detalle, barra de escala de 1µm.

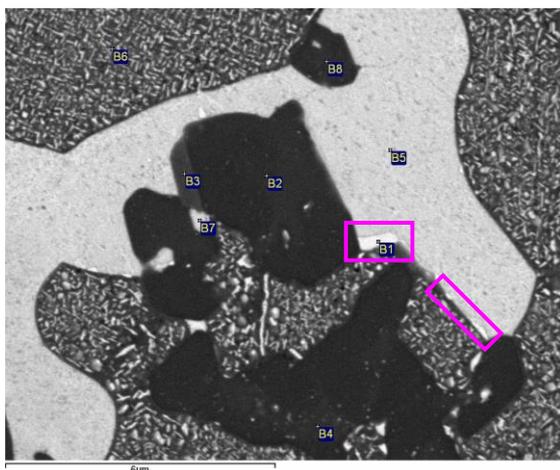


Figura 5.6. Muestra envejecida. Partículas de Zn en la intercara entre la fase  $MgZn_2$  y la matriz.

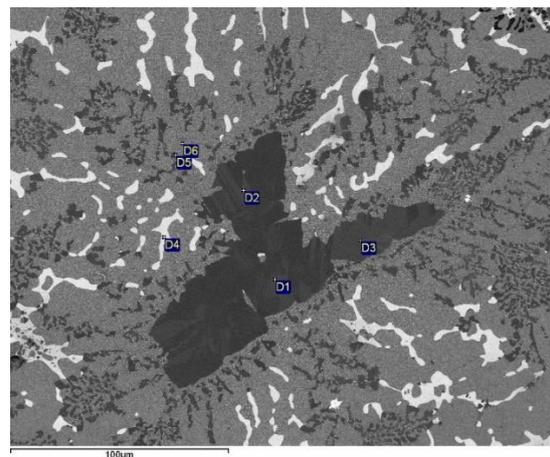
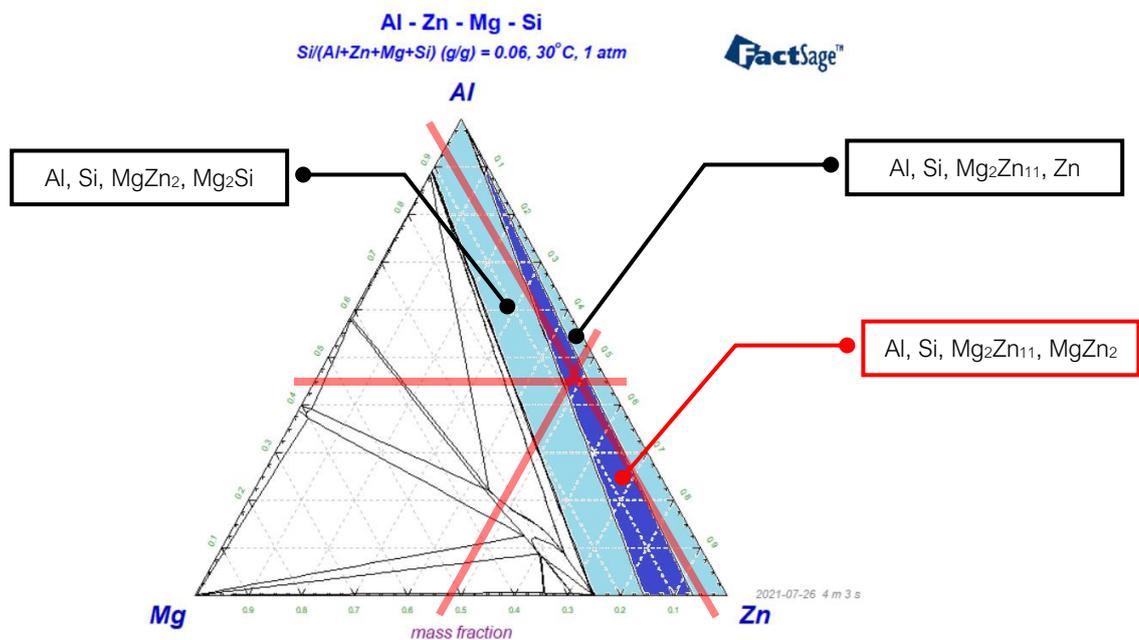


Figura 5.7. Muestra envejecida. En el centro, en negro, cristales primarios de silicio.

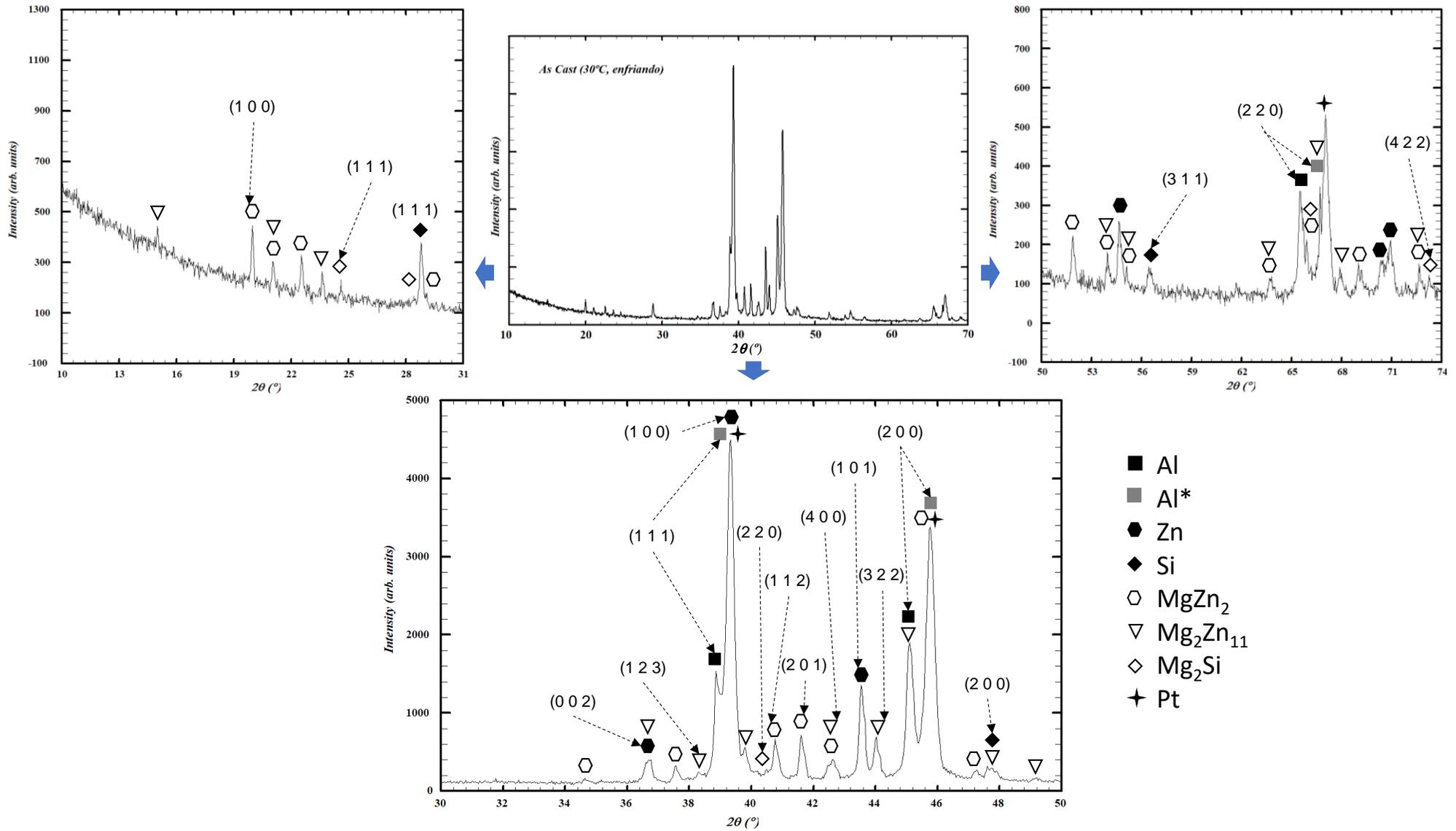
## 5.2 IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES

La primera muestra analizada ha sido As Cast, medida a 30°C (antes del inicio del calentamiento). En ella se observan las fases previstas por FactSage para condiciones tanto de equilibrio como de no equilibrio (**Figura 4.2** y **Figura 4.3**): Al, Si, Zn, MgZn<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> y Mg<sub>2</sub>Si. Este hecho se explica por los diferentes ritmos de solidificación y las segregaciones que han podido generarse durante el enfriamiento. De hecho, en el diagrama de fases ternario Al-Mg-Zn con Si fijado al 6% en peso (**Figura 5.8**) se observa que, aunque las fases previstas sean Al, Si, MgZn<sub>2</sub> y Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, en zonas donde el contenido en magnesio sea inferior aparecerá la fase Zn, mientras que segregaciones con mayores contenidos en dicho elemento darán lugar a la aparición de Mg<sub>2</sub>Si. En la **Figura 5.9** se observa la indexación completa de esta muestra, aunque se ha tomado la medida final a 30°C, dado que algunos máximos se distinguen mejor y las fases presentes son las mismas. Los archivos empleados en la indexación se indican en el **ANEXO 3: Estructura cristalina de las fases indexadas**, junto con las estructuras tridimensionales de cada fase y sus principales propiedades cristalográficas.

A pesar de lo comentado, la microestructura obtenida dependerá de la temperatura de inicio de enfriamiento y la velocidad del mismo. Como se observa en la **Figura 5.10**, en condiciones de bruto de colada o as cast precipitan Zn y en menor medida, tanto MgZn<sub>2</sub> como Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. Si enfriamos lentamente desde 280°C, obtenemos de nuevo MgZn<sub>2</sub>, en una proporción similar al caso anterior, pero destaca la precipitación preferente de Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> y la apenas obtención de Zn HCP (aparece en cantidades mínimas). Si el enfriamiento es desde 360°C, en cambio, no se observa precipitación de Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> y el elemento zinc está presente en las fases Zn HCP y MgZn<sub>2</sub>, esta última en mayor cantidad que en los casos anteriores. Queda patente, por tanto, que la aleación resulta más compleja de lo determinado por el diagrama de fases. La evolución que tienen las fases Mg-Zn se discutirá en el siguiente apartado, pero estudios previos muestran el crecimiento competitivo que se da entre las fases Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> y MgZn<sub>2</sub> y que se traduce en la nucleación de una u otra fase en función de las condiciones de solidificación [46].



**Figura 5.8.** Diagrama ternario Al-Mg-Zn, con 6% Si en peso constante a 30°C. En azul oscuro se indican el dominio y las fases previstas por composición. En azul claro, dominios más próximos.



**Figura 5.9.** Indexación de la muestra As Cast a 30°C enfriando (última medida del ciclo térmico). En el centro arriba, imagen global del difractograma de  $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Este difractograma se ha dividido en tres secciones para poder mostrar los máximos más importantes; se han adaptado al tamaño de los máximos en cada sección. De cada fase se han identificado las tres reflexiones de mayor intensidad en el rango de valores de  $2\theta$ . Se incluye la fase Al\* que se explica posteriormente.

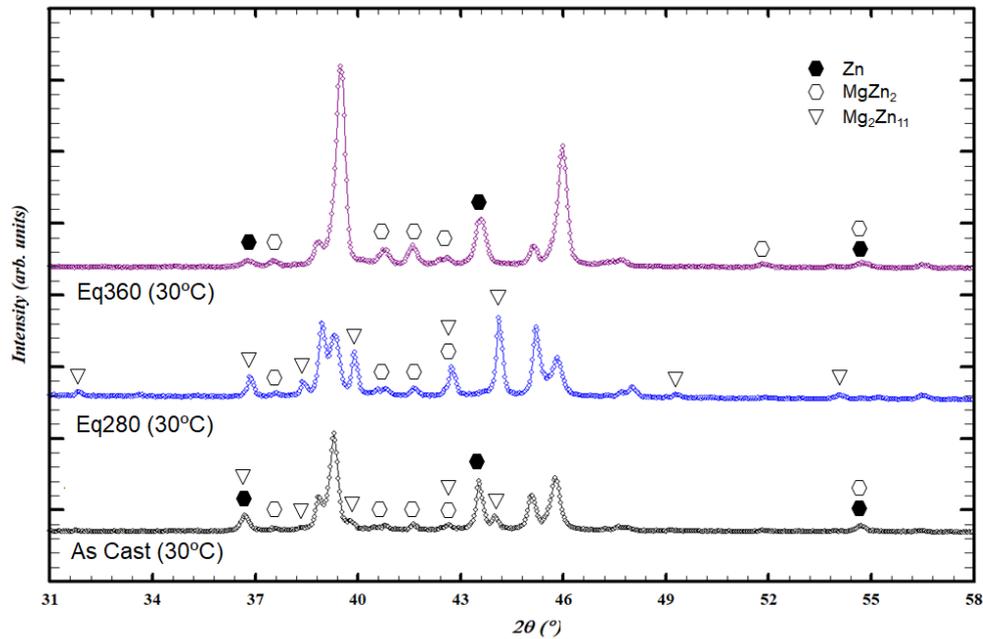
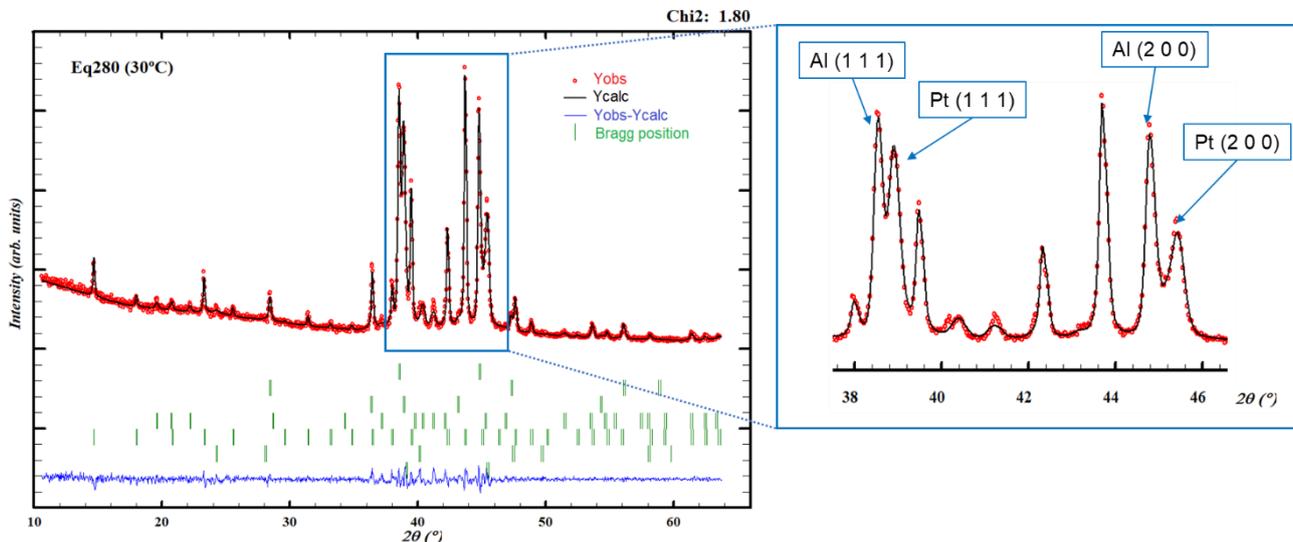


Figura 5.10. Diagramas de difracción de las muestras As Cast, Eq280 y Eq360 a 30°C (medida inicial), mostrando los picos principales correspondientes a la fase de Zn y a las fases intermetálicas Mg-Zn.

Analizando el diagrama de solidificación en equilibrio (Figura 4.2) FactSage predice la presencia de la fase Al#2, entendida como una fase de aluminio FCC con alto contenido en Zn, a 360°C. La interpretamos como la fase  $\alpha'$  del rango de inmiscibilidad (sección 2.2.1). Sin embargo, la determinación de la presencia de esta fase en los diagramas de difracción resulta compleja. Dado el menor radio atómico del zinc (0,134nm frente a 0,143nm del aluminio), el zinc disuelto en la fase aluminio genera un menor parámetro de red, de modo que sus reflexiones aparecerían a ángulos mayores que las del aluminio menos rico en zinc. Pero, a su vez, las medidas a temperatura conllevan la dilatación de la red, desplazando las reflexiones hacia menores ángulos, con lo que es posible incluso que, en ciertas circunstancias, ambos efectos se compensen entre sí [25].

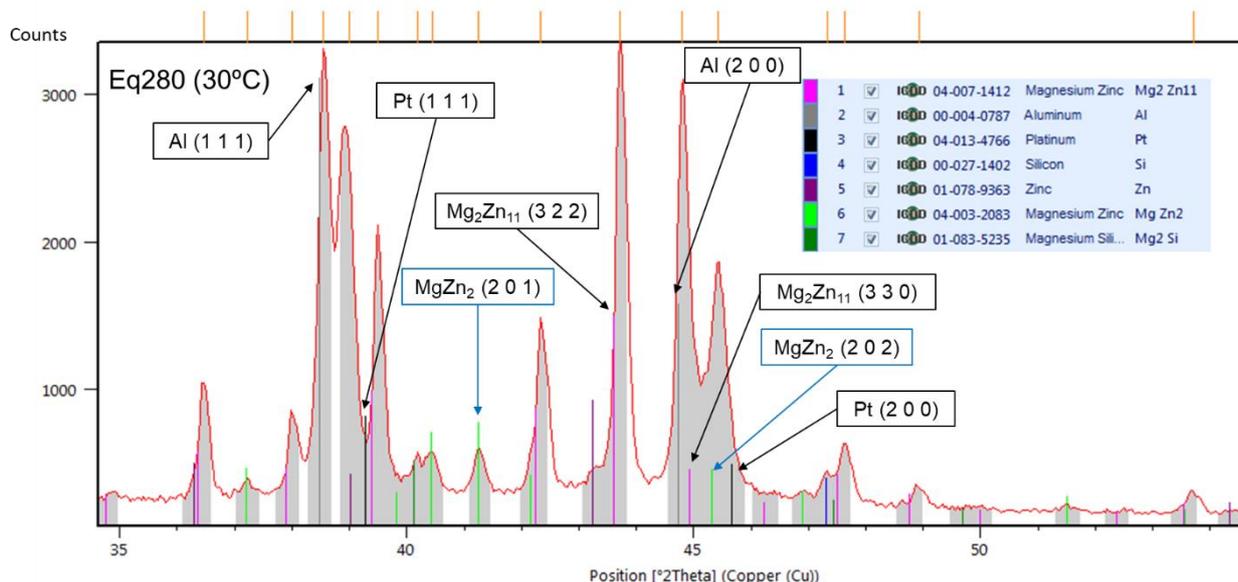
Skoko *et al.* [25] analizaron los diagramas de difracción de aleaciones Al-Zn y Zn-Al con diferentes contenidos en Zn. Estos ensayos los realizaron a temperaturas iguales y superiores a la ambiental. Concretamente, las muestras de Al-Zn con 24% atómico de Zn, una de ellas previamente templada desde la solución sólida y envejecida a temperatura ambiente durante 11 meses y la otra enfriada lentamente hasta temperatura ambiente desde la solución sólida, muestran un comportamiento similar con la temperatura. Cuando ésta alcanza los 282°C, se produce la aparición de las líneas de difracción de la fase  $\alpha'$  junto a las de la fase  $\alpha$ , y este hecho coincide con la desaparición de la fase Zn. Aumentando la temperatura, las líneas de  $\alpha$  y  $\alpha'$  se aproximan entre sí, dado que disminuye el contenido en zinc de  $\alpha'$  mientras que aumenta el de  $\alpha$ . Con el incremento de temperatura se produce también la disminución de la intensidad de los picos de  $\alpha'$ . Finalmente, la solución sólida surge a 342°C (esta temperatura fue determinada con precisión con DSC).

En nuestro caso, sin embargo, se ha observado la presencia de la que creemos se trata de la fase  $\alpha'$  a temperatura ambiente. Este hecho no ha sido evidente. Al realizar la indexación de la muestra Eq280 a 30°C (primera medida), las seis fases descritas y el platino del portamuestras parecían suficientes. Incluso al realizar el ajuste de perfil, estas siete fases se ajustan con gran precisión (Figura 5.11). No obstante, una detallada revisión de la indexación hace sospechar que tal vez las fases no sean capaces de justificar la intensidad observada, al detectar picos que no son proporcionales a la intensidad esperada de ellos. Los detalles se explican en la Figura 5.12.



**Figura 5.11.** Ajuste de perfil de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial) con las fases Al, Si, Zn, MgZn<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, Mg<sub>2</sub>Si y Pt (del portamuestras). En rojo, puntos experimentales. En negro, ajuste realizado. En azul, diferencia entre los datos experimentales y los calculados en el ajuste. En verde, picos de Bragg de las fases indicadas. En detalle, sección con 38 < 2θ < 46°, indicando la posición de las reflexiones de aluminio y platino. Dichos picos incluyen líneas de difracción de fases intermetálicas, pero no se han añadido en esta ocasión.

Rp = 15,5%, Rwp = 13,9%, Rexp = 10,40%.



**Figura 5.12.** Detalle de la indexación con el programa HighScore Plus de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial). El pico hallado hacia 45° podría justificarse como la suma de las intensidades de las reflexiones Al (2 0 0) y Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (3 3 0), vista la intensidad de las reflexiones Al (1 1 1) y Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> (3 2 2). En el caso del platino, su reflexión (1 1 1) en torno a 39° (la línea aparece algo desplazada; recordemos que el portamuestras no tiene las mismas características que la referencia de la base de datos) y la reflexión (2 0 0) podrían considerarse proporcionales. Sin embargo, se observa que la intensidad de la reflexión (2 0 1) de la fase MgZn<sub>2</sub>, que no se solapa con ninguna otra, es algo inferior a la línea de referencia. Por proporcionalidad, lo mismo debería ocurrir con la reflexión (2 0 2), de modo que debe existir alguna otra fase que justifique que la intensidad observada en el entorno de 45,5° sea muy superior. En el recuadro, fases indexadas y su referencia ICDD.

Estas sospechas se confirman al realizar el ajuste Rietveld y detectar que, de hecho, falta una fase. La falta de intensidad se produce, precisamente, entre los picos de aluminio y platino (Figura 5.13). El ajuste añadiendo una fase con las mismas características cristalográficas que el aluminio (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ) pero con un parámetro de red inferior, simulando una mayor concentración de zinc, consigue resolver el modelo estructural con precisión suficiente (Figura 5.14).

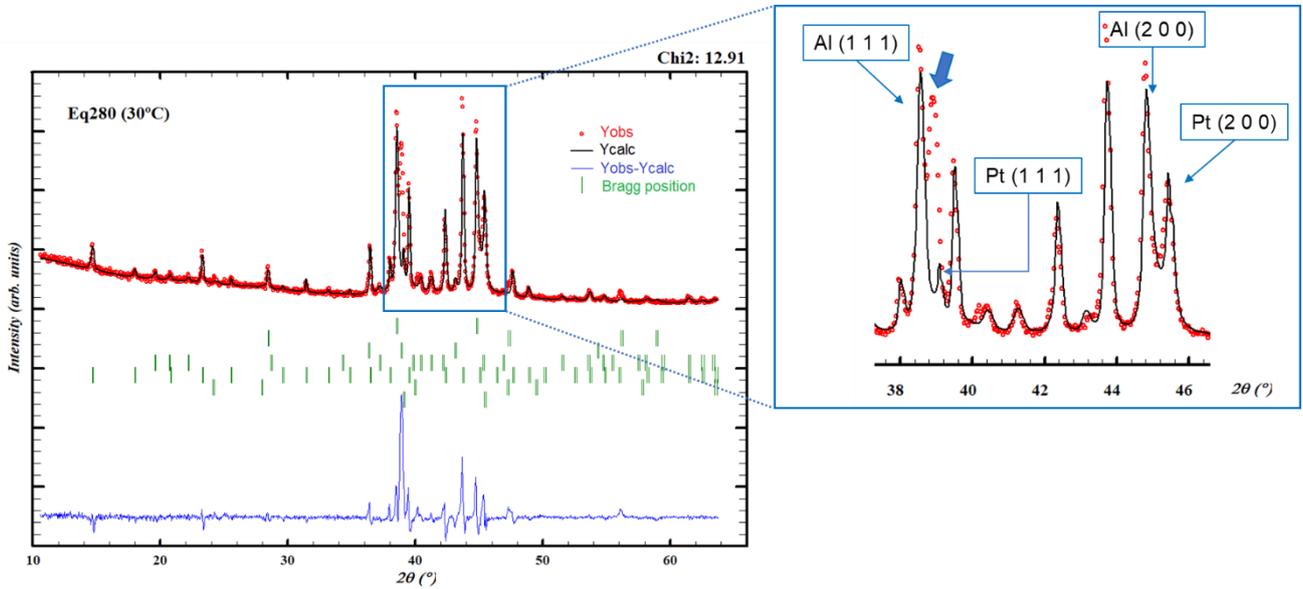


Figura 5.13. Ajuste Rietveld de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial), partiendo de los datos del ajuste de perfil de la Figura 5.11. Destaca el aspecto de la curva en azul (la diferencia entre los datos experimentales y los calculados), de un aspecto muy diferente al de la figura anterior. En detalle, sección donde se hace patente la falta de una fase para justificar los picos observados (flecha gruesa).  
 $R_p = 36,6\%$ ,  $R_{wp} = 38,6\%$ ,  $R_{exp} = 10,72\%$ .

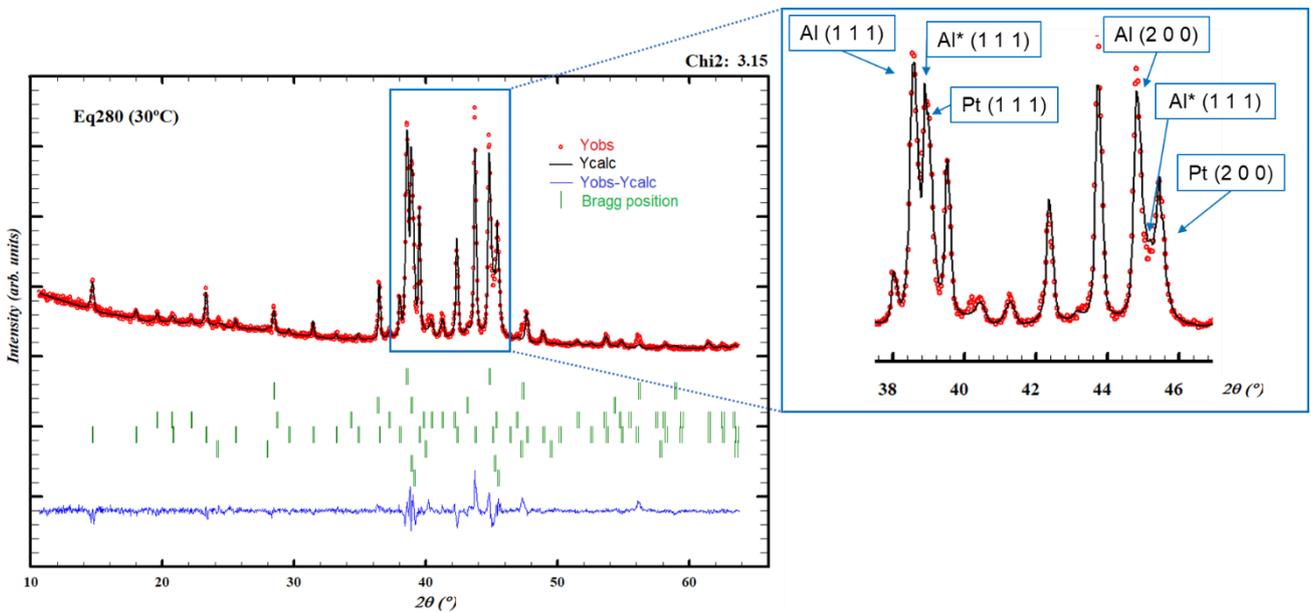
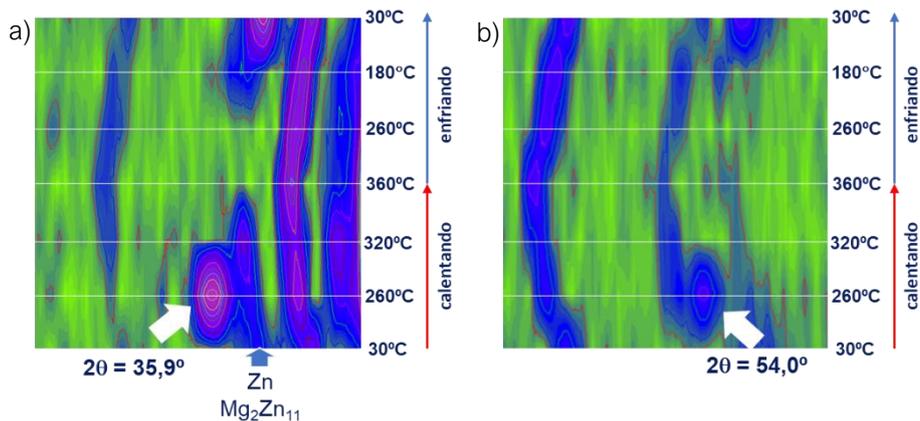


Figura 5.14. Ajuste Rietveld de la muestra Eq280 a 30°C (medida inicial) asumiendo la existencia de una fase extra, identificada como Al\*, con parámetro de red  $a = 4.00894\text{\AA}$ , mientras que el parámetro de red del aluminio se sitúa en  $a = 4.04280\text{\AA}$ .  
 $R_p = 20,5\%$ ,  $R_{wp} = 18,7\%$ ,  $R_{exp} = 10,54\%$ .

En realidad, el hecho de que se trate de la fase  $\alpha'$  es una hipótesis; de ahí que la hayamos denominado Al\*. No obstante, Trujillo identifica en su trabajo dos fases Al-Zn con mayor y menor concentración de zinc en la muestra As Cast de esta misma aleación [3]. Skoko *et al.*, por su parte, someten sus muestras de aluminio con 40 y 48% atómico de zinc (templadas hasta temperatura ambiente desde la solución sólida y envejecidas naturalmente durante 11 meses) a un ciclo de calentamiento y enfriamiento en el difractómetro y también hallan la presencia de la fase  $\alpha'$  a temperatura ambiente, aunque sólo durante el ciclo de enfriamiento [25]. Con el objetivo de verificar que se trata de dicha fase, se requerirían ensayos de difracción de rayos X en un equipo de mayor precisión y a temperatura ambiente, eliminando así las reflexiones del platino y obteniendo mejores resultados a mayores ángulos.

Además de esta fase Al\*, se observa otra fase desconocida en todas las medidas realizadas a 260°C durante el ciclo de calentamiento (salvo para la muestra Eq280). Las dos reflexiones, asignadas a la misma fase desconocida, se detectan fácilmente con el programa EVA 2 (Figura 5.15). Según se puede comprobar en la figura, la fase surge a alguna temperatura entre 30 y 260°C, para desaparecer entre 260 y 320°C. Más probable es que desaparezca entre 260 y 280°C, dado que no está presente en la muestra Q280 a temperatura ambiente. Se asume que existen otras reflexiones superpuestas a las ya conocidas, pero que a priori no se pueden diferenciar; ello dificulta seriamente su indexación.

Dado que la aleación contiene cobre residual, se ha probado a indexar fases de los sistemas Cu-Al y Cu-Zn; igualmente se ha intentado con fases ternarias y cuaternarias con Fe, sin éxito. Finalmente, la fase más próxima hallada ha sido SrZn<sub>13</sub> (PDF: 04-013-4885) (Figura 5.16), con la que se ha conseguido ajustar el perfil satisfactoriamente (Figura 5.17). En realidad, en los ensayos preliminares de la muestra envejecida se había hallado una fase de alto contenido en zinc y con estroncio, que bien podría tratarse de SrZn<sub>13</sub> (Figura 5.18). La información hallada sobre esta fase, cuyas características físicas y cristalográficas se muestran en el ANEXO 3: Estructura cristalina de las fases indexadas, no es muy extensa, pero su posible participación en los tratamientos térmicos se discute en el siguiente apartado.



**Figura 5.15.** Imagen de la composición de la muestra Eq380 con el programa EVA2. Se señala: a) la reflexión de una fase desconocida hallada junto a las reflexiones (0 0 2) y (2 2 2) de Zn y Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, respectivamente; b) otra reflexión, se asume que de la misma fase, a mayores ángulos.

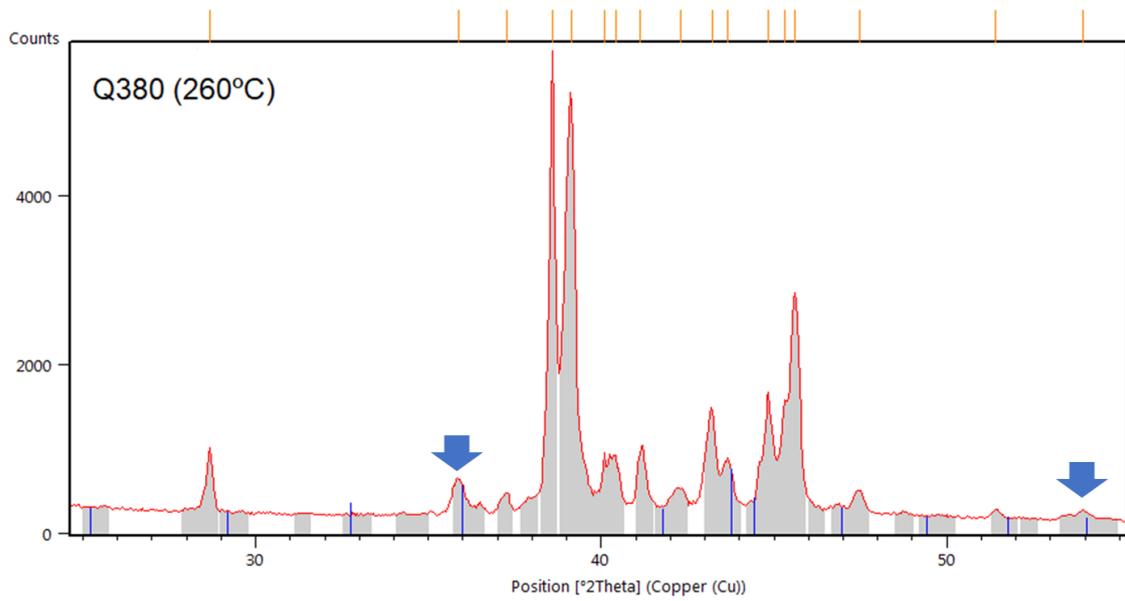


Figura 5.16. Líneas de difracción de la fase  $\text{SrZn}_{13}$  (PDF: 04-013-4885) en la muestra Q380 a 260°C. Las flechas indican las reflexiones detectadas previamente con el programa EVA 2. .

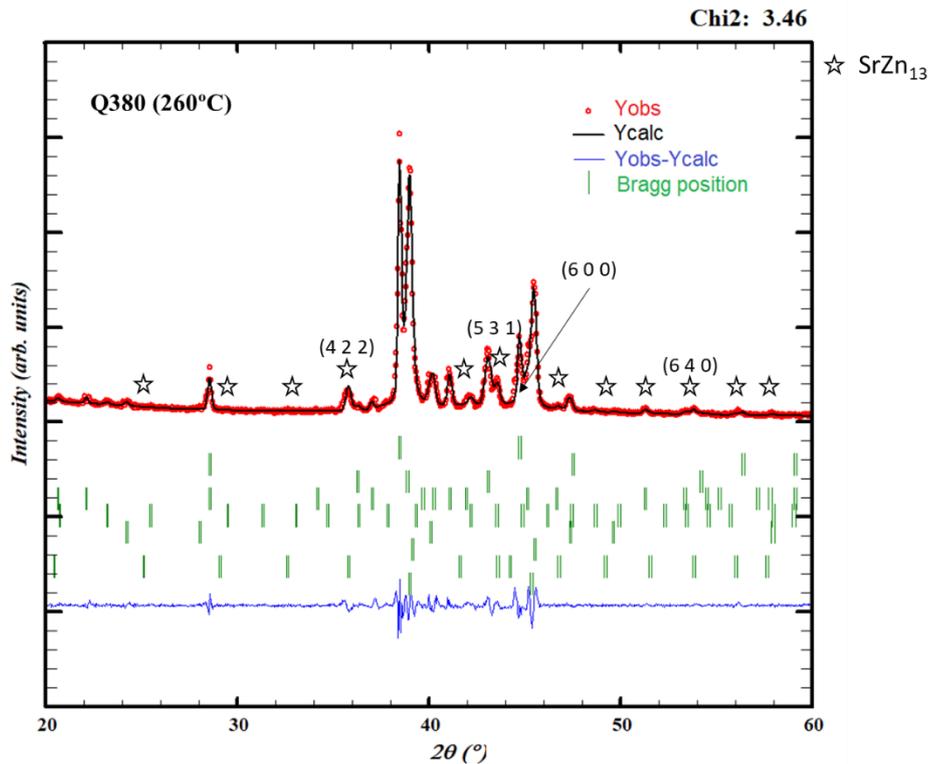
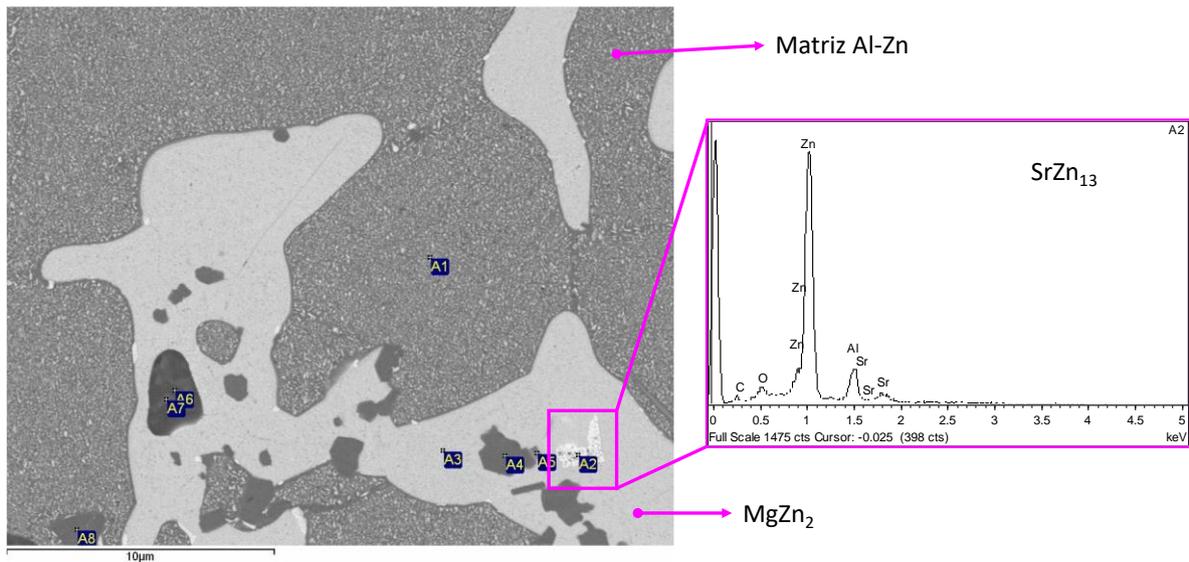


Figura 5.17. Ajuste de perfil de la muestra Q380 a 260°C con las fases: Al, Si, Zn,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Pt,  $\text{SrZn}_{13}$  y  $\text{Al}^*$ . Se indican las tres reflexiones de mayor intensidad y aquella correspondiente a  $2\theta = 54,0^\circ$ .  
 $R_p = 21,4\%$ ,  $R_{wp} = 18,5\%$ ,  $R_{exp} = 9,96\%$ .



**Figura 5.18.** Imagen de SEM (barra de escala de 10μm) y resultado del análisis EDS en la muestra envejecida, perteneciente a la etapa de ensayos preliminares. Destaca una fase más clara, con mayor contenido en zinc, sobre una partícula de  $MgZn_2$ , que podría corresponder con  $SrZn_{13}$ .

### 5.3 EVOLUCIÓN DE LAS FASES CON LA TEMPERATURA

Observemos la evolución de las fases con zinc ( $Zn$ ,  $MgZn_2$ ,  $Mg_2Zn_{11}$  y  $SrZn_{13}$ ) con la temperatura partiendo en las muestras As Cast (**Figura 5.19**) y Eq280 (**Figura 5.20**). No se entra a evaluar la matriz, dado que los picos de Al y Al\* están superpuestos con los de otras fases y la evaluación debería ser cuantitativa. Ajustes Rietveld de calidad para cada una de estas muestras conllevan mucho tiempo y quedan fuera del objetivo del trabajo. Así, nos centraremos en el estudio de la evolución de las fases intermetálicas y de Zn de manera cualitativa. Tal y como se ha indicado previamente, la historia térmica afecta a las fases observadas. Esto se mantiene también en la descripción a continuación:

- Inicialmente hallamos en ambas las fases  $Zn$ ,  $MgZn_2$  y  $Mg_2Zn_{11}$ , siendo  $Zn$  la preferente en la muestra As Cast y  $Mg_2Zn_{11}$  en la muestra Eq280.
- A 260°C se observa en la muestra As Cast que la proporción de  $Zn$  disminuye mientras que la del  $Mg_2Zn_{11}$  aumenta; el zinc HCP enriquece el material en  $Mg_2Zn_{11}$ . El magnesio necesario para ello podría provenir de la fase intermetálica  $MgZn_2$ , cuyos picos disminuyen en intensidad a esta temperatura. Además, el zinc interviene en la generación de la fase  $SrZn_{13}$ . Se desconoce si parte del zinc está también disolviéndose en la matriz. En la muestra Eq280, la poca cantidad de fase  $Zn$  que había está ya disuelta o no se consigue detectar. Así, se observa un incremento en la proporción de  $Mg_2Zn_{11}$ , pero no llega a nuclear la fase  $SrZn_{13}$ .
- A los 320°C, la fase HCP de  $Zn$  está completamente disuelta. Se cree que esta disolución se produce en la matriz, pues el contenido en  $Mg_2Zn_{11}$  no aumenta desde los 260 a los 320°C. Es más, en la muestra Eq280, donde las cantidades iniciales de  $Mg_2Zn_{11}$  son muy superiores a las halladas en la muestra As Cast y donde apenas hay  $Zn$ , se observa que la fase  $Mg_2Zn_{11}$  tiene menor intensidad a 320 respecto a 260°C. No obstante, la intensidad de  $MgZn_2$  se incrementa ligeramente. Todo ello hace pensar, por tanto, que entre los 260 y 320°C se produce la disolución total de  $Zn$  en la matriz y parcial de  $Mg_2Zn_{11}$  en la matriz y en forma de  $MgZn_2$ . La fase  $SrZn_{13}$  no se detecta.
- Alcanzados los 360°C, la fase  $Mg_2Zn_{11}$  está disuelta. Del aumento en el tamaño de los picos de  $MgZn_2$  se deduce que la fase no se disuelve por completo en la matriz y pasa a formar parte de la fase  $MgZn_2$ .

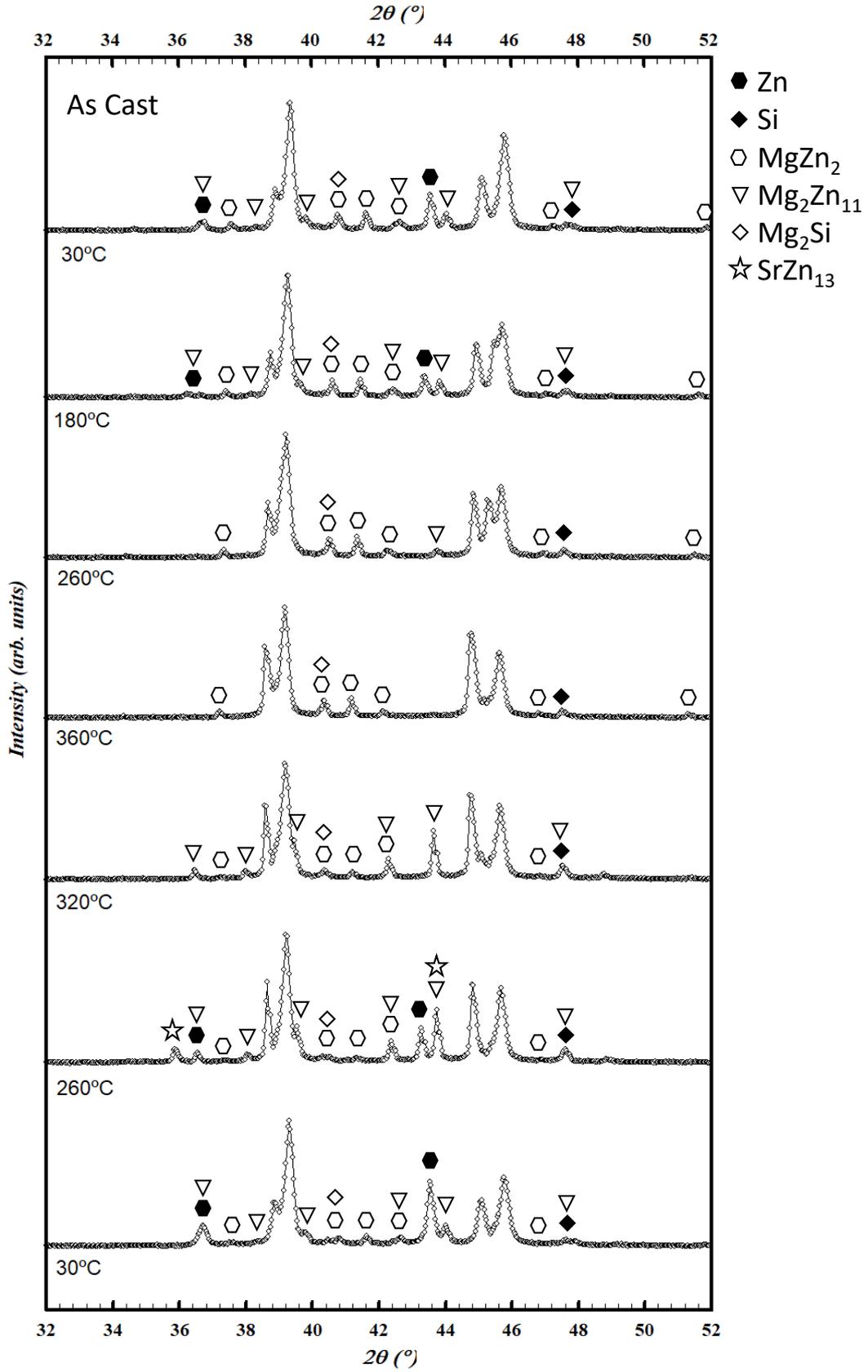


Figura 5.19. Sección de los diagramas de difracción a diferentes temperaturas para la muestra As Cast. El ciclo de temperaturas se inicia de abajo a arriba; es decir, se inicia a 30°C (diagrama inferior) para alcanzar los 360°C y terminar de nuevo a temperatura ambiente (diagrama superior).

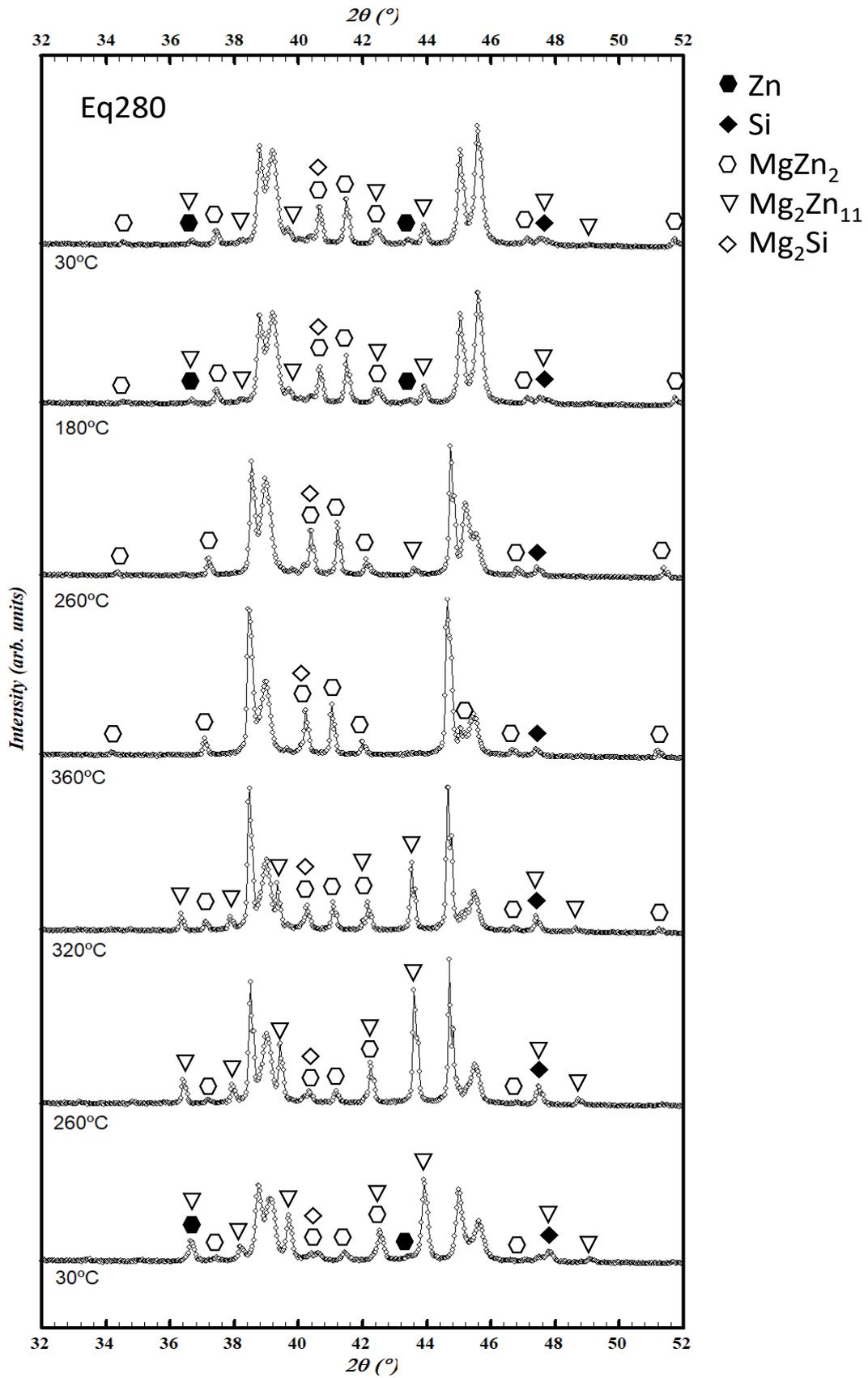


Figura 5.20. Sección de los diagramas de difracción a diferentes temperaturas para la muestra Eq280.

- Al enfriar hasta 260°C se observa el inicio de la precipitación de la fase  $Mg_2Zn_{11}$ , mientras que la fase Zn no se detecta hasta 180°C. Cabe destacar que en la medida final a 30°C la distribución de fases precipitadas es diferente a la que había al inicio. Aparentemente, la proporción de  $MgZn_2$  obtenida a 360°C se mantiene estable durante el enfriamiento, y es superior a la que había en la medida inicial en ambas muestras. En la muestra Eq280 queda patente la disminución de la fase  $Mg_2Zn_{11}$  en favor de  $MgZn_2$ . En la muestra As Cast, la caída es más pronunciada en la cantidad de fase Zn.

Respecto a la fase  $Mg_2Si$ , no se aprecia evolución alguna con la temperatura. Es cierto que en algunas medidas cuesta detectarla, pero aparentemente se debe a la muestra específica y no a transformaciones que estén teniendo lugar con la temperatura. Es decir, en aquellas muestras en las que inicialmente se detecta, se sigue identificando en las sucesivas temperaturas, aunque con posibles dificultades por el desplazamiento de los máximos. Si por el contrario no es detectable a 30°C, seguirá sin serlo a temperaturas superiores. La explicación para este comportamiento se hallaría en la heterogeneidad entre muestras.

Por último, de cara a evaluar la factibilidad de la participación de la fase  $SrZn_{13}$  en las reacciones que tienen lugar en la aleación a 260°C, se han buscado diagramas de fase del sistema Mg-Sr-Zn, hallando el diagrama de liquidus desarrollado por Aljarrah *et al.* [47]. De acuerdo con los autores, existen cinco puntos invariantes ternarios en los que participa este intermetálico. De ellos, destacan los dos que se muestran en la **Tabla 5.1**, los únicos en los que participan fases indexadas en nuestra aleación. En nuestro caso no hay una transformación a líquido a 260°C y las transformaciones indicadas tienen lugar a temperaturas superiores, pero es de destacar la existencia de reacciones entre Zn,  $MgZn_2$ ,  $Mg_2Zn_{11}$  y  $SrZn_{13}$  cuando, además, el contenido en estroncio es mínimo. Por tanto, parece factible que a 260°C, cuando sabemos que existen reacciones entre Zn,  $MgZn_2$  y  $Mg_2Zn_{11}$ , pueda participar también  $SrZn_{13}$ .

No obstante, cabe preguntarse dónde se halla el estroncio cuando no forma la fase  $SrZn_{13}$ . En los ensayos realizados sobre la aleación Zn-27%Al-6%Si [44], donde se añade Sr como modificador, los autores observan que los cristales primarios de silicio son ricos en estroncio y a medida que baja la temperatura detectan intermetálicos con estroncio en el líquido, pero no los identifican. Otros estudios sobre la aleación Zn-27%Al-3%Si [48], donde emplean una cantidad de estroncio mucho mayor (0,2% frente al 0,03% en peso empleado en nuestros ensayos) confirman el enriquecimiento en estroncio de los cristales primarios de silicio. De hecho, observan que, en algunos casos, este elemento evoluciona al intermetálico  $Al_2Si_2Sr$ , mientras que en otros se presenta como átomo independiente. Un comportamiento similar se da en aleaciones con silicio eutéctico, como Al-10%Si [49]. Los autores determinaron que el estroncio se segrega junto al aluminio y el silicio en la fase de silicio eutéctico.

En cambio, en análisis realizados sobre muestras de la aleación Al-6,5Si-42Zn a la que se añade 0,09% Sr [50], los investigadores no hallan pruebas de que el estroncio se concentre en las partículas de silicio. Creen que la causa se halla en la pequeña cantidad de modificador añadida. En los ensayos de difracción de rayos X a 30°C no hallan ninguna fase de estroncio, igual que en nuestro caso.

Respecto al comportamiento del elemento en esta clase de aleaciones durante posteriores tratamientos térmicos, no se han encontrado estudios que lo investiguen.

Transformación	Temperatura (°C)	%Mg (at.)	%Sr (at.)	%Zn (at.)
$L + SrZn_{13} \leftrightarrow Mg_2Zn_{11} + Zn$	~ 367	7,0	1,8E-8	93,0
$L + MgZn_2 + SrZn_{13} \leftrightarrow Mg_2Zn_{11}$	~ 381	8,7	4,8E-8	91,3

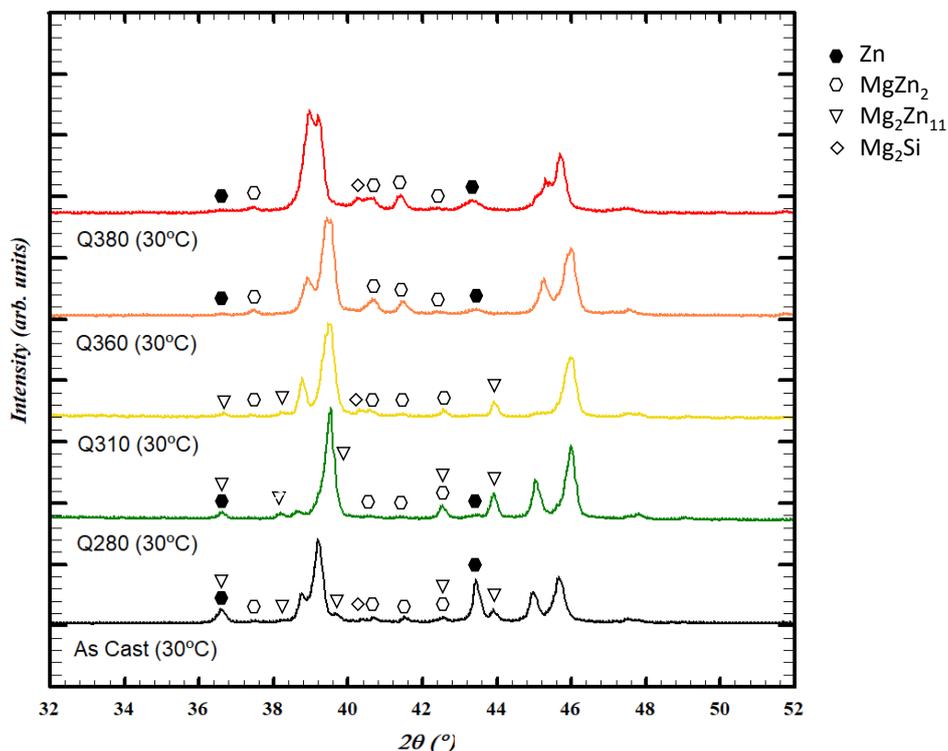
**Tabla 5.1.** Transformaciones halladas en el sistema Mg-Sr-Zn donde intervienen fases indexadas en la aleación bajo estudio [47]. En el artículo no aparece explícitamente la fase  $MgZn_2$  sino Laves\_C14, pero se ha identificado como tal siguiendo las directrices de [3].

## 5.4 COMPARATIVA CON LOS RESULTADOS DE DSC Y FACTSAGE

Los resultados de DSC nos permiten precisar las temperaturas de las transiciones observadas en los diagramas de rayos X del apartado anterior. Con dicho fin, se ha procedido a representar los diagramas a 30°C (medidas iniciales) de las muestras templadas (**Figura 5.21**) y las curvas de DSC de los especímenes originales de los que se obtuvieron las muestras de difracción (**Figura 5.22**).

La primera temperatura de transición es de 285°C y se trataría de la disolución de la fase Zn y la disolución parcial de  $Mg_2Zn_{11}$ . Se incluiría también la disolución de la fase  $SrZn_{13}$ , si está presente. La muestra templada desde 280°C muestra cierto contenido, muy bajo, de la fase Zn. No se puede determinar si tal contenido proviene de que no se ha completado su disolución durante el tratamiento o de la propia precipitación natural tras el temple (en los siguientes párrafos se detalla al respecto). De hecho, destaca que, salvo en la muestra Q310, en todas las demás existe cierta proporción de Zn, reforzando esta última idea. Por tanto, asumimos que la disolución se produce en un rango, entre 280 y 285°C. Si observamos el diagrama previsto por FactSage a 280°C (**Figura 5.23**), se estima una posible pero poco probable presencia de Zn, que desaparece a temperaturas superiores (310°C) para el entorno de nuestra composición.

Durante el enfriamiento en el difractómetro se ha observado la precipitación del zinc a temperaturas por debajo de 260°C, a 180°C (**Figura 5.19** y **Figura 5.20**). Sin embargo, tal transición no es detectada inicialmente en el DSC (**Figura 4.4**). Skoko *et al.* sí que la identifican en sus ensayos de DSC con aleaciones Al-Zn, pero la transición durante el enfriamiento se produce en un intervalo de temperaturas mucho mayor que durante el calentamiento [25], de modo que el pico generado al enfriar es mucho más pequeño. Buscando expresamente tal pico, termina por hallarse en la curva correspondiente al enfriamiento de la muestra Q280 a 229,6°C (recordemos que esta muestra ha sido previamente fundida en el propio DSC). Igualmente podría existir otro pico en la muestra As Cast a 195,2°C. Ambos picos se muestran en la **Figura 5.24** y las temperaturas son coherentes con la aparición de la fase Zn a 180°C en los ensayos de difracción.



**Figura 5.21.** Diagramas a 30°C (medidas iniciales) de las muestras templadas. Se incluye el perfil de la muestra As Cast como referencia.

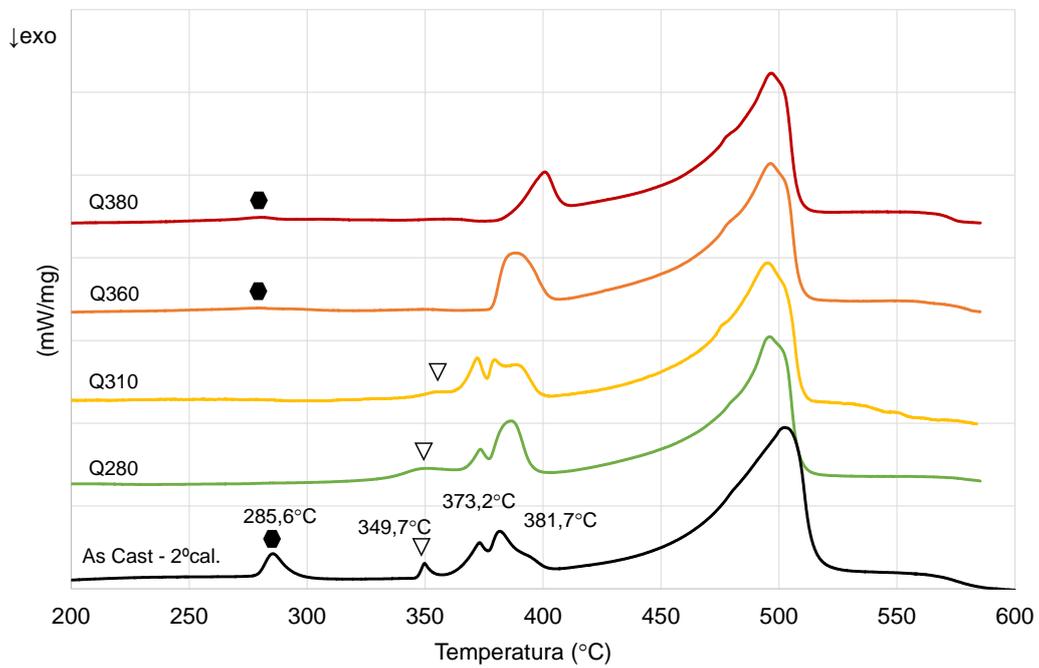


Figura 5.22. Curvas de DSC de las muestras templadas y de la muestra As cast (misma curva que la de la Figura 4.4). Se indican las fases principales que participan en cada transformación.

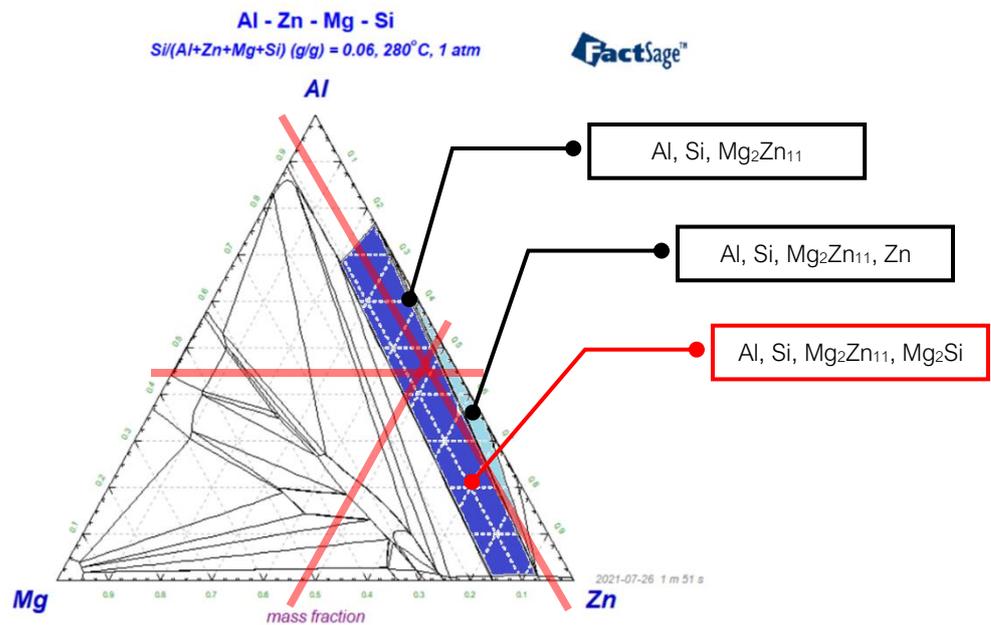
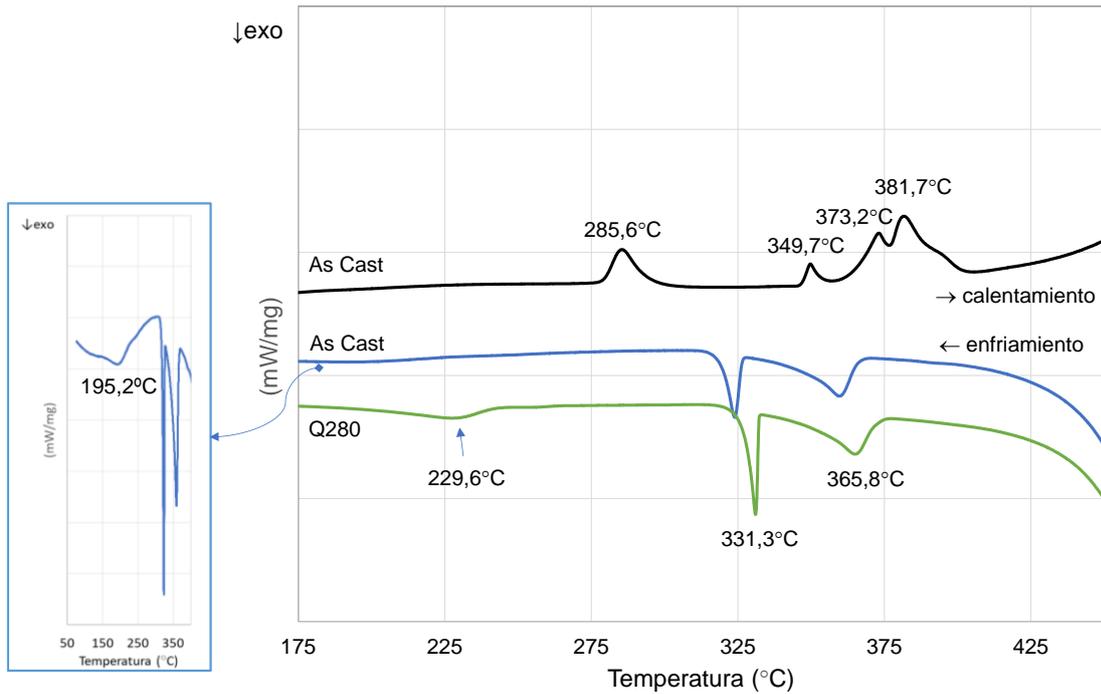
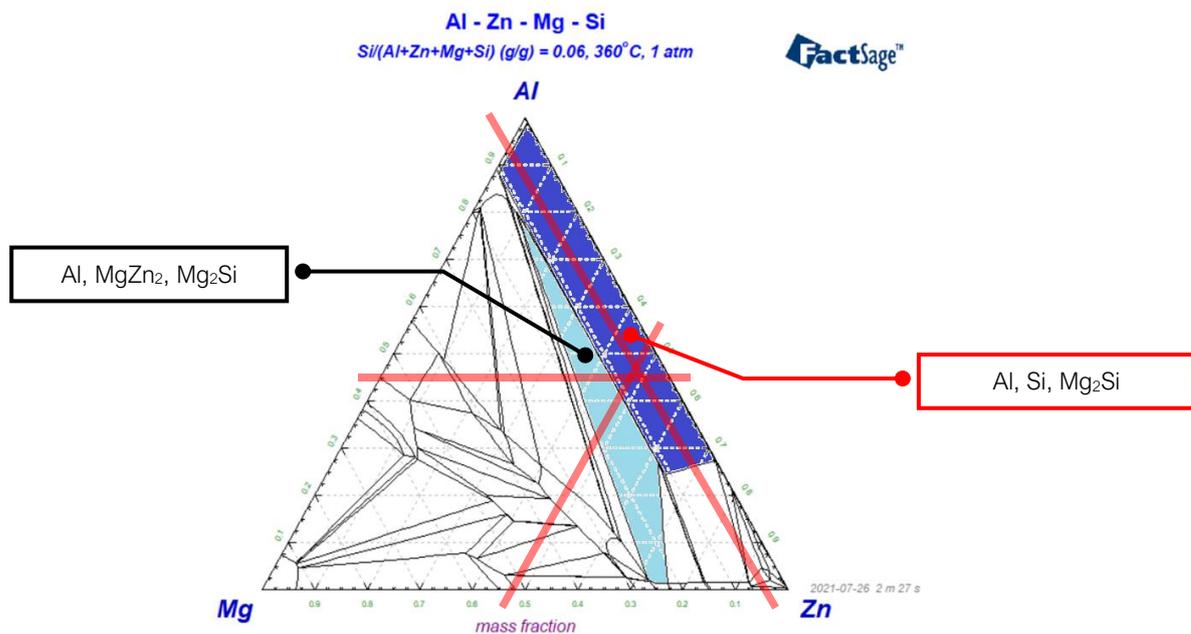


Figura 5.23. Diagrama de fases de la aleación a 280°C previsto por FactSage. Al igual que en Figura 5.8 en azul oscuro se indican el dominio y las fases previstas por composición; en azul claro, dominios más próximos.



**Figura 5.24.** Curvas de DSC de las muestras As Cast y Q280 durante el enfriamiento. Se añade también la curva de calentamiento de la muestra As Cast a modo de referencia. En la muestra Q280 se observa un pico a 229,6°C que se cree correspondiente a la precipitación del zinc. Tal y como cabía esperar de la literatura, es más pequeño que durante el calentamiento. A la izquierda, detalle de la curva As Cast mostrando un posible pico a 195,2°C.

En cuanto a la temperatura de disolución total de  $Mg_2Zn_{11}$ , según los resultados del apartado anterior se halla entre 320 y 360°C, de modo que se trataría del pico hallado en el DSC a 350°C. El difractograma de Q310 confirma la presencia aún de esta fase, que desaparece en el perfil de Q360. Igualmente, FactSage prevé su ausencia a 360°C (**Figura 5.25**).



**Figura 5.25.** Diagrama de fases de la aleación a 360°C según la simulación de FactSage. A 380°C no hay cambios respecto a las fases en los dominios indicados.

Las dos transformaciones mencionadas están recogidas en los diagramas de fases del sistema ternario Al-Mg-Zn, aunque con temperaturas teóricas algo inferiores (**Tabla 5.2**).

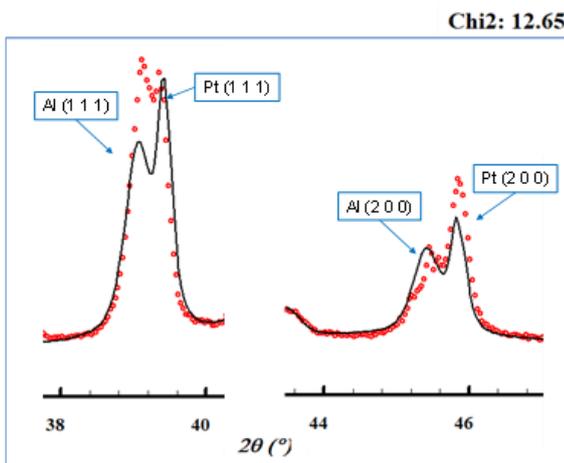
Respecto a la desaparición del rango de inmiscibilidad para dar lugar a una única fase de aluminio, FactSage estima que esta transición ocurre a unos 360°C en la simulación de solidificación (**Figura 4.2**). Los diagramas ternarios no dan ninguna información al respecto. Comparando con nuestros resultados, es cierto que en los difractogramas Q360 y Q380 (medidas iniciales a 30°C) se siguen observando las fases Al y Al\* (**Figura 5.26**), pero este hecho podría explicarse por la precipitación natural que tiene lugar tras el temple (**Figura 2.6**). Es por ello que se inspeccionan los difractogramas realizados a 360°C y aparentemente aún no se ha completado la transformación (**Figura 5.27**). Esto contradice la hipótesis inicial de Trujillo de que a dicha temperatura se estaría produciendo el fin del rango de inmiscibilidad. Con todo, no podemos confirmar sus hipótesis respecto a las transiciones que tienen lugar entre 370 y 390°C.

Finalmente, destaca el hecho de que la fase  $MgZn_2$  está presente en todas las muestras y a todas las temperaturas. Esta es otra diferencia importante respecto a la previsión de FactSage, que, por un lado, prevé su aparición en esta aleación únicamente a temperatura ambiente y, por otro, estima una microestructura principalmente de aluminio donde la fase Zn y todas las fases intermetálicas que contienen zinc están disueltas ya desde los 360°C.

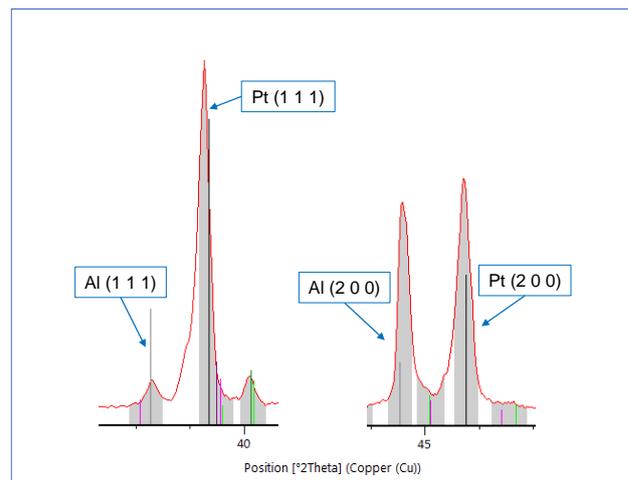
La **Tabla 5.3** resume las diferencias entre las fases previstas en los diagramas ternarios de FactSage y las halladas en nuestras muestras.

Transformación	Experimental		Bibliografía		
	Temp. (°C)	Método	Temp. (°C)	Sistema	Ref.
(Al) + (Zn), $Mg_2Zn_{11} \rightarrow (Al, Zn)$	280 – 285°C	XRD, DSC	277	Al-Mg-Zn	[51]
$Mg_2Zn_{11} + (Al) \rightarrow MgZn_2 + (Al, Zn)$	350	XRD, DSC	331	Al-Mg-Zn	[51]

**Tabla 5.2.** Temperaturas experimentales de las transformaciones y su comparativa con aquellas halladas en la bibliografía



**Figura 5.26.** Ajuste Rietveld de la muestra Q380 a 30°C (medida inicial). Se observa la necesidad de una fase más que justifique la intensidad observada.  
 $R_p = 37\%$ ,  $R_{wp} = 32,5\%$ ,  $R_{exp} = 9,91\%$ .



**Figura 5.27.** Indexación de la muestra Q280 a 360°C. Las intensidades de los picos de Al y Pt no se pueden justificar únicamente con dichas fases.

Isoterma (°C) en FactSage	Al#1		Si		Zn		MgZn <sub>2</sub>		Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>		Mg <sub>2</sub> Si		Al#2		Comparada con:
30	x	o	x	o		o	x	o	x	o		o		o	As Cast 30°C
180	x	o	x	o		o		o	x	o	x	o		o	As Cast (180°C, enfr.)
260	x	o	x	o		o		o	x	o	x	o		o	As Cast (260°C)
280	x	o	x	o		o		o	x	o	x			o	Q280 (30°C)
310	x	o	x	o				o	x	o	x	o		o	Q310 (30°C)
320	x	o	x	o				o	x	o	x	o		o	As Cast (320°C)
360	x	o	x	o				o			x	o		o	As Cast (360°C)
380	x	o	x	o		o		o			x	o		o	Q380 (30°C)

Tabla 5.3. Fases previstas en los diagramas ternarios de FactSage (x) comparadas con aquellas observadas en las muestras (o).

## 5.5 DISEÑO DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS

En el trabajo experimental desarrollado se ha podido comprobar la influencia de la historia térmica en la prevalencia de unas u otras fases. Se ha comprobado que:

- Cuando la muestra As Cast alcanza los 360°C, tanto Zn como Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> están disueltos en la matriz (**Figura 5.28**). No obstante, sigue estando presente la fase MgZn<sub>2</sub>, a diferencia de lo indicado por FactSage, que estima que todo el zinc está disuelto en la matriz (**Tabla 5.3**). Si sometemos a la muestra al ciclo correspondiente a Q360 (24 horas a 325°C, seguido de 24 horas a 360°C) y templamos hasta temperatura ambiente, vemos que efectivamente, la matriz se ha ido enriqueciendo en zinc. La presencia de zinc de estructura HCP en esta muestra se cree debida a la precipitación natural de la fase tras el temple. Si en lugar de someterla a dicho ciclo térmico hubiéramos iniciado el enfriamiento al alcanzar los 360°C (estado equivalente a Eq360), a temperatura ambiente la matriz permanecería enriquecida en zinc y precipitaría zinc HCP, pero seguiría sin aparecer la fase Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. Además, según lo visto en el apartado 5.3, el contenido en MgZn<sub>2</sub> sería superior al que había inicialmente a 30°C.
- Cuando, en lugar de hasta 360°C, calentamos la muestra As Cast hasta 260°C, vemos que aún tenemos zinc sin disolver. Si subimos 20°C y mantenemos la muestra a dicha temperatura durante 24 horas (estado Q280), la fase de zinc se disuelve en la matriz (de nuevo, el contenido mínimo hallado se considera precipitación natural posterior). Si en lugar de realizar tal isoterma enfriamos la muestra lentamente (estado Eq280), la matriz de aluminio expulsa parte del zinc pero este apenas precipita como fase hexagonal, sino que se combina con el magnesio, aumentando de manera significativa el contenido de Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>.

El fenómeno de intercambio entre Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> y MgZn<sub>2</sub> se ha observado también en otros estudios, aunque con diferentes resultados. En la aleación ZnMg<sub>0,8</sub>Ca/Sr<sub>0,2</sub> fundida en lingotes [52], los autores hallan ambas fases en el centro de los mismos, pero preferentemente Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> cerca de la piel. Este hecho puede explicarse por el crecimiento competitivo entre ellas, ya mencionado en la sección 5.2. Cuando realizan un tratamiento de recocido a 350°C durante 4 y 8 horas, sólo hallan Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, y no MgZn<sub>2</sub>. Queda patente, por tanto, la complejidad de las aleaciones con zinc y magnesio.

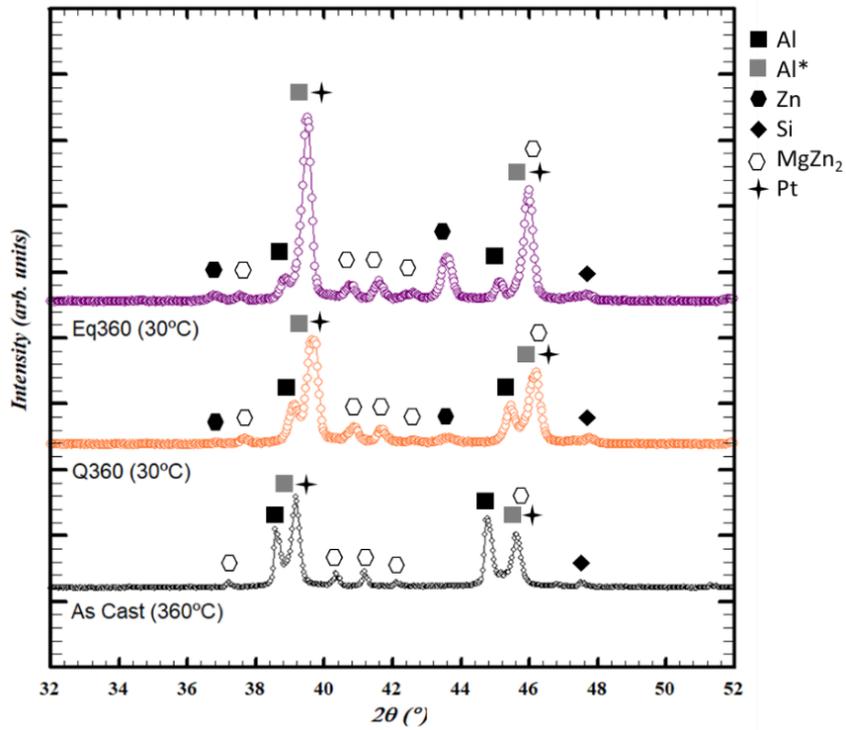


Figura 5.28. Diagramas que muestran el estado inicial a 360°C y el efecto que producen el temple y el enfriamiento lento desde esa temperatura hasta temperatura ambiente.

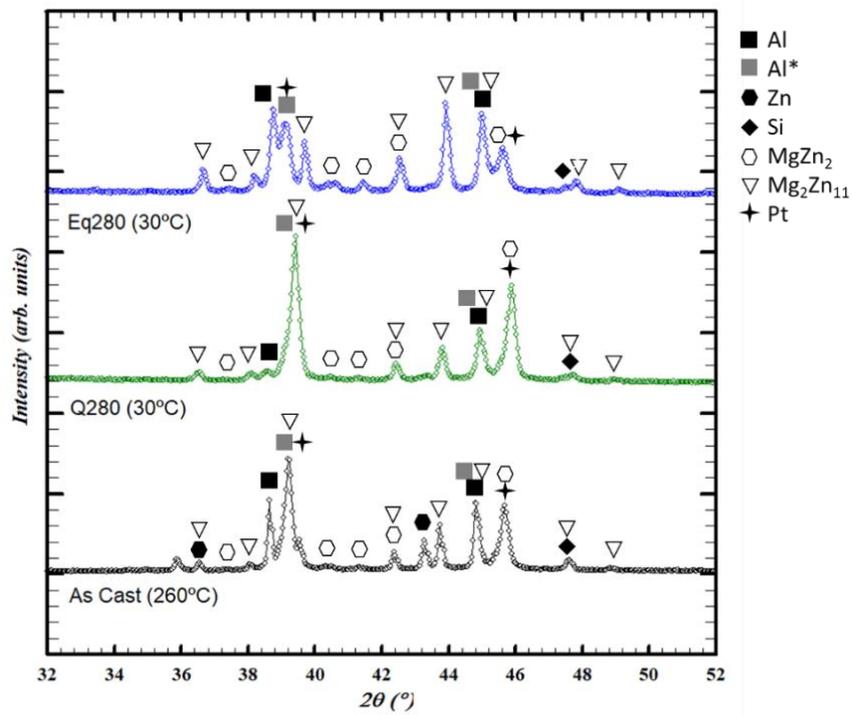


Figura 5.29. Diagramas que muestran el estado inicial a 260°C y el efecto que producen el temple y el enfriamiento lento desde 280°C hasta temperatura ambiente. En la muestra Eq280 a 30°C destaca la escasa presencia de la fase Zn.

En resumen, con los tratamientos térmicos es posible hacer prevalecer una u otra fase: según lo observado, para que la precipitación de la fase  $Mg_2Zn_{11}$  fuera prioritaria, deberíamos homogenizar la muestra entre 260-280°C; sin embargo, para la prevalencia de la fase  $MgZn_2$  es necesario subir hasta 360°C. Esta estrategia puede ser interesante en aplicaciones de corrosión, donde el comportamiento de una y otra fase es diferente. En los ensayos electroquímicos de Jong Min Byun *et al.* se observa que, entre las fases  $MgZn_2$  y  $Mg_2Zn_{11}$ , es esta última la que mejores resultados ofrece [53].

Respecto a una potencial mejora de las propiedades mecánicas, las fases que hemos conseguido disolver y podríamos hacer precipitar en un tratamiento de envejecimiento son Zn y  $Mg_2Zn_{11}$ . Sin embargo, en los tratamientos preliminares realizados por Trujillo, con solución a 380°C y envejecimiento a 160°C durante cerca de 4 horas (ver sección 5.1), se observa únicamente la precipitación del zinc, y no la del  $Mg_2Zn_{11}$  [3]. Están presentes, por tanto, las mismas fases que en la muestra Eq360 a 30°C (no necesariamente del mismo tamaño ni fracción de volumen). Para disolver  $MgZn_2$  y  $Mg_2Si$  se requeriría subir la temperatura por encima de 380°C, algo que quedaría pendiente.



## 6 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El diseño y la fabricación de aleaciones de aluminio con el concepto de alta entropía dan lugar a microestructuras poco convencionales. El estudio de los cambios que se producen durante los tratamientos térmicos es necesario desde el punto de vista de sus propiedades y potenciales aplicaciones. Igualmente lo es para el desarrollo de un método de fabricación en estado semisólido a escala semiindustrial.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo el análisis de los diagramas de difracción a diferentes temperaturas de la aleación  $\text{Al}_{58}\text{Zn}_{28}\text{Mg}_6\text{Si}_8$  fundida, partiendo de diferentes condiciones térmicas: en bruto de colada, enfriada lentamente desde 280 y 360°C y templada en agua desde 280, 310, 360 y 380°C hasta temperatura ambiente. Los difractogramas han sido indexados comparando con la base de datos PDF-4+ y el programa EVA 2 ha permitido observar la evolución de las fases con la temperatura. Finalmente, en los casos de mayor interés se ha llevado a cabo el ajuste de perfil (método Le Bail) y de estructura (método Rietveld) con el software FullProf. Los resultados han sido comparados con ensayos preliminares de SEM, curvas de DSC y simulaciones de FactSage, llegando a las siguientes conclusiones:

- Se han identificado 8 fases: Al, Zn, Si,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ ,  $\text{SrZn}_{13}$  (a 260°C) y una última fase cúbica próxima al aluminio, que hemos denominado  $\text{Al}^*$  y que se cree que se trata de la fase  $\alpha'$  de aluminio con alto contenido en zinc que se observa en el diagrama de fases Al-Zn. Esta última fase se ha hallado incluso a temperatura ambiente. Realizar un ensayo en un equipo de mayor precisión hasta ángulos altos ayudaría a identificarla más fácilmente, en parte por la ausencia del portamuestras de platino, elemento cuyos máximos se solapan con los de la fase  $\text{Al}^*$ .
- Las previsiones de FactSage resultan sólo orientativas. Por ejemplo, los diagramas ternarios simulados no prevén la existencia de  $\text{Al}^*$  y estiman la aparición de  $\text{MgZn}_2$  en los ensayos a 30°C exclusivamente, cuando ambas fases han sido detectadas a todas las temperaturas de ensayo (ver **Tabla 5.3**). Hay que tener en cuenta que las isoterms de FactSage prevén estados estables que no se alcanzan durante el ensayo de difracción a temperaturas por encima de la ambiental. Es posible también que la fase  $\text{Al}^*$ , que en principio se cree metaestable, esté presente a temperatura ambiente porque aún no se ha alcanzado el estado de equilibrio y por ello no haya sido indicada. No obstante, eso no justifica la incoherencia del programa al indicar la existencia de la fase  $\text{Al}\#2$  en la simulación de solidificación en equilibrio entre 360-380°C y no indicarla en los diagramas ternarios a dichas temperaturas.
- La aparición, o no, de  $\text{Mg}_2\text{Si}$  resulta ser dependiente de la muestra y no de la condición térmica, demostrando que existe cierta heterogeneidad entre muestras.
- El estroncio se había añadido al material con el objetivo de modificar las fases de silicio durante la solidificación. En ensayos realizados sobre aleaciones Zn-27%Al-Si modificadas con estroncio, los autores observan que los cristales primarios de silicio se enriquecen en Sr. En nuestro caso, en los ensayos a temperatura (260°C) se ha observado la formación de la fase  $\text{SrZn}_{13}$ , que participa en las reacciones que tienen lugar en la aleación. Además, la fase había sido detectada en la muestra preliminar que había sido sometida a tratamiento de solución y precipitación artificial a 160°C. Por lo tanto, el elemento deja de ser inocuo y sería necesario conocer el rango de temperaturas en que esta fase es estable por dos razones: por un lado, porque puede afectar a las propiedades finales de la aleación, restando disponibilidad de zinc para las fases Mg-Zn; por otro, porque puede influir en los procesos de transformación que tengan lugar en su rango de estabilidad. Dadas las interacciones que se producen, convendría plantearse si se debería buscar un modificador alternativo, como sodio o tierras raras [54].

La fase  $\text{SrZn}_{13}$  se observa a 260°C en todas las muestras salvo Eq280. La razón podría estar en la heterogeneidad de las muestras o en la escasa presencia de fase Zn en ella (es la que menor cantidad de fase Zn tiene de entre las muestras medidas a 30°C), no dando lugar a su generación.

- Se han determinado las transformaciones que tienen lugar a dos de los picos registrados en los ensayos de calentamiento en el DSC. A 285°C se produce la disolución total de la fase Zn y parcial de  $Mg_2Zn_{11}$ , fase que se disuelve por completo a 350°C. Las reacciones entre 360 y 390°C no se han podido determinar. Una opción para lograrlo sería realizar los ensayos de difracción inmediatamente después del temple, evitando la posible precipitación natural del material.
- La aparición de unas u otras fases es altamente dependiente del enfriamiento e historial térmico. Según se ha observado, se puede provocar que la proporción de unas u otras fases del sistema Mg-Zn aumente en función de la temperatura de solución seleccionada. Este hecho puede ser de interés en aplicaciones con exigencias de corrosión.
- En los tratamientos de solución y temple llevados a cabo no se ha conseguido disolver más que las fases Zn y  $Mg_2Zn_{11}$ , pero teniendo en cuenta ensayos preliminares,  $Mg_2Zn_{11}$  no estaría disponible en un posterior tratamiento de precipitación y endurecimiento. Para comprender las cinéticas de precipitación en estas aleaciones, se podrían llevar a cabo ensayos de envejecimiento en el propio equipo de termodifractometría, observando cómo varían las fases con el tiempo en condiciones isoterma.
- La disolución completa de  $MgZn_2$  y  $Mg_2Si$ , fases que se esperaba poder disolver y después precipitar, se produce por encima de 380°C. Podrían probarse tratamientos de solución a temperaturas ligeramente superiores, siempre con cuidado para evitar el quemado.
- En resumen, el efecto de alta entropía deseado no se ha conseguido pero queda pendiente verificar el efecto de los tratamientos térmicos en las propiedades mecánicas antes de confirmar o descartar la potencialidad de la aleación como material estructural.

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO 1: Distancia interplanar

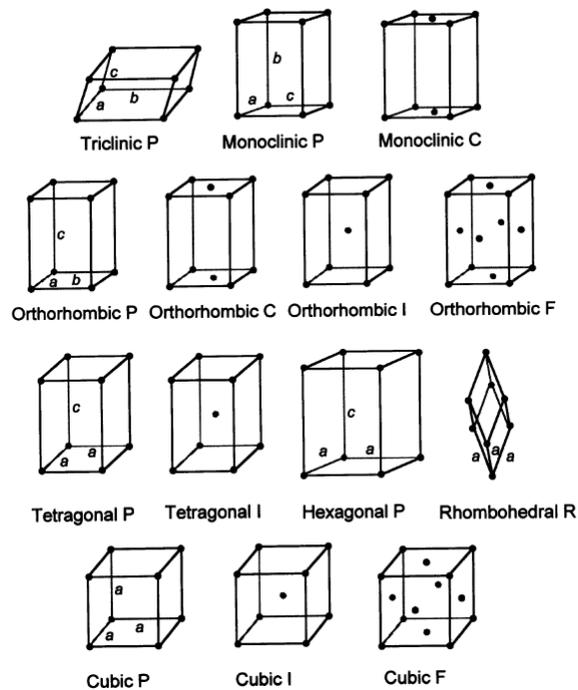
SISTEMA CRISTALINO	DISTANCIA INTERPLANAR (De [31])
Cúbico Tetragonal Ortorrómbico	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Trigonal / Romboédrico	$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3 \cos^2 \alpha + 2 \cos^3 \alpha)}$
Monoclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$ (asumiendo $\beta \neq 90^\circ$ )
Triclínico	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$ <p>donde <math>V</math> es el volumen de la celda:</p> $V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$ <p>y los coeficientes <math>S_{ij}</math> son:</p> $S_{11} = b^2 c^2 \sin^2 \alpha$ $S_{22} = a^2 c^2 \sin^2 \beta$ $S_{33} = a^2 b^2 \sin^2 \gamma$ $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)$ $S_{23} = a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$ $S_{13} = ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)$

## 7.2 ANEXO 2: Sistemas cristalinos

En la **Tabla 7.1** se muestran los siete sistemas cristalinos y los grupos puntuales y celdas de Bravais asociados a cada uno de ellos. Asimismo, se incluyen las restricciones que cada uno presenta en los parámetros de celda. En la **Figura 7.1**, representación visual de las 14 celdas de Bravais.

SISTEMA CRISTALINO (7)	GRUPO PUNTUAL (32)	RESTRICCIONES EN PARÁMETROS DE CELDA	CELDA DE BRAVAIS (14)
Triclínico	$1, \bar{1}$	-	P
Monoclínico	$2, m, 2/m$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	P, C
Ortorrómbico	$222, mm2, mmm$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Tetragonal	$4, \bar{4}, 4/m,$ $422, 4mm, \bar{4}2m$ $4/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Trigonal / Romboédrico	$3, \bar{3}$ $32, 3m, \bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ (ejes hexagonales)	R/P
Hexagonal	$6, \bar{6}, 6/m,$ $622, 6mm, \bar{6}2m$ $6/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	P
Cúbico	$23, m\bar{3}$ $432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F

**Tabla 7.1.** Clasificación y características de los sistemas cristalinos. En las celdas de Bravais, P=Primitiva, C=Centrada en las bases, I=Centrada en el cuerpo, F=Centrada en las caras, R=Romboédrica. A partir de [55].



**Figura 7.1.** Las 14 celdas de Bravais [31].

### 7.3 ANEXO 3: Estructura cristalina de las fases indexadas

Con el objetivo de tener una perspectiva visual de las fases indexadas, en las tablas a continuación se muestran las estructuras de cada una de ellas en 3D, así como algunos datos cristalográficos de interés. En la fase Al no se ha considerado el contenido en Mg y Zn en solución sólida. Igualmente, no se incluye la fase Al\*, pues en realidad no se ha conseguido indexar como tal. Los datos provienen de cada ficha de la base de datos PDF-4+.

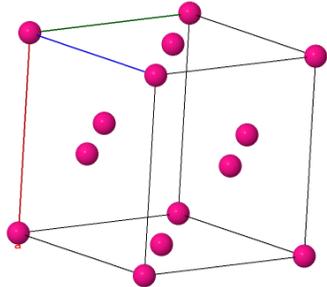
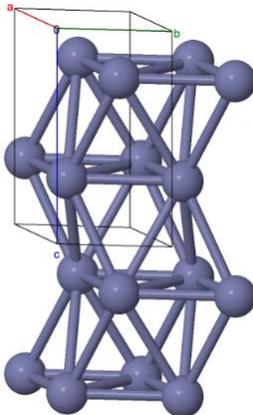
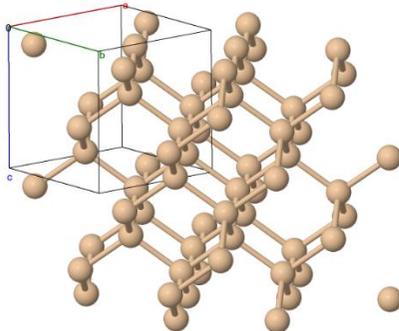
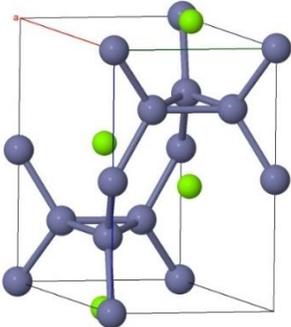
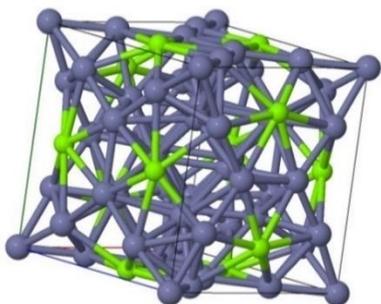
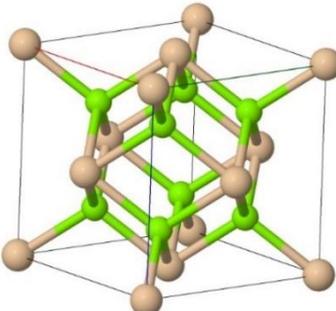
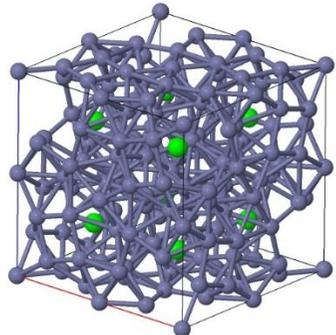
	Al	Zn	Si
	 <p>[56]</p>	 <p>[57]</p>	 <p>[58]</p>
Powder Diffraction File (PDF)	00-004-0787	01-078-9363	00-027-1402
Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$ , #225 (cúbica)	$P6_3/mmc$ , #194 (hexagonal)	$Fd\bar{3}m$ , #227 (cúbica)
Parámetro de red (Å)	$a, b, c = 4,0494$	$a, b = 2,6636 \quad c = 4,9457$	$a, b, c = 5,4309$
Ángulos (°)	$\alpha, \beta, \gamma = 90,000$	$\alpha, \beta = 90,000 \quad \gamma = 120,000$	$\alpha, \beta, \gamma = 90,000$
Volumen celda (pm <sup>3</sup> )	$66,40 \times 10^6$	$30,39 \times 10^6$	$160,18 \times 10^6$

Tabla 7.2. Estructuras cristalinas de las fases Al, Zn y Si.

	MgZn <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>11</sub>	Mg <sub>2</sub> Si	SrZn <sub>13</sub>
	 [59]	 [60]	 [61]	 [62]
Powder Diffraction File (PDF)	04-003-2083	04-007-1412	01-083-5235	04-013-4885
Grupo espacial	<i>P63/mmc</i> , #194 (hexagonal)	<i>Pm</i> $\bar{3}$ , #200 (cúbica)	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , #225 (cúbica)	<i>Fm</i> $\bar{3}c$ , #226 (cúbica)
Parámetro de red (Å)	$a, b = 5,2230$ $c = 8,5660$	$a, b, c = 8,5520$	$a, b, c = 6,3521$	$a, b, c = 12,2220$
Ángulos (°)	$\alpha, \beta = 90,000$ $\gamma = 120,000$	$\alpha, \beta, \gamma = 90,000$	$\alpha, \beta, \gamma = 90,000$	$\alpha, \beta, \gamma = 90,000$
Volumen celda (pm <sup>3</sup> )	$202,37 \times 10^6$	$625,47 \times 10^6$	$256,30 \times 10^6$	$1825,69 \times 10^6$

**Tabla 7.3.** Estructuras cristalinas de las fases intermetálicas halladas en la aleación. El zinc se representa en azul y el magnesio, en verde claro.

## 8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Zhang, *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*. Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-13-8526-1.
- [2] C. Oses, C. Toher, y S. Curtarolo, «High-entropy ceramics», *Nat Rev Mater*, vol. 5, n.º 4, pp. 295-309, abr. 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0170-8.
- [3] J. J. Trujillo Tadeo, «Diseño y Fabricación de Aleaciones Multicomponente Ligeras», Memoria del Plan de Investigación en el Programa de Doctorado, Mondragon Unibertsitatea. Faculty of Engineering, Mondragon, 2021.
- [4] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, y A. J. B. Vincent, «Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys», *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, pp. 213-218, jul. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [5] J.-W. Yeh *et al.*, «Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes», *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, n.º 5, pp. 299-303, 2004, doi: <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [6] B. Cantor, «Multicomponent high-entropy Cantor alloys», *Progress in Materials Science*, p. 100754, oct. 2020, doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100754.
- [7] D. A. Porter y K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2.<sup>a</sup> ed. CRC Press, 1992.
- [8] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, y R. O. Ritchie, «A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications», *Science*, vol. 345, n.º 6201, pp. 1153-1158, sep. 2014, doi: 10.1126/science.1254581.
- [9] Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, y Yong Zhang, Eds., *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, 1.<sup>a</sup> ed. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [10] J.-W. Yeh, «Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys», *JOM*, vol. 65, n.º 12, pp. 1759-1771, dic. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0761-6.
- [11] D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, y J. Tiley, «Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications», *Entropy*, vol. 16, n.º 1, Art. n.º 1, ene. 2014, doi: 10.3390/e16010494.
- [12] C. C. Tasan, Y. Deng, K. G. Pradeep, M. J. Yao, H. Springer, y D. Raabe, «Composition Dependence of Phase Stability, Deformation Mechanisms, and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy System», *JOM*, vol. 66, n.º 10, pp. 1993-2001, oct. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1133-6.
- [13] J.-P. Liu, J.-X. Chen, T.-W. Liu, C. Li, Y. Chen, y L.-H. Dai, «Superior strength-ductility CoCrNi medium-entropy alloy wire», *Scripta Materialia*, vol. 181, pp. 19-24, may 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.02.002.
- [14] X. Yang, S. Y. Chen, J. D. Cotton, y Y. Zhang, «Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium», *JOM*, vol. 66, n.º 10, pp. 2009-2020, oct. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1059-z.
- [15] K. Tseng, Y. Yang, C. Juan, T. Chin, C. Tsai, y J. Yeh, «A light-weight high-entropy alloy Al<sub>20</sub>Be<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>15</sub>Ti<sub>35</sub>», *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 61, n.º 2, pp. 184-188, feb. 2018, doi: 10.1007/s11431-017-9073-0.
- [16] J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, y E. M. Acuña, «Design, Microstructure and Mechanical Properties of Cast Medium Entropy Aluminium Alloys», *Scientific Reports*, vol. 9, n.º 1, Art. n.º 1, may 2019, doi: 10.1038/s41598-019-43329-w.
- [17] M. Asadikiya, S. Yang, Y. Zhang, C. Lemay, D. Apelian, y Y. Zhong, «A review of the design of high-entropy aluminum alloys: a pathway for novel Al alloys», *J Mater Sci*, vol. 56, n.º 21, pp. 12093-12110, jul. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06042-6.

- [18] J. G. Kaufman y E. L. Rooy, *Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes and Applications*, 1.<sup>a</sup> ed. ASM International, 2004.
- [19] George E. Totten, *ASM Metals Handbook Vol. 4E. Heat Treating of Nonferrous Alloys*. ASM International, 2016.
- [20] L. F. Mondolfo, *Metallography of Aluminum Alloys*. New York, J. Wiley & Sons; London, Chapman & Hall, 1943.
- [21] ASTM International, *ASTM B86-03*. 2003.
- [22] Frank Porter, *Zinc Handbook: Properties, Processing and Use in Design*. New York: Marcel Dekker, 1991.
- [23] ASM Handbook Committee, *ASM Metals Handbook Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, 1992.
- [24] J. L. Murray, «The Al-Zn (Aluminum-Zinc) system», *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, n.º 1, pp. 55-73, jun. 1983, doi: 10.1007/BF02880321.
- [25] Ž. Skoko, S. Popović, y G. Štefanić, «Microstructure of Al-Zn and Zn-Al Alloys», *Croatica Chemica Acta*, vol. 82, n.º 2, pp. 405-420, jul. 2009.
- [26] M. H. Jacobs, «The Nucleation and Growth of Precipitates in Aluminium Alloys», PhD, University of Warwick, Coventry, 1969.
- [27] ArcelorMittal, «Galvalume®». oct. 2016. Accedido: jul. 31, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://dofasco.arcelormittal.com/~media/Files/A/Arcelormittal-Canada/documents/galvalume-brochure-web2.pdf>
- [28] R. M. Smith *et al.*, «Corrosion protection with Al / Zn-based coatings», WO2010102343A1, sep. 16, 2010 Accedido: ago. 27, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://patents.google.com/patent/WO2010102343A1/en>
- [29] G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop, y M. J. Couper, «The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys», *Acta Materialia*, vol. 46, n.º 11, pp. 3893-3904, jul. 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00059-7.
- [30] M. H. Jacobs, «Precipitation Hardening», European Aluminium Association, TALAT Lecture 1204, 1999.
- [31] C. Suryanarayana y M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction - A Practical Approach*. Springer, Boston, MA, 1998.
- [32] Vitalij K. Pecharsky y Peter Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2.<sup>a</sup> ed. Springer, Boston, 2009.
- [33] Y. Waseda, E. Matsubara, y K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [34] B. Predel y O. Madelung, *Al-Si (Aluminum-Silicon): Datasheet from Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry · Volume 5A: «Ac-Au - Au-Zr» in SpringerMaterials* ([https://doi.org/10.1007/10000866\\_142](https://doi.org/10.1007/10000866_142)). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/10000866\_142.
- [35] W.M. Haynes, Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 97th ed. CRC Press, 2016.
- [36] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, y E. M. Mueller, *ASM Metals Handbook Vol. 3. Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 2016.
- [37] Małgorzata Warmuzek, *Aluminum-Silicon Casting Alloys. Atlas of Microstructures*. ASM International, 2016.
- [38] EVA 2. Socabim, 2005.
- [39] S. Gates-Rector y T. Blanton, «The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database», *Powder Diffraction*, vol. 34, n.º 4, pp. 352-360, 2019.

- [40] Malvern Panalytical, *HighScore Plus*. 2012. [En línea]. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>
- [41] Thierry Roisnel y Juan Rodríguez-Carvajal, *FullProf*. Université de Rennes 1, Institut Laue Langevin, 2021. [En línea]. Disponible en: <https://cdifx.univ-rennes1.fr/winplotr/winplotr.htm>
- [42] F. Sánchez-Bajo y F. L. Cumbreira, «The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 30, n.º 4, pp. 427-430, 1997, doi: 10.1107/S0021889896015464.
- [43] S. P. Sen Gupta y Partha Chatterjee, «X-Ray Powder Profile Analysis: Recent Developments and Applications», *PINSA*, vol. 68, n.º 3, pp. 267-291, may 2002.
- [44] F. Mao *et al.*, «Real time observation on the solidification of strontium-modified zinc–aluminum–silicon alloys by synchrotron microradiography», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 608, pp. 343-351, sep. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.070.
- [45] F. Mao, F. Chen, G. Yan, T. Wang, y Z. Cao, «Effect of strontium addition on silicon phase and mechanical properties of Zn–27Al–3Si alloy», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 622, pp. 871-879, feb. 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.11.013.
- [46] M. V. Akdepniz y J. V. Wood, «Microstructures and phase selection in rapidly solidified Zn-Mg alloys», *J Mater Sci*, vol. 31, n.º 2, pp. 545-550, ene. 1996, doi: 10.1007/BF01139175.
- [47] M. Aljarrah, U. Aghaulor, y M. Medraj, «Thermodynamic assessment of the Mg–Zn–Sr system», *Intermetallics*, vol. 15, n.º 2, pp. 93-97, feb. 2007, doi: 10.1016/j.intermet.2006.03.011.
- [48] Fei Chen, Zhiqiang Cao, Gang Chen, Xizhou Kai, Jili Wu, y Yutao Zhao, «Synchrotron radiation micro-beam analysis of the effect of strontium on primary silicon in Zn–27Al–3Si alloy», *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 749, pp. 575-579, jun. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.256.
- [49] M. Timpel *et al.*, «The role of strontium in modifying aluminium–silicon alloys», *Acta Materialia*, vol. 60, n.º 9, pp. 3920-3928, may 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.03.031.
- [50] W. Dai, S. Xue, J. Lou, y S. Wang, «Development of Al–Si–Zn–Sr filler metals for brazing 6061 aluminum alloy», *Materials & Design*, vol. 42, pp. 395-402, dic. 2012, doi: 10.1016/j.matdes.2012.06.031.
- [51] Materials Science International Team MSIT®, «Al-Mg-Zn (Aluminium - Magnesium - Zinc): Light Metal Ternary Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data», en *Light Metal Systems. Part 3*, vol. 11A3, G. Effenberg y S. Ilyenko, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 1-19. doi: 10.1007/10915998\_21.
- [52] J. Čapek, J. Pinc, J. Kubásek, O. Molnárová, J. Maňák, y J. Drahokoupil, «ZnMg<sub>0.8</sub>Ca/Sr<sub>0.2</sub> ternary alloys – the influence of the third element on material properties», *Procedia Structural Integrity*, vol. 23, pp. 3-8, ene. 2019, doi: 10.1016/j.prostr.2020.01.054.
- [53] Jong Min Byun, Ji Min Yu, Dae Kyung Kim, Tae-Yeob Kim, Woo-Sung Jung, y Young Do Kim, «Corrosion Behavior of Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> and MgZn<sub>2</sub> Single Phases», *Korean J. Met. Mater*, vol. 51, n.º 6, pp. 413-419, jun. 2013.
- [54] F. Mao, S. Wei, C. Chen, C. Zhang, X. Wang, y Z. Cao, «Modification of the silicon phase and mechanical properties in Al-40Zn-6Si alloy with Eu addition», *Materials & Design*, vol. 186, p. 108268, ene. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108268.
- [55] Mois I. Aroyo, Ed., *Teaching Edition of International Tables for Crystallography: Crystallographic Symmetry*, 6.ª ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2021.
- [56] P. Villars y K. Cenzual, *Al<sub>89</sub>.78(MgZn<sub>2</sub>)<sub>10.22</sub>(Mg<sub>0.02</sub>Zn<sub>0.09</sub>Al<sub>0.89</sub>) Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1707499](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1707499)

- [57] P. Villars y K. Cenzual, *Zn Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1210754](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1210754)
- [58] P. Villars y K. Cenzual, *Si Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0304951](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0304951)
- [59] P. Villars y K. Cenzual, *MgZn2 Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0261233](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0261233)
- [60] P. Villars y K. Cenzual, *Mg2Zn11 Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1227000](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1227000)
- [61] P. Villars y K. Cenzual, *Mg2Si Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0261714](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0261714)
- [62] P. Villars y K. Cenzual, *SrZn13 Crystal Structure: Datasheet from «PAULING FILE Multinaries Edition – 2012» in SpringerMaterials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan. [En línea]. Disponible en: [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0250566](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0250566)