

**CNEA - 198**

REPUBLICA ARGENTINA  
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

---

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA PRE-PRECIPITACION  
EN ALEACIONES Al-Zn Y Al-Zn-Mg.

por

Miguel Ipohorski y Alberto F. Bonfiglioli

---

**BUENOS AIRES**

1967

---

---

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

ESTUDIO ESTRUCTURAL DE LA PRE-PRECIPITACION  
EN ALEACIONES Al-Zn Y Al-Zn-Mg

Miguel Ipohorski<sup>(1)</sup> y Alberto F. Bonfiglioli<sup>(2)</sup>

I. INTRODUCCION

En el curso de los últimos años, diferentes autores han estudiado las variaciones de resistividad eléctrica en aleaciones aluminio-zinc durante la pre-precipitación (1-4). Es bien conocido que este estado está caracterizado desde el punto de vista estructural por la presencia de zonas de Guinier Preston o zonas GP (5).

La curva de resistividad eléctrica en función del tiempo de envejecimiento isoterma, presenta un máximo pronunciado para un cierto valor de este último, variable según las condiciones de la experiencia (condiciones de templado, temperatura de envejecimiento). A partir de los tiempos necesarios para alcanzar el máximo, bajo estas diferentes condiciones, ha sido posible obtener datos importantes sobre la influencia de los defectos de la red (principalmente vacancias), en la cinética de la pre-precipitación, y se han calculado las energías de activación que parecen gobernar este proceso (1-4).

Estos estudios se han complementado posteriormente introduciendo defectos en las aleaciones por deformación plástica (6), irradiación con neutrones (7), y por el agregado de pequeñas proporciones de átomos de magnesio, a los cuales se atribuye una gran energía de unión con las vacancias (8). El conjunto de resultados resistométricos es, por lo tanto, bastante completo. En cuanto a los fenómenos atómicos que originan las variaciones de resistividad observadas, al igual que la relación entre las zonas GP y estas variaciones, no existen más que hipótesis cuyas justificaciones son más o menos arbitrarias.

La interpretación en la escala atómica de los resultados resistométricos, se ha visto dificultada por la ausencia casi total de datos estructurales en las

---

(1) y (2) CNEA - Gerencia de Tecnología - Dpto. de Metalurgia

primeras etapas de la pre-precipitación, que son precisamente aquellas en que se observan las variaciones de resistividad más pronunciadas.

Muy recientemente se ha hecho un estudio cuantitativo detallado de aleaciones AlZn a bajas temperaturas por difusión de Rayos X a pequeños ángulos (11). A través de estas experiencias se han podido observar las primeras etapas de la pre-precipitación, lo que ha permitido llegar a un modelo para las zonas GP y su evolución en esas etapas. Nos proponemos ahora estudiar por el mismo método las aleaciones Al 10% Zn y Al 10% Zn 0,1 Mg, para las que existen resultados resistométricos detallados y llegar a una descripción cuantitativa de la estructura de las mismas. Sobre esta base queremos analizar los modelos -a menudo contradictorios- propuestos a partir de las medidas de resistividad, ligadas a la estructura de manera mucho menos directa que las de rayos X.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

Las aleaciones han sido preparadas a partir de metales de alta pureza (Aluminio 99,999%, Zinc 99,999%, Mg 99,999%). La fundición se hizo en un crisol de alúmina calentado eléctricamente bajo atmósfera de argón. Después de un tratamiento de homogeneización de 48 horas a 500° C, el espesor de los lingotes fue reducido por laminación hasta valores convenientes. De acuerdo al análisis químico, las composiciones son: Al 10,1% Zn y Al 10,0% Zn, 0,085% Mg (salvo indicación contraria, los porcentajes son en peso).

Las muestras en forma de láminas de aproximadamente 0.1 mm de espesor, han sido homogeneizadas a 300° C y templadas en agua a 0° C. Inmediatamente fueron transferidas al nitrógeno líquido, donde fueron conservadas permanentemente.

Para las medidas de difusión a pequeños ángulos, hemos usado un difractor General Electric, en el cual hemos adaptado un sistema que opera con radiación estrictamente monocromática (12), en condiciones tales que se encuentra satisfecha la aproximación llamada de "haz lineal infinito" (13). Las intensidades difundidas se expresan en escala absoluta en términos de la función  $j_n(s)$ , que sólo depende de la muestra cuya definición se da en el apéndice (14). El parámetro  $s$  tiene su significado habitual.  $s = 2 \sin \Theta / \lambda$ .

Las curvas de difusión a pequeños ángulos han sido determinadas inmediatamente después del templado y después de tiempos de envejecimiento variables a 20° C. Las medidas fueron hechas siempre a 150° C, temperatura a la cual no hay ninguna evolución apreciable. Para ello hemos utilizado una cámara en la que la muestra puede ser introducida sin calentarse en ningún momento por encima de la temperatura mencionada (15). Los envejecimientos fueron hechos en un termostato convencional.

Para calcular las composiciones dentro de las zonas GP y en la matriz por el método de Gerold (16), hemos estudiado también las aleaciones: Al 20% Zn, Al 20% Zn 0,1% Mg, Al 30% Zn, Al 30% Zn 0,1 Mg (las composiciones dadas por el análisis químico son, respectivamente: Al 19,7% Zn, Al 19,6% Zn 0,09% Mg, Al 29,3% Zn, Al 29,7% Zn 0,088% Mg). Estas aleaciones fueron preparadas y tratadas de la manera descrita anteriormente. Los estudios se han limitado, sin embargo, a dos curvas por aleación, medidas después de varios días de envejecimiento y con un intervalo de 5 días.

### III. RESULTADOS

Las curvas de difusión para las aleaciones Al 10% Zn y Al 10% Zn 0,1% Mg están dadas en la figura 1 (a) y (b). En los dos casos presentan la forma "en anillo", con un máximo que se hace más pronunciado para tiempos de envejecimiento crecientes.

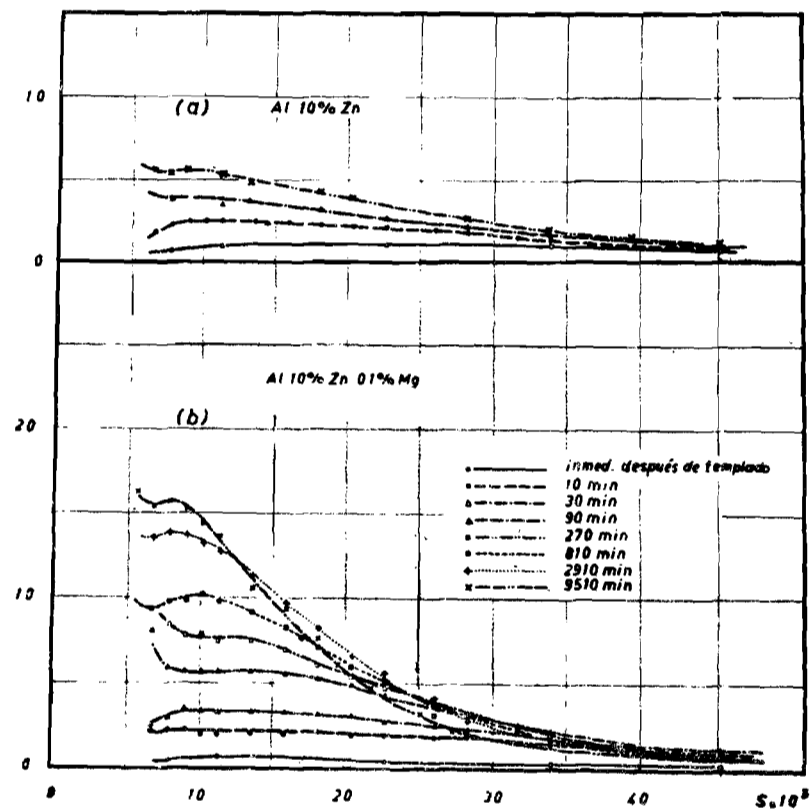


Figura 1 - Curvas de difusión a pequeños ángulos observadas en el curso del envejecimiento isoterma a 20°C. Para no sobrecargar los dibujos no están representadas todas las curvas observadas para la aleación Al-10%Zn. Con el mismo fin los gráficos están limitados hasta  $s = 40 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ , pero las medidas se efectuaron hasta  $s = 68 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

El gráfico de Guinier (13) construido a partir de las curvas experimentales, presenta en todos los casos una parte lineal suficiente para calcular el radio de giro de las zonas GP. Admitiendo que las zonas son esféricas y de composición uniforme, el radio de giro nos da inmediatamente el radio  $R$  de las zonas. Su variación en función del tiempo de envejecimiento está dada en la figura 2 (a). Se observa que los valores del radio de zona, en las dos aleaciones, son muy próximos hasta tiempos de envejecimiento de 30 minutos aproximadamente. Después las zonas crecen mucho más en la aleación ternaria que en la binaria.

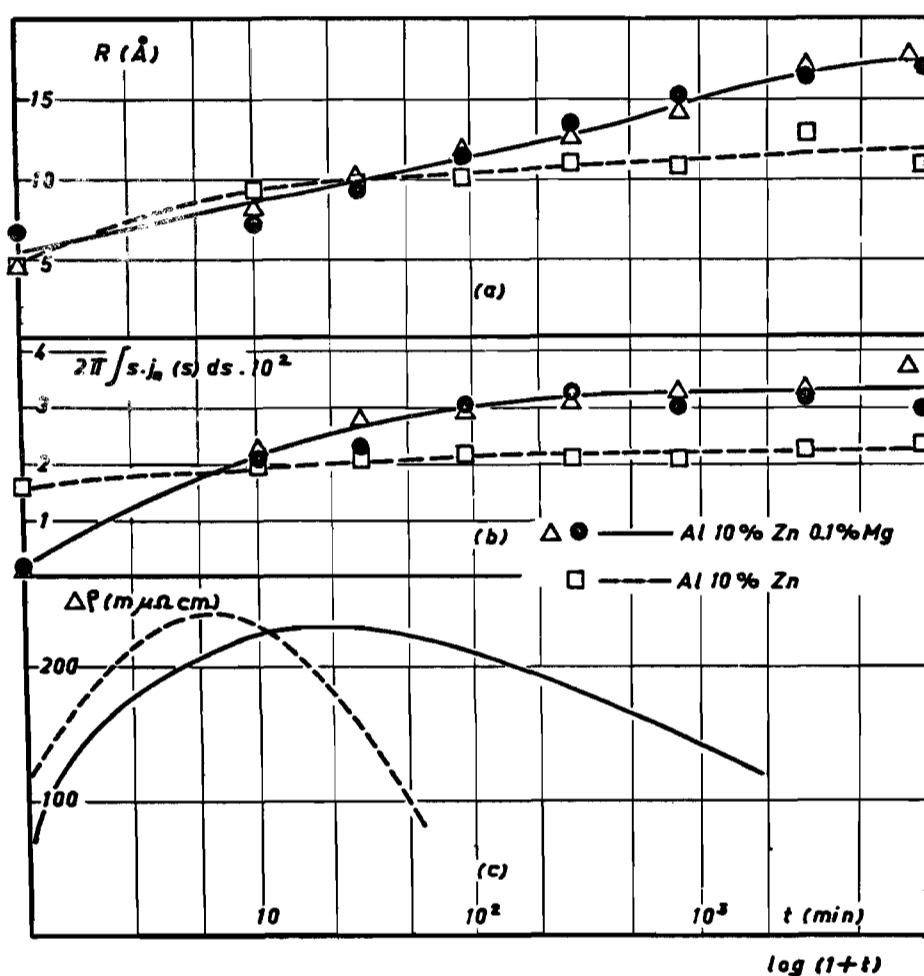


Figura 2 - (a) y (b): variación del radio de las zonas GP y de la intensidad integral respectivamente, en el curso del envejecimiento isoterma a 20°C. Para la aleación Al-10% Zn-0,1% Mg fueron efectuadas dos series de medidas con dos muestras diferentes a los efectos de controlar la reproducibilidad. En el texto sin embargo, sólo se mencionan los resultados correspondientes a la primera serie.

(c): curvas de resistividad en función del tiempo de envejecimiento a 20°C extraídas de los trabajos de Panseri y Federighi (1)(8).

Para valores de  $s$  suficientemente grandes, la ley de Porod (13) -que prevé una disminución de la intensidad según  $s^{-3}$ - se encuentra satisfecha, salvo en la curva de difusión de la aleación ternaria inmediatamente después del templeado. Si se conocen las composiciones de las zonas y de la matriz (ver más adelante), la ley de Porod permite calcular también el radio de las zonas GP, supuestas esféricas. Pero el valor  $R'$  hallado de esta manera es siempre más chico que  $R$ , obtenido del gráfico de Guinier (13). La comparación de los dos radios da una idea de la distribución de tamaño de las zonas.

A partir de cada curva experimental, hemos calculado la integral  $2\pi \int s j_n(s) ds$  cuya variación en función del tiempo de envejecimiento está dada en la figura 2 (b). En el caso de la aleación binaria el valor inicial de la integral es próximo a su valor estacionario. Este caracteriza a lo que nosotros llamamos *estado límite*. Para la aleación ternaria, por el contrario, el valor inicial de la integral es pequeño y aumenta hasta alcanzar un estado límite caracterizado por un valor de la integral *mayor* que el que corresponde a la aleación binaria.

Las integrales calculadas para el estado límite de las aleaciones Al 20% Zn, Al 20% Zn 0,1% Mg, Al 30% Zn, Al 30% Zn 0,1% Mg, muestran un comportamiento similar: para igual contenido de zinc, la integral que corresponde a la aleación ternaria es más grande.

Los datos obtenidos directamente de las experiencias se muestran en la Tabla I. Los radios de zona  $R$  y  $R'$  para las aleaciones con 10% de Zn se dan en las tablas II y IV.

TABLA I

Aleación	$t$ (min)	$s^3 j_n(s) \cdot 10^7$	$2\pi \int_0^\infty s j_n(s) ds \cdot 10^2$
Al 10% Zn	0	870	1,60
	10	800	1,96
	30	760	2,06
	90	760	2,14
	270	750	2,08
	810	870	2,06
	2910	740	2,22
	9510	770	2,31

TABLA I (continuación)

Aleación	$t$ (min)	$s^3 j_n(s) \cdot 10^7$	$2\pi \int s j_n(s) ds \cdot 10^2$
Al 10% Zn 0,1% Mg	0	50	0,17
	10	900	2,07
	30	880	2,28
	90	980	3,00
	270	1030	3,21
	810	690	2,97
	2910	660	3,14
	9510	660	2,95

Aleación	$2\pi \int s j_n(s) ds \cdot 10^2$
Al 20% Zn	5,91
Al 20% Zn 0,1% Mg	6,98
Al 30% Zn	8,56
Al 30% Zn 0,1% Mg	10,65

Los valores de la integral para las aleaciones con 20% y 30% de zinc, son el promedio de dos medidas hechas después de varios días de envejecimiento.

#### IV. LA ESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES Al 10% Zn y Al 10% Zn 0,1% Mg

Sobre la base de sus medidas de difusión a pequeños ángulos, Bonfiglioli y Guinier (11) propusieron para las zonas GP y su evolución durante el envejecimiento isoterma en las aleaciones aluminio zinc, el siguiente modelo: las zonas GP esféricas se forman a partir de la solución sólida homogénea que sufre un proceso de descomposición espinodal (17), lo que hace que ellas estén distribuidas con una regularidad muy marcada dentro de la matriz. Estas zonas, al principio pequeñas y relativamente pobres en zinc, pero siempre netamente diferenciadas de la matriz, se enriquecen en zinc y crecen unas a expensas de las otras. Al mismo tiempo la matriz se empobrece en zinc. Las zonas y la matriz alcanzan finalmente los valores de la composición que corresponden a los límites de un gap metaestable de miscibilidad, a la temperatura de envejecimiento dada. A partir de este momento la evolución está limitada al crecimiento competitivo de las zonas GP. En estas condiciones, vale la siguiente expresión (11) (16):

$$2\pi \int_0^{\infty} s j_n(s) ds = \frac{n}{V_c} \frac{(Z_{Zn} - Z_{Al})^2}{(Z_{Zn} - Z_{Al}) \bar{x} + Z_{Al}} (x_1 - \bar{x})(\bar{x} - x_2) \quad (1)$$

En esta ecuación:

$Z_{Zn}$  y  $Z_{Al}$  son, respectivamente, los números atómicos del zinc y del aluminio.

$n = 4$  es el número de átomos por celda unidad de la aleación

$V_c = (4,04 \text{ \AA})^3$  para las aleaciones con 10 y 20% de zinc y  $(4,03)^3$  para las aleaciones con 30% de zinc (18), es el volumen de la celda unidad.

$x_1$ ,  $x_2$  y  $\bar{x}$  son respectivamente las concentraciones atómicas de zinc dentro de las zonas GP, de la matriz y la concentración media.

Con los valores de la integral en el estado límite para las aleaciones Al 10% Zn, Al 20% Zn, y Al 30% Zn, se obtiene con (1) un sistema de tres ecuaciones en  $x_1$  y  $x_2$ . Tomándolas de dos en dos y resolviendo los sistemas así formados, se obtienen los valores siguientes:

$$\begin{array}{ll} x_1 = 0,73 & x_2 = 0,020 \\ x_1 = 0,75 & x_2 = 0,020 \\ x_1 = 0,77 & x_2 = 0,024 \end{array}$$

Tomando el promedio se obtiene finalmente:  $x_1 = 0,75$ ,  $x_2 = 0,022$ . Estos valores son diferentes de los dados por Gerold (15):  $x_1 = 0,69$ ,  $x_2 = 0,018$ . La diferencia se puede atribuir a los errores en la medida absoluta, que son distintos en los dos casos. En particular, la medida de la energía del haz incidente hecha por Gerold es diferente de la muestra (12) (16).

Una vez conocidas las composiciones  $x_1$  y  $x_2$ , es posible calcular el número de zonas por unidad de volumen  $\frac{N}{V}$  por la relación:

$$\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\bar{x} - x_2}{x_1 - x_2} \quad (2)$$

Calculando la inversa  $V/N = v$  que representa el volumen medio ofrecido a cada zona, se puede determinar un radio  $r_0$  tal que el volumen  $v = (4/3)\pi r_0^3$  no contiene más que una zona. Se tiene así una idea de la distribución de las zonas GP en la matriz.

Durante el estado transitorio que precede al estado límite no es posible calcular las concentraciones  $x_1$  y  $x_2$ , a menos que se haga una hipótesis suplementaria. Bonfiglioli y Guinier supusieron que el volumen total de las zonas GP no variaba durante el envejecimiento isoterma. De esta manera la fracción  $(x_2 - \bar{x})/(x_1 - x_2)$  conserva su valor durante toda la evolución. Si las composiciones son conocidas, el radio  $R'$  de las zonas  $N/V$ ,  $v = V/N$ , y  $r_0$  pueden ser conocidos durante todas las etapas de la evolución. Todos estos parámetros para la aleación Al 10% Zn se dan en la Tabla II.

TABLA II

$t$ (min)	0	10	30	90	270	810	2910	9510
$R$ (Å)	4,5	9,2	9,8	10,1	11,0	10,7	12,7	10,8
$R'$ (Å)	--	5,6	5,9	6,0	6,0	5,2	6,0	5,8
$\frac{N \text{ zonas}}{V \text{ (cm}^3)} \cdot 10^{-18}$	84	10,0	8,3	7,7	5,8	6,2	3,8	6,2
$\frac{V \text{ Å}^3}{N \text{ zona}} \cdot 10^{-5}$	0,12	1,0	1,2	1,3	1,7	1,6	2,6	1,6
$r_0$ (Å)	14	29	31	32	34	34	40	34
$x_1$ (t)	0,661	0,727	0,744	0,749	0,748	0,745	0,771	0,785
$x_2$ (t)	0,024	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,021	0,020

Con los radios de zonas obtenidos del gráfico de Guinier, y con  $r_0$ , hemos calculado las curvas de difusión por la ecuación de Zernicke-Prins (13), suponiendo una función de distribución de zonas  $P(r)$  tal que

$$P(r) = 0 \text{ para } r < r_0 \quad P(r) = 1 \text{ para } r > r_0$$

Hemos hecho los cálculos para los casos en los que se observan las variaciones más significativas de los radio de zona. Se puede ver en la Tabla III que la abscisa del máximo de las curvas calculadas es siempre mayor que la de las curvas experimentales. La concordancia es satisfactoria teniendo en cuenta que el efecto de un haz "infinito" es desplazar al máximo hacia valores de la abscisa menores (11) (19).

TABLA III

(t min)	30	810	9510
$s_{\max} \cdot 10^3 (A^{-1})$ (experimental)	13	12	10
$s_{\max} \cdot 10^3 (A^{-1})$ (calculado)	22	20	19

Hasta ahora no se ha hecho sino transcribir los cálculos de Bonfiglioli y Guinier para las aleaciones Al 10% Zn, Al 20% Zn, Al 30% Zn envejecidas a  $-45^{\circ}$ , con la validez y limitaciones ya discutidas por estos autores. Queremos ver ahora bajo qué condiciones el mismo esquema puede ser utilizado para describir la aleación ternaria Al 10% Zn 0,1% Mg.

Las analogías entre los resultados obtenidos para las dos aleaciones (forma de la curva de difusión, evolución del radio de zona y de la intensidad integrada, y el hecho que la ley de Porod se satisface en los dos casos\*), nos conducen a

\* El hecho que la Ley de Porod sea satisfecha, ha sido interpretado en las aleaciones AlZn como que las zonas son de composición uniforme con una interfase neta en la matriz, también de composición uniforme (11). El valor inicial pequeño de la integral para la aleación Al 10% Zn 0,1% Mg, muestra que durante el templado hubo una evolución mucho menor que en la aleación binaria. Bajo estas condiciones, el "contraste" entre las zonas y la matriz puede no ser suficiente como para que la ley de Porod sea satisfecha.

Nosotros no tendremos en cuenta este hecho excepcional. Un caso análogo, por otra parte, se ha observado en la aleación Al 30% Zn inmediatamente después del templado (11).

admitir que las zonas GP dentro de la aleación ternaria tienen la misma forma, estructura interna y distribución isotrópica que en la aleación binaria. Por otra parte no existen hechos que, a priori, hagan pensar que la evolución (crecimiento y enriquecimiento de las zonas), sea diferente en la aleación ternaria, aun cuando el mecanismo de difusión de corto alcance, por el cual la aleación evoluciona, sea diferente. Admitiremos entonces que el esquema utilizado para las aleaciones Al-Zn es también aplicable a la aleación Al 10% Zn 0,1% Mg.

Si se admite que el agregado de 0,1% de magnesio no produce efectos de tamaño apreciables (18), la ecuación (1) conserva su validez. Expresándola entonces para las aleaciones Al 10% Zn 0,1% Mg, Al 20% Zn 0,1% Mg y Al 30% 0,1% Mg de manera análoga que para las aleaciones binarias, se obtienen los siguientes valores de  $x_1$  y  $x_2$ :

$$x_1 = 0,83 \quad x_2 = 0,013 \quad x_1 = 0,86 \quad x_2 = 0,014 \quad x_1 = 0,85 \quad x_2 = 0,015$$

Los tres pares de valores son coincidentes dentro de la aproximación de nuestros cálculos. El sistema de ecuaciones es, por lo tanto, compatible y el promedio de los tres valores nos da:

$$x_1 = 0,85 \quad x_2 = 0,014$$

La segregación en las aleaciones Al-Zn 0,1% Mg parece estar gobernada por un gap metaestable de miscibilidad, análogamente a las aleaciones Al-Zn, pero los límites de este gap son diferentes en los dos casos: en el estado límite las zonas son más ricas en zinc que en las aleaciones ternarias y correspondientemente la matriz es más pobre.

Una vez conocidas las composiciones en la zona y la matriz y con la misma hipótesis utilizada para las aleaciones sin magnesio (el volumen total de las zonas es constante en el curso del envejecimiento isoterma), es posible obtener los mismos parámetros que en ese caso. Los resultados de los cálculos se dan en la Tabla IV.

TABLA IV

$t$ (min)	0	10	30	90	270	810	2910	9510
$R$ (Å)	4,5	7,3	9,4	11,6	13,4	15,1	16,5	17,0
$R^*$ (Å)	-	7,2	7,3	6,6	6,3	9,4	9,8	9,8
$\frac{N}{V} \left(\frac{\text{zonas}}{\text{cm}^3}\right) \cdot 10^{-18}$	93	22,2	10,3	5,5	3,5	2,5	1,9	1,7
$\frac{V}{N} \left(\frac{\text{Å}^3}{\text{zona}}\right) \cdot 10^{-5}$	0,1	0,4	0,9	1,8	2,8	4,0	5,2	5,7
$r_0$ (Å)	14	22	29	35	41	46	50	52
$x_1$ (t)	0,233	0,707	0,738	0,830	0,869	0,838	0,860	0,835
$x_2$ (t)	0,037	0,019	0,018	0,015	0,014	0,014	0,014	0,014

Con los valores de  $R$  y  $r_0$  y con la función  $P(r)$  definida por (3), hemos calculado las curvas de difusión por la ecuación de Zernicke Prins en los casos de variación más pronunciada de los radios de las zonas GP.

Se puede ver en la Tabla V que la posición del máximo de las curvas calculadas corresponde a un valor de la abscisa siempre mayor al de la curva experimental correspondiente.

TABLA V

$t$ (min)	90	810	9510
$s_{\max} \cdot 10^3$ (Å <sup>-1</sup> ) (experimental)	13	10	8
$s_{\max} \cdot 10^3$ (Å <sup>-1</sup> ) (calculado)	19	15	13

## V. DISCUSION

El resultado inmediato de estas experiencias es que la forma y estructura de las zonas GP, al igual que su evolución, en la aleación ternaria Al 10% Zn 0,1% Mg, son sensiblemente las mismas que en la aleación binaria Al 10% Zn. Gerold y Gould (10) llegaron a la misma conclusión; sin embargo ellos afirman que la intensidad integrada es independiente del contenido de magnesio (en la aleación ternaria las zonas llegarían a la misma composición final que en la aleación binaria. Ver ec. (1)), lo que no está de acuerdo con los resultados presentes.

Existe, sin embargo, una diferencia notable entre las dos aleaciones: la segregación progresa mucho más en la aleación ternaria. En efecto, cuando la aleación binaria llega a un estado casi estacionario (la intensidad integrada es constante y el radio de zona varía muy lentamente), la aleación ternaria continúa evolucionando. Finalmente las zonas GP llegan a una concentración en zinc y a un tamaño superiores a los de la aleación binaria. Esto es debido a que el mecanismo de difusión por el cual se forman las zonas, es diferente en las dos aleaciones. Panseri y Federighi (8) propusieron que la difusión en la aleación Al 10% Zn 0,1% Mg se efectúa por medio de pares magnesio-vacancia, que tienen una vida media mucho más larga que las vacancias aisladas responsables de la difusión en la aleación Al 10% Zn. Así, los estados finales a los que se llega en la aleación ternaria corresponden a un mayor grado de evolución que en la aleación binaria. Otros mecanismos fueron propuestos por Gerold y Gould (10) y Bartsch (9). No discutiremos acá este punto. Es muy importante, sin embargo, señalar que los estados finales son fuertemente dependientes de los agentes que, sin modificar la estructura, afectan la cinética de evolución. Es notable comprobar que aún los límites del gap de miscibilidad que gobierna la segregación varían.

Los trabajos de Panseri y Federighi sobre una aleación de Al 10,2% Zn (que llamaremos PF1 en lo que sigue) y Al 9,8% Zn, 0,1% Mg (PF2 en lo que sigue), nos parecen merecer un análisis más detallado a la luz de los resultados presentes. Dada la similitud de composición de las aleaciones y de los tratamientos térmicos, se puede hacer una comparación directa entre nuestros resultados y los de Panseri y Federighi. Sin embargo solo haremos hincapié sobre los hechos cuya interpretación esté fuera de duda en cuanto a posibles diferencias en las muestras (impurezas, condiciones de templado, etc).

Las conclusiones de PF sobre la estructura de las dos aleaciones estudiadas se pueden resumir así:

1. En la pre-precipitación de la aleación Al 10% Zn, todas las zonas GP, supuestas de composición constante, alcanzan el mismo tamaño al mismo

tiempo para una temperatura de envejecimiento dada. En particular, alcanzan un valor crítico del tamaño, lo que provocaría el máximo de resistividad. La altura del máximo resulta de esta manera proporcional al número de zonas por unidad de volumen, el cual solo depende de la temperatura de envejecimiento.

2. Salvo las variaciones de la cinética, la precipitación en la aleación Al 10% Zn 0,1% Mg tiene lugar de una manera completamente análoga a la de la aleación binaria. Para un tiempo de envejecimiento a una cierta temperatura dada, la forma y el tamaño de las zonas GP al igual que el número de zonas por unidad de volumen, son los mismos en las dos aleaciones (esto es lo que PF llamaron el "general pattern" de la pre-precipitación, PF2, página 579).

En un trabajo reciente, Bartsch (9) ha refutado este último punto y admite que en la aleación ternaria existen unos "complejos de segregación" (entmischungskomplexe), diferentes a las zonas GP. Nuestros resultados no confirman esta suposición.

Sin embargo la analogía entre las aleaciones Al 10% Zn y Al 10% Zn 0,1% Mg puesta en evidencia por nuestras experiencias, es más limitada que la que produjeron PF. En efecto, de acuerdo a nuestros resultados, solamente la forma y la estructura de las zonas GP son las mismas en las dos aleaciones y es sobre esta base que apoyaremos nuestra discusión.

Hemos representado en la figura 2 (c) las curvas de resistividad en función del tiempo de envejecimiento a 20° C, obtenidas del trabajo de PF, para las dos aleaciones templadas desde 300° C. Se ve claramente cuando se presenta el máximo de resistividad, la intensidad integrada no ha llegado a su valor estacionario. Es decir, que las zonas GP y la matriz están todavía variando su composición. Entonces no pueden considerarse de composición constante, salvo que hayan llegado al estado límite.

En las tablas III y IV se pueden ver que en todo momento de la evolución, los radios de zonas medidos por las leyes de Porod y Guinier son diferentes. Esto muestra que existe siempre una distribución considerablemente extendida de tamaños de zona. Por lo tanto no está justificado suponer que todas las zonas alcanzan el mismo tamaño al mismo tiempo.

La variación del radio de zona determinada experimentalmente, figura 2 (a), no parece confirmar que el máximo de resistividad se produzca cuando las zonas GP llegan a un tamaño crítico. Se puede ver, en efecto, figura 2 (a), que los radios de zonas en las dos aleaciones tienen valores muy próximos hasta

---

tiempos de aproximadamente 30 minutos. Si existe un tamaño crítico, éste debe ser el mismo para las dos aleaciones, dado que la estructura de las zonas es la misma. El máximo de resistividad, por lo tanto, debería presentarse para iguales tiempos aproximadamente, en las dos aleaciones. Ahora bien, el máximo se observa al cabo de 5 minutos en la aleación binaria y de 30 minutos en la ternaria.

Panseri y Federighi calcularon un radio crítico de las zonas de  $11 \text{ \AA}$  (PF1). Se ve en la figura 2 (a) que el radio de las zonas que corresponde al máximo de resistividad de la aleación Al 10% Zn, es de aproximadamente  $9 \text{ \AA}$ . Teniendo en cuenta posibles diferencias en las muestras, parecería existir así una coincidencia satisfactoria. Pero esto no es más que un hecho fortuito. En efecto, el valor dado por PF ha sido obtenido de un gráfico (PF1, figura 14), donde se ha representado el tamaño de las zonas dado por Graf (20). Pero estos valores han sido obtenidos directamente de la medida del diámetro del anillo de difusión, lo que conduce a un parámetro más próximo del diámetro que del radio de las zonas (13).

En cuanto al número de zonas por unidad de volumen, en nuestro modelo disminuye en el curso del envejecimiento isoterma como  $1/R^3$ , y por lo tanto no puede ser considerado constante. Por otra parte, como la altura del máximo de resistividad es la misma para las dos aleaciones, ésta no puede ser considerada como proporcional al número de zonas por unidad de volumen, que según nuestros resultados es diferente en los dos casos.

## VI. CONCLUSIONES

Nuestras medidas de difusión de Rayos X a pequeños ángulos, hechas paralelamente en las aleaciones Al 10% Zn y Al 10% Zn 0,1% Mg, han puesto en evidencia analogías y diferencias en la escala atómica que no habían sido observadas hasta el momento. Aún siendo imposible determinar completamente la estructura, hemos llegado a una descripción cuantitativa conveniente, de acuerdo al esquema propuesto por Bonfiglioli y Guinier.

Por otra parte, ha sido posible verificar cómo los estados finales de evolución son dependientes de factores que, sin cambiar la estructura, afectan la cinética (defectos que permiten la difusión de corto alcance).

Nuestras experiencias, ligadas a la estructura mucho más directamente que los estudios resistométricos, nos han permitido hacer un análisis crítico de los modelos de estructura propuestos sobre la base de estos estudios.

## APENDICE

### SIGNIFICADO DE LA FUNCION $j_n(s)$

Resumiremos aquí el método utilizado por Luzzati (14) para las medidas de difusión de Rayos X a pequeños ángulos en escala absoluta.

La energía  $I(\vec{z})$  del haz difundido, donde  $\vec{z}$  es la componente del vector de difusión  $\vec{s}$  sobre el plano de observación es, por unidad de ángulo sólido, el producto de convolución siguiente:

$$I(\vec{z}) = \nu \eta \ i_n(\vec{z}) * i_o(\vec{z})$$

donde

$$\eta = \bar{\rho} e \quad e = \text{espesor de la muestra}$$

$$\bar{\rho} = \text{densidad electrónica media en todo el volumen de la muestra}$$

$\nu = 7,9 \times 10^{-26} \lambda^2$  representa la energía coherente difundida por un electrón irradiado por un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$ , recibida por la unidad de superficie de la esfera de Ewald de radio  $1/\lambda$  (cgs).

$i_n(\vec{z})$  es el poder difusor por el electrón de la muestra

$i_o(\vec{z})$  define la distribución de energía en el haz incidente

La expresión (A. 1) toma la forma

$$J(s) = \nu \eta \ j_n(s) \int i_o(s) ds$$

donde  $s$  es ahora la variable en la dirección normal a la dirección de alargamiento del haz,  $J(s)$  es la función medida experimentalmente, y

$$j_n(s) = \int_{-\infty}^{\infty} i_n [(s^2 + t^2)^{3/2}] dt$$

siendo  $t$  la variable según la altura del haz. La función  $i_0(s)$  define la distribución de energía según el ancho de luz incidente.

El contador de medición está colocado detrás de una ranura de resolución de ancho  $l$ , situada a una distancia  $r$  de la muestra. El haz incidente se mide con esta ranura abierta al máximo, pero la altura  $h$  de la ranura es la misma para la medida del haz incidente y del difundido. En estas condiciones

$$J(s) = \nu \eta s_l E_0 j_n(s)$$

donde

$$s_l = \frac{l}{r\lambda} \quad E_0 = s_h \int i_0(s) ds \quad s_h = \frac{h}{r\lambda}$$

#### BIBLIOGRAFIA

1. PANSERI, C. y FEDERIGHI, T. - *Acta Met.*, 8, 217, (1960).
  2. TURNBULL, D.; RESENBAUM, H.S. y TREAFTIS, H.N. - *Acta Met.*, 8, 277 (1960).
  3. HERMAN, H.; COHEN, J. y FINE, M.E. - *Acta Met.*, 11, 43 (1963).
  4. KOSTER, W. y HOFFMAN, G. - *Z. Metallkde.* 54, 571 (1963).
  5. GUINIER, A. - *Solid State Physics*, Vol. 9 (1959). Seitz & Turnbull, redactores, Academic Press, N.Y.
  6. FEDERIGHI, T. y CERESARA, S. - *Phil Mag.* 8, 1417 (1963).
  7. CERESARA, S.; FEDERIGHI, T. y PIERAGOSTINI, F. - *Phil. Mag.* 9, 623 (1964).
  8. PANSERI, C. y FEDERIGHI, T. - *Acta Met.* 11, 575 (1963).
  9. BARTSCH, G. - *Acta Met.* 12, 270 (1964).
  10. GEROLD, V. y GOULD, R.W. - *Acta Met.* 12, 954 (1964).
  11. BONFIGLIOLI, A.F. y GUINIER, A. - aparecer en *Acta Met.*  
BONFIGLIOLI, A.F.; Tesis doctoral, Universidad Nacional de Cuyo (1965).
  12. BONFIGLIOLI, A.F. - Comisión Nacional de Energía Atómica, Inf. No. 111 (1964).
  13. GUINIER, A. y FOURNET, G. - *Small Angle Scattering of X-Rays*. Wiley, N.Y. (1955).
  14. LUZZATI, V. - *Acta Cryst.* 13, 939 (1960).
  15. BONFIGLIOLI, A. y TESTARD, O. - *Acta Cryst.* 17, 668 (1964).
  16. GEROLD, V. - *Physica Status Solidi*, 1, 37, (1961).
  17. CAHN, J.W. - *Acta Met.* 9, 795 (1961).
  18. PEARSON, W.B. - *A Handbook of lattice Spacings and structures of metals and alloys*. The Macmillan Co. N.Y. (1958).
  19. SCHMIDT, P.W. - *Acta Cryst.* 8, 771 (1955).
  20. GRAF, R. - *Comptes Rendues Ac. Sc. Paris* 246, 1544 (1958).
-

Vertical line of text, possibly a page number or header, located on the left side of the page.

Horizontal line of text, possibly a footer or separator, located at the bottom of the page.