TRANSFORMĂRI DE FAZĂ ÎN ALIAJELE Zn-Al TURNATE ȘI TRATATE TERMIC

BELA VARGA

Abstract: Microstructure changes and phase transformation of Zn-Al based alloys have been systematically studied, using XRD, SEM and TEM techniques. The paper presents the results of experimental research concerning the eutectoid transformation in the Zn-Al system.

Dilatometric analysis was used to determine the values of the activation energy at heating and cooling, respectively. In the case of a metal (alloy) presenting phase transformations in solid state, like the eutectoid transformation, to the elongation caused by the temperature increase a variation in length determined by the phase transformation is added. The paper focuses on the determination of the activation energy for the eutectoid transformation in the binary Zn- (4, 8, 12, 22, 27) % Al system, by means of the values of the temperatures corresponding to the peaks on the derivatives of the dilatation curves.

Keywords: Zn-Al alloys, eutectoid reaction, dilatometric analysis, activation energy.

1. Introducere

În ultimii ani s-a extins categoria aliajelor industriale din sistemul Zn-Al, au fost standardizate compoziții cu 8, 12, 22, 27 și 40 % aluminiu, tabelul 1. Proprietățile acestora sunt bine studiate, tabelele 2 și 3 [1]. Aliajele Zn-Al au turnabilitate excelentă și rezistență bună la uzare și frecare. Dezavantajul acestor materiale constă în instabilitatea structurii în timp. În vederea evitării acestui dezavantaj aliajele Zn-Al se supun unor tratamente termice menite să contribuie la creșterea stabilității structurale în timpul exploatării. În același timp compozițiile cu 18-40 % aluminiu au proprietăți superplastice. Tratamentele termice aplicate acestor aliaje cât şi superplasticitatea se bazează pe transformările structurale în stare solidă. La analiza transformărilor structurale prezintă importantă deosebită termodinamica transformării. Lucrarea

abordează studierea transformării eutectoide pentru compozițiile binare cu 4, 8, 12, 22 și 27 % aluminiu. La răcire transformarea eutectoidă se produce la temperatura de 278 °C conform reacției:

$$\beta \to \eta + \alpha,$$
 (1)

iar la încălzire reacția se desfașoară în sens invers.

Energiile de activare pentru incălzire și răcire s-au determinat prin analiză dilatometrică.

2. Determinări experimentale

La elaborarea compozițiilor Zn-(4, 8, 12, 22, 27) % Al am folosit metale primare. Topirea s-a realizat într-un cuptor electric cu rezistențe din bare de silită, în creuzet din grafit. Temperatura de supraîncălzire înainte de turnare a fost de 100 °C. Turnarea s-a făcut în lingotiere din oțel, sub forma unor semifabricate cu dimensiuni de 80x200x10 mm.

Nr	Marca	Norma	Compozitia chimica, %					Imputitati %, max			
ord	aliajului		Al	Cu	Mg	Zn	Cu	Fe	Pb	Cd	Sn
1	Zamak2	EN 12844	3,5-4,3	2,5-3,0	0,02-	Rest		0,1	0,005	0,004	0,003
		ASTM B86			0,05						
2	Zamak3	EN 12844	3,5-4,3	-	0,02-	Rest	0,25	0,1	0,005	0,004	0,003
		ASTM B86			0,05						
3	Zamak 5	EN 12844	3,5-4,3	0,75-	0,03-	Rest		0,1	0,005	0,004	0,003
		ASTM B86		1,25	0,08						
4	Zamak7		3,5-4,3	Ni	0,005-	Rest	0,25	0,075	0,003	0,002	0,001
		ASTM B86		0,005-	0,02						
				0,02							
5	ZA-8	EN 12844	8,0-8,8	0,8-1,3	0,015-	Rest		0,075	0,006	0,006	0,003
		ASTM			0,03						
		B791									
6	ZA-27	EN 12844	25,0-	2,0-2,5	0,01-	Rest		0,075	0,006	0,006	0,003
		ASTM B86	28,0		0,02						
7	ACuZinc5		2,8-3,3	5,0-6,0	0,025-	Rest		0,075	0,005	0,004	0,003
					0,05						

Aliaje zinc-aluminiu de turnătorie (ASTM B86, EN12844) Tabelul 1

Proprietățile mecanice ale aliajelor zinc-aluminiu

Tabelul2

Nr	Marca aliajului	Norma	R _r	R _{0.2}	HB	A(50 mm)
ord	C C		[MPa]	[MPa]		[%]
1	Zamak 2	EN 12844	358	-	100	8
		ASTM B86				
2	Zamak 3	EN 12844	248-	221	82	10
		ASTM B86	283			
3	Zamak 5	EN 12844	289-	269	91	7
		ASTM B86	331			
4	Zamak 7		283	221	80	13
		ASTM B86				
5	ZA-8	EN 12844	365-	290	103	8
		ASTM B791	386			
6	ZA-27	EN 12844	425	371	118	1-3
		ASTM B86				
7	ACuZinc5		407	338	118	5

Din semifabricatele turnate au fost prelevate epruvete pentru determinarea compoziției chimice, durității, pentru analize structurale efectuate pe aliaje netratate și tratate termic și pentru analiza dilatometrică. Tratamentul termic aplicat a constat într-o încălzire pâna la 350 °C, timp de 4 zile (96 de ore) și răcire în cuptor. La analiza structurii s-a ținut cont de diagrama de echilibru termic a lui Presnyakov, fig.1.

Nr	Marca	Norma	Densitate	Int de	Coductiv.	Coef.
ord	aliajului		g/cm ³	topire	termica	dilatarii
				⁰ C	W/m. ⁰ C	termice
						$X10^{-6}./^{0}C$
1	Zamak 2	EN 12844	6,7	379-390	105	27,4
		ASTM B86				
2	Zamak 3	EN 12844	6,7	381-387	113	27,4
		ASTM B86				
3	Zamak 5	EN 12844	6,7	380-386	109	27,4
		ASTM B86				
4	Zamak 7		6,7	381-387	113	27,4
		ASTM B86				
5	ZA-8	EN 12844	6,3	375-404	115	23,3
		ASTM B791				
6	ZA-27	EN 12844	5	376-484	125	26
		ASTM B86				
7	ACuZinc5		6,85	402-460	106	24





Fig. 1. Diagrama de echilibru termic Zn-Al

Microstructurile semnificative obținute prin observare la un microscop de tipul Nikon, la măriri de 200-1000 sunt prezentate în figura 2.

La aliajele de compoziție hipoeutectoidă se observă structura dendritică, formată din

faza η la aliajul hipoeutectic și din faza α în cazul aliajelor hipereutectice, înglobate în eutecticul $\eta + \alpha$. La proba de compoziție eutectoidă se poate observa efectul reacției peritectice din modul de dispunere a eutectoidului la limitele dendritelor de

Tabelul 3

soluție solidă α. Este de menționat că realizarea structurii de echilibru impune efectuarea unor tratamente termice de lungă durată. Numai în aceste condiții structura este în concordanță cu natura și proporția fazelor indicate de diagrama de echilibru termic. Pentru analiza dilatometrică au fost prelevate epruvete rotunde cu diametrul de 6 mm și cu lungimi de 15-17 mm. La analiza dilatometrică s-a utilizat un aparat de tipul LINSEIS, L75/230, fig.3.



Fig. 2. Structura aliajelor Zn-Al a.) Zn-12%Al, turnat, x500 b.) Zn-22%Al, turnat, x500 c.) Zn-8 %Al tratat termic, x1000



Fig. 3. Dilatometrul LINSEIS, L75/230

144

Studierea transformărilor de fază în stare solidă cu ajutorul dilatometrului este posibil în cazul în care transformarea se produce cu variație de volum. Orice corp metalic la încălzire se dilată, conform relației:

$$L_t = L_o (1 + \alpha.t).$$
⁽²⁾

Variația de lungime se calculează cu relația:

$$\Delta L_{\text{Termic}} = L_t - L_0 = L_o (1 + \alpha.t).$$
(3)

În cazul în care metalul (aliajul) prezintă transformări de fază în stare solidă, cum este cea eutectoidă, peste alungirea determinată de creșterea temperaturii se suprapune variația de lungime determinată de transformarea de fază:

$$\Delta L_{\text{Total}} = \Delta L_{\text{Termic}} + \Delta L_{\text{Faza}}$$
(4)

Variațiile de lungime determinate de transformările de fază apar mai evident pe derivatele curbelor de dilatație fig.4. Pentru determinarea energiei de activare în cazul transformarii eutectoide din sistemul Zn-Al, am folosit valorile temperaturilor corespunzătoare vârfurilor de pe derivatele curbelor de dilatație.

Pentru calcularea energiei de activare (E_a) se apelează la relația lui Kissinger, scrisă sub forma:

$$\ln\frac{v}{T_m^2} = -\frac{E_a}{R \cdot T} + M \tag{5}$$

unde: T- este temperatura;

v-viteza de încălzire exprimată în °C/s

R- constanta gazelor, R=8,3144

[J/mol.K]; M-constantă:

 T_m - maximul de pe derivatele curbelor de dilatație, exprimată în grade Kelvin.

În tabelul 4 se prezintă modul de prelucrare a rezultatelor experimentale, pentru aliajul Zn-Al12 % la încălzire, în vederea determinării energiei de activare.

In figurile 5 și 6 sunt prezentate diagramele pentru determinarea energiei de activare a transformării eutectoide la încălzire, respectiv la răcire, pentru compoziția Zn-Al 12 %.

Prelucrarea datelor experimentale în vederea determinării energiei de activare Tabelul 4

Mărimi măsur	ate și calculate	Valori măsurate și calculate				
v	°C/min	5,5	9,4	14,5		
	°C/s	0,092	0,157	0,242		
t _m	°C	287,8	294,6	304,5		
T _m	K	560,8	567,6	577,5		
$\frac{1}{T_m} \cdot 10^{+3}$	1/K	1,783	1,762	1,732		
$T_m^2 \square 10^{-5}$	K^2	3,145	3,222	3,335		
$v/T_m^2 \Box 10^{+7}$	1/s □ °K	2,925	4,873	7,256		
$\ln(v/T_m^2)$	-	-15,045	-14,534	-14,136		



Fig. 4. Curbele de dilatație pentru compoziția Zn-Al 12 %, și derivatele lor



Fig. 5. Determinarea energiei de activare la încălzirea aliajului Zn-Al12 %





In diagrama din fig. 7 se prezintă variația energiei de activare în funcție de concentrația zincului din aliaj, la incălzire și răcire. Ecuațiile trecute sunt valabile pentru compozițiile hipoeutectoide.



Fig.7. Variația energiei de activare în funcție de concentrația zincului, la încălzire și răcire

3. Concluzii

Gradul de producere a transformării peritectice influenteaza în mod semnificativ structura aliajelor la temperatura mediului ambiant

Atât pentru procesele de transformare la încălzire cât și la răcire creșterea conținutului de zinc determină micșorarea valorii energiei de activare.

Pentru variația energiei de activare în funcție de concentrația zincului, respectiv eutectoidului din structura aliajului, sunt valabile legi diferite de germinare a constituenților pentru cazul încălzirii respectiv pentru cazul răcirii aliajului.

La încălzire la probele turnate și la cele tratate termic acționează aceași lege de variație a energiei de activare în funție de concentrația zincului

La compoziția hipereutectoidă cu 27 % aluminiu, pentru toate cazurile, valoarea energiei de activare crește semnificativ.

Bibliografie

- 1. <u>http://en.wikipedia.org/wiki/ZAMAK</u>
- Savas, M. A., Altintas, S.: The microstructural control of cast and mechanical properties of zincaluminium alloys. In: J. Materials Science 28 (1993), p. 1775-1780.
- Xu,, X. L., Yu, Z. W., Ji, S. J., Sun, J. C., Hei, Z. K.: Differential Scanning calorimetry and X-ray diffraction studies on aging behavior of Zn-Al alloys. In: Acta Metallurgica Sinica, Vol. 14, No. 2, april 2001, p. 109-114.
- Zhu, Y. H.: Phase transformations of eutectoid Zn-Al alloys. In: J. Materials Science, 36 (2001), p. 3973-3980.
- Zhu, Y. H., Chan, K. C., Pang, G. K. H., Yue, T. M., Lee, W. B.:. Structural Changes of α Phase in Furnace Cooled Eutectoid Zn-Al Based Alloy. In: J. Mater. Sci. Technol., Vol. 23 No.3, 2007, p. 347-352.