

PROCESOS DE DESCOMPOSICION EN ALEACIONES TERMOENVEJECIBLES BASE Al-Zn-Mg

Rafael Ferragut y Alberto Somoza

IFIMAT, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires y
Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires,
Pinto 399, (7000) Tandil - Argentina
e-mail: asomoza@tandil.edu.ar

Resumen: Los procesos de formación de zonas de Guinier Preston y de precipitación en aleaciones termoenviejecibles comerciales base Al-Zn-Mg (serie 7000), inducidos por tratamientos térmicos en dos etapas, han sido estudiados con espectrometría temporal positrónica y microdureza Vickers. En especial, se ha estudiado el comportamiento del tiempo de vida y la dureza para los primeros minutos de la segunda etapa de envejecimiento (envejecimiento artificial a 150°C) en donde se observa un ablandamiento inicial de las aleaciones, el cual se correlaciona con una fuerte caída en el tiempo de vida. Los parámetros que caracterizan los cambios microestructurales recuperan su valor inicial como consecuencia de un posterior tratamiento de envejecimiento a temperaturas inferiores (temperatura ambiente o 70°C). Utilizando la selectividad de la técnica positrónica, se discute la cinética de estos procesos en términos de la reconstrucción de zonas GP, obteniendo, también, valores para las energías de activación de tales procesos.

Abstract: Formation of Guinier-Preston zones and precipitation, induced by two-step aging heat treatments in two types of age-hardenable commercial Al-Zn-Mg based alloys (series 7000), have been studied by positron lifetime spectroscopy and Vickers microhardness measurements. In particular, the lifetime and hardness behavior for the first minutes of the second aging step (artificial aging at 150°C) have been studied, in which an initial softening of the specimens correlated with a strong decreases in the positron lifetime is observed. As a consequence of a further aging treatment at room temperature or at 70°C, the minimum values of these parameters characterizing the microstructural changes recover the initial values corresponding to the pre-aging condition. By using the selectivity of the positron techniques, the kinetics of this process is discussed in terms of a reconstruction of GP zones, and activation energy values of such processes are obtained.

Introducción

Las aleaciones de Al que poseen la mejor respuesta al termoendurecimiento son las de base Al-Zn-Mg. Su excelente combinación de baja densidad y alta resistencia las convierte en materiales sumamente atractivos para la industria aeronáutica y de transporte en general.

El proceso de descomposición en este tipo de aleaciones comienza desde la solución sólida sobresaturada, obtenida durante el tratamiento térmico de solubilizado; luego, a partir del templado y durante la primer etapa de envejecimiento a temperatura moderada (menor a 135°C para las composiciones de las aleaciones estudiadas^[1]), se forman las zonas de Guinier-Preston (GP), con forma esférica y coherentes con la red. Posteriormente, y como consecuencia

de un segundo tratamiento de envejecimiento artificial a temperaturas entre 110°C y 180°C, comienza el proceso de endurecimiento del material debido a la formación de precipitados semicoherentes η' ; y, si la muestra es sobre-envejecida, se observa la aparición de la fase incoherente η ($MgZn_2$) caracterizada por un estado de gran ductilidad. Esta secuencia depende de la composición y de las temperaturas a las que son sometidas las aleaciones durante los tratamientos térmicos.

Por otra parte, durante los últimos años, ha quedado demostrado que la técnicas positrónicas, y en especial la espectrometría temporal positrónica, son una herramienta sumamente útil para el estudio de fenómenos de precipitación en aleaciones termoenviejecibles base Al^[2,3,4].

En este trabajo se trata de obtener información detallada de los cambios microestructurales inducidos en dos aleaciones comerciales base Al-Zn-Mg (7005 y 7012) por medio de tratamientos de envejecimiento múltiple. La elección de tales aleaciones se basó en el hecho que las mismas poseen distinta concentración de aleantes pero con una relación de concentraciones atómicas de Zn y Mg (C_{Zn}/C_{Mg}) similar; esta relación de concentraciones domina el proceso de evolución microestructural. Para el estudio realizado en este trabajo se utilizaron las técnicas de espectrometría temporal positrónica y de microdureza Vickers.

Experimental

La composición de la aleación 7005 es (en wt.%): Al, Zn 4.6%, Mg 1.4%, Mn 0.5%, Cr 0.1%, Zr 0.1%, Ti 0.03%, Fe <0.4%, Si <0.35%, Cu <0.1%. La aleación 7012 contiene Al, Zn 6.0%, Mg 2.0%, Cu 1.0%, Zr 0.12%, Mn 0.10%, Ti 0.06%, Fe <0.25%, Si <0.15%, Cr <0.04%. Para su estudio las muestras fueron cortadas en forma de discos, para la aleación 7012 de 10 mm diámetro y 1.3 mm de espesor, y para la aleación 7005 de 15 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor.

Las muestras fueron homogeneizadas mediante un solubilizado a 475°C por 2 horas, luego se templaron en agua a 20°C. La primer etapa de envejecimiento se realizó a temperatura ambiente (20°C) durante 5 días (pre-envejecimiento), período en el cual la microdureza y la vida media cambiaron, pero con una aparente saturación en sus valores a ~100 horas de envejecimiento natural. La segunda etapa de envejecimiento fue a 150°C para tiempos entre 0 y ~2000 min; este tratamiento fue realizado en un horno de glicerina, y las muestras fueron templadas en alcohol a 20°C. La ventaja del tratamiento térmico en un horno de glicerina es que el tiempo necesario para que las muestras alcancen la temperatura deseada es muy bajo (~3 s) permitiendo, de esta manera, trabajar con cortos tiempos de envejecimiento artificial.

Las medidas de espectrometría temporal positrónica fueron realizadas con un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución temporal (FWHM) de 255 ps. Los espectros se analizaron con el programa de uso estándar POSITRONFIT^[5]. Las mediciones de tiempo de vida fueron realizadas con la geometría usual de fuente y muestras en forma de *sandwich*. La fuente radioactiva emisora de positrones utilizada fue ²²Na, con una actividad de ~10 µCi, construida depositando gotas de la solución de ²²NaCl sobre una folia de kapton (1.1 mg/cm²). A los espectros analizados se les restó la contribución de fuente debido a la aniquilación de positrones en el kapton (intensidad $I_s = 10.6\%$, tiempo de vida $\tau_s = 382$ ps). Los espectros de tiempo de vida fueron satisfactoriamente analizados con una sola componente temporal $\langle\tau\rangle$. La estadística acumulada bajo el área de cada espectro fue de aproximadamente 10^6 eventos, para un tiempo de medida de aproximadamente 1.2×10^4 s.

Luego de cada tratamiento térmico se efectuaron mediciones de tiempo de vida y determinaciones de microdureza Vickers. La dimensión característica de la impronta fue ~40 µm. Previo a cada medición, las muestras fueron pulidas con pasta de diamante de hasta 1 µm seguido de un ataque químico del tipo Keller diluido.

Resultados

En la Fig. 1 se presentan los resultados obtenidos durante el envejecimiento artificial isotérmico a 150°C en las aleaciones 7012 y 7005. La escala de tiempos elegida fue $t^{1/3}$, ya que se ha encontrado que en estas aleaciones^[2, 3] la precipitación, seguida con las técnicas positrónicas, puede describirse adecuadamente utilizando la teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner, en la cual el radio medio de las partículas crece $\propto t^{1/3}$.

La Fig. 1 muestra un ablandamiento del material para las primeras etapas del envejecimiento artificial el cual está correlacionado con una fuerte disminución de los parámetros positrónicos. Los tiempos para los cuales se encuentran los mínimos de las curvas

de evolución obtenidas con la técnica positrónica son de ~ 8 min ($2 \text{ min}^{1/3}$) en la aleación 7012 y de ~ 1 min en la aleación 7005.

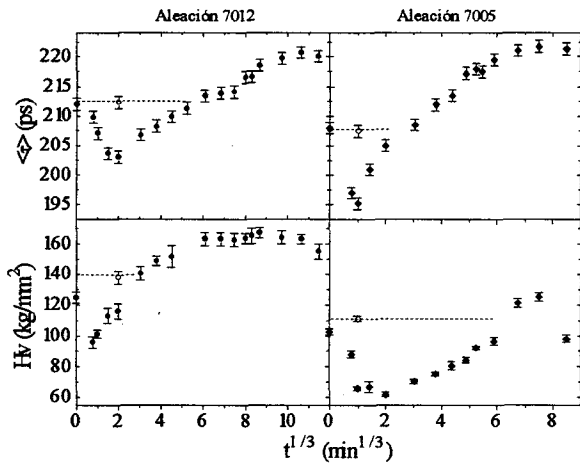


Fig. 1: Evolución del tiempo de vida $\langle\tau\rangle$ y de la microdureza Vickers H_v en las aleaciones 7012 y 7005 durante la segunda etapa de envejecimiento en función de $t^{1/3}$.

En las Figs. 2 y 3 se muestra la evolución de los mínimos de las curvas $\langle\tau\rangle$ vs. $t^{1/3}$ de la Fig. 1 obtenidos durante el envejecimiento isotérmico (Fig. 1). Esta evolución se estudió a dos temperaturas, 20°C y 70°C . Las flechas de las Figs. 2 y 3 en las curvas de evolución de la microdureza a 20°C indican que este parámetro continúa aumentando hasta alcanzar el valor de saturación mostrado en la evolución a 70°C .

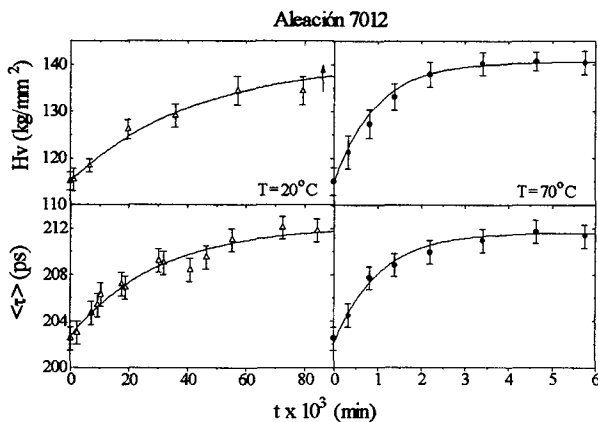


Fig. 2: Evolución del tiempo de vida $\langle\tau\rangle$ y de la microdureza Vickers H_v (para el mínimo $\langle\tau\rangle$ de la Fig. 1), en función del tiempo de envejecimiento a 20°C y 70°C en la aleación 7012.

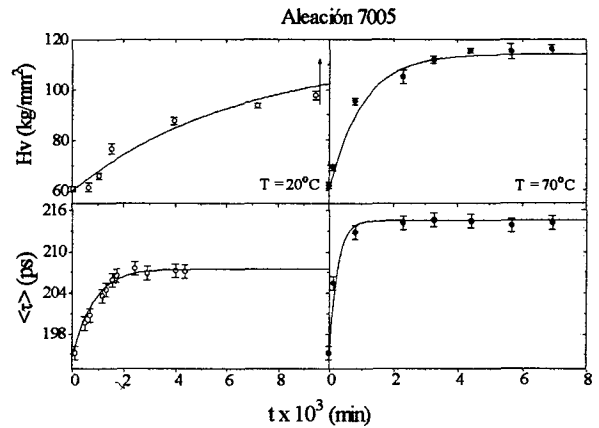


Fig. 3: Evolución del tiempo de vida $\langle\tau\rangle$ y de la microdureza Vickers H_v (para el mínimo $\langle\tau\rangle$ de la Fig. 1), en función del tiempo de envejecimiento a 20°C y 70°C en la aleación 7005.

Discusión

El ablandamiento de las dos aleaciones, observado en la Fig. 1, para tiempos pequeños de envejecimiento artificial es un hecho conocido. Sin embargo, la disminución del tiempo de vida brinda una información nueva, que en trabajos previos sobre la aleación 7012 no había sido obtenida^[2,3]. En trabajos recientes^[4], se atribuye tal comportamiento a la disolución parcial de zonas GP que contienen vacancias estables asociadas a átomos de Mg. El crecimiento en $\langle\tau\rangle$, a partir del momento en que este parámetro recupera el valor correspondiente al fin del pre-envejecimiento, hasta llegar a la saturación, ha sido bien estudiado con positrones^[2,3] e indica el crecimiento y coalescencia de las zonas GP y la transformación de estas zonas en precipitados semicoherentes η' . En ese período, debido a la aparición de los precipitados incoherentes η' , la microdureza aumenta significativamente. Por otra parte, en la Fig. 1 también se observa que existe un atraso en la precipitación de la fase η' en la aleación 7012, respecto de la 7005. Este fenómeno puede explicarse por la presencia del Cu como cuarto elemento aleante, que retrasa la tasa de precipitación^[6]. La aleación 7005, en cambio, posee como cuarto aleante Mn, el cual presenta propiedades opuestas^[6].

Pudo determinarse que la discrepancia, respecto a resultados anteriores obtenidos por

uno de los autores de este trabajo^[2,3], no existe, dado que la disminución observada, tanto en tiempo de vida como en microdureza, es temporaria. Si se toman muestras cuyos parámetros temporales positrónicos se encuentran en el mínimo de las curvas $\langle\tau\rangle$ vs. $t^{1/3}$, y se las envejece a temperaturas moderadas (20°C o 70°C, en nuestro caso), los valores de $\langle\tau\rangle$ y Hv crecen con el tiempo de envejecimiento artificial hasta alcanzar valores similares a los que tenían antes de la segunda etapa de envejecimiento, tal como lo muestran los símbolos abiertos y las líneas punteadas de la Fig. 1. El proceso físico completo puede explicarse teniendo en cuenta que con pocos minutos de envejecimiento a 150°C las zonas GP más pequeñas se disolverían, aunque el soluto no sería absorbido en su totalidad por las zonas GP más grandes que actuarían como centros de coalescencia. Esto produciría una caída de $\langle\tau\rangle$ y Hv, respecto de los valores alcanzados después del pre-envejecimiento (ver Fig. 1). Durante la etapa posterior de envejecimiento a 20°C o 70°C, que se realiza luego de la interrupción del envejecimiento artificial a 150°C (ver Figs. 2 y 3), el soluto en exceso existente en la matriz formaría nuevamente zonas GP pequeñas y así es que $\langle\tau\rangle$ y Hv recuperarían gradualmente sus valores iniciales. La velocidad de recuperación estaría determinada por la difusión de la especie de soluto más lenta que contribuye a la formación de zonas GP, y tal velocidad podría crecer con el aumento de temperatura de las muestras.

Analizando la aplicabilidad de la interpretación anterior, hemos encontrado que los datos presentados en las Figs. 2 y 3 pueden ser ajustados satisfactoriamente mediante curvas que siguen leyes del tipo exponencial con el tiempo de la forma:

$$F = F_f - (F_f - F_i) e^{-t/t_c}$$

donde F representa tanto a $\langle\tau\rangle$ como a Hv, los subíndices *i* y *f* representan los valores iniciales y finales de los parámetros mencionados y t_c es un tiempo característico.

A partir de los tiempos característicos, pueden determinarse las energías de activación del proceso de recuperación utilizando la expresión de Panseri y Federighi^[7]:

$$t_c = t_0 \exp(E/kT)$$

donde t_0 es una constante, *k* es la constante de Boltzmann, *T* la temperatura y *E* la energía de activación asociada con el cambio microestructural que permite la recuperación de los valores de tiempo de vida y microdureza.

En la aleación 7012 se obtienen energías de activación de (0.60 ± 0.02) eV mediante la técnica de tiempo de vida y (0.64 ± 0.03) eV mediante la técnica de microdureza. Estos valores de energía, próximos al de energía de migración de átomos de Mg en Al (~0.6 eV), muestran un muy buen acuerdo con los obtenidos para aleaciones preparadas de Al-Zn-Mg por Jürgens y col.^[8, 9], por medio de la medición del módulo de Young (0.59 eV), y Panseri y Federighi^[7], con medidas de resistividad (0.59 eV); y permiten aseverar que el incremento del tiempo de vida es debido al atrapamiento de positrones en zonas GP que contienen complejos estables del tipo Mg-vacancia. Por otra parte, esta energía es superior a la correspondiente al proceso de transformación de zonas GP en precipitados semicoherentes η' , obtenido con técnicas positrónicas para esta misma aleación (0.32 ± 0.02) eV^[2].

En la aleación 7005 se obtienen energías de activación de (0.21 ± 0.05) eV con tiempo de vida y (0.32 ± 0.05) eV con microdureza Vickers. Se debe tener en cuenta que en la evolución de $\langle\tau\rangle$ a 70°C, éste parámetro satura a un valor mayor que para 20°C (ver Fig. 3), lo cual indicaría que, en el proceso de recuperación a 70°C, existiría algún proceso físico más complejo que el anteriormente descrito para la aleación 7012. Por este motivo, el valor de energía obtenido con la técnica de tiempo de vida sólo debería considerarse como un indicativo, debiéndose profundizar la interpretación de los resultados obtenidos en este caso.

Al comparar las energías obtenidas en cada aleación, vemos que las diferentes energías de activación implican que las especies que difunden deberían ser distintas en cada caso. Los valores de energía obtenidos en la aleación 7005 muestran un razonable acuerdo con el obtenido por Jürgens y col.^[9] para una aleación con concentraciones atómicas de Zn (C_{Zn}) y de Mg (C_{Mg}) similares a la de la aleación 7005; en este caso, los cambios microestructurales serían debidos a la movilidad de complejos Zn_2 -vacancia.

Referencias

- 1 - Löffler, H. Kovacs, Y. and Lendvai, J. Mat. Sci., **18**, 2215(1983).
- 2 - Dupasquier, A. Folegati, P. Rolando, A. Somoza, A. and Abis, S. Mat. Sci. Forum, **175-178**, 351(1995).
- 3 - Abis, S. Biasini, M. Dupasquier, A. Sferlazzo, P. and Somoza. A. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 3679(1989).
- 4 - Ferragut, R. and Somoza A. Acta Anual de la Asociación Argentina de Materiales SAM, **85**(1995)
Ferragut, R. Somoza, A. and Dupasquier, A. J. Phys.: Condens. Matter. **8** (1996). En prensa.
- 5 - Kirkegaard, P. Pedersen, N. J. and Eldrup, M. in "PATFIT-88 Program", Risø National Laboratory, M2790, Roskilde (Dinamarca) (1989).
- 6 - Kelly, A. and Nicholson, R. B. Progr. Mat. Sci., **10**, 216(1963).
- 7 - Panseri C. and Federighi, F. Acta Metall., **11**, 575(1963).
- 8 - Jürgens, G. Kempe M. and Löffler, H. phys. stat. sol., **21**, K39(1974).
- 9 - Jürgens, G., Kempe, M. and Löffler, H. phys. stat. sol. **25**, K73(1974).