

EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE ALEACIONES TERMOENVEJECIBLES BASE Al LUEGO DEL HOMOGENEIZADO

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@exa.unicen.edu.ar

Se estudia la evolución a distintas temperaturas, 20° C, 45° C y 70° C, luego del solubilizado y templado (pre-envejecimiento) de dos aleaciones termoenejecibles comerciales base Al mediante las técnicas de espectrometría temporal positrónica y microdureza Vickers. Dado que las vacancias retenidas por templado tienen un importante rol en el comportamiento microestructural de las aleaciones termoenejecibles luego del solubilizado, en función de la información obtenida, es posible determinar la energía aparente de activación asociada a la evolución microestructural y describir así la cinética del proceso. Se compara este proceso con el de recuperación inducido a distintas temperaturas, luego del ablandamiento de las muestras estudiadas (reversión parcial) observado en los primeros minutos del envejecimiento artificial.

The evolution at different temperatures (20° C, 45° C and 70° C) after homogenized and quenching (pre-aging) on two age-hardenable commercial Al based alloys is studied by means of positron lifetime spectroscopy and Vickers microhardness measurements. Due to the important *role* of the vacancy-rich clusters, retained by quenching, on the microstructural behavior of the age-hardenable alloys after solubilization treatment, from the obtained information, it is possible to determine the activation apparent energy associated with the microstructural evolution and to describe the kinetics of the process. This process is compared with the recuperation one induced at different temperatures after the softening of the samples (partial reversion) observed in the first minutes of artificial aging.

I. INTRODUCCIÓN

El interés en el estudio de las aleaciones comerciales termoenejecibles de Al-Zn-Mg se basa en el hecho que poseen una interesante y compleja evolución microestructural en función de los tratamientos térmicos realizados en ellas, junto con la propiedad de ser las de más alta resistencia mecánica conocida de las aleaciones base aluminio. Estas aleaciones comerciales poseen elementos minoritarios (impurezas) con funciones específicas. En general, los antecedentes que se encuentran en el estudio de este tipo de aleaciones^[1,2] se han orientado a aleaciones preparadas con los tres elementos principales y con alta pureza, los resultados obtenidos no siempre son válidos en aleaciones comerciales; las simplificaciones a las cuales se incurre son debidas a que con algunas técnicas no es posible estudiar los principales mecanismos operativos, sin que la información sea enmascarada por la influencia de las impurezas. En este sentido la técnica de espectrometría temporal positrónica, ha demostrado ser sumamente útil, debido a la sensibilidad y selectividad a los cambios microestructurales^[3,4,5,6], convirtiéndose en una valiosa herramienta de estudio.

El tratamiento térmico de solubilizado en estas aleaciones se realiza a una temperatura en la cual los átomos de soluto se encuentran dispersos en la red cristalina de una manera homogénea constituyendo defectos puntuales. Al templar, a una temperatura

cercana a la ambiente, la solución sólida tiende a precipitar. En las aleaciones termoenejecibles, incluso a temperatura ambiente, los átomos de soluto migran con la ayuda de vacancias, formando aglomerados esféricos totalmente coherentes con la matriz de Al, minimizando la distorsión elástica de la red cristalina, denominados zonas de Guinier-Preston (zonas GP). Durante la formación y crecimiento de las zonas GP el material progresivamente aumenta su dureza, llegando a un valor que tiende a saturar. A temperatura ambiente no es suficiente la energía térmica como para que continúe la secuencia de precipitación a la fase semicoherente de máximo endurecimiento, η' en nuestro caso, que le otorga al material las máximas propiedades mecánicas. Para esto se realiza un envejecido artificial a temperaturas intermedias, entre 110° C y 180° C, un dado tiempo que depende de la aleación; si este tiempo es superado puede llegarse a un sobre-envejecido, formándose de este modo la fase incoherente η que se caracteriza por un ablandamiento irreversible.

Los mecanismos de nucleación a partir de la solución sólida sobresaturada son de considerable importancia ya que determinan el modo de dispersión de soluto para la precipitación, el cual es el factor más importante en la determinación de las propiedades de los tratamientos térmicos.

En trabajos previos^[3,4] pudo determinarse, en los materiales aquí estudiados, que durante los primeros

minutos de envejecimiento artificial, ocurre un abrupto ablandamiento. Este ablandamiento se debería a la disolución de zonas GP inestables, las más pequeñas, proceso denominado reversión parcial. Luego de obtener la condición de mínimo, se estudió la evolución de la microestructura a distintas temperaturas, observándose que se recuperan las propiedades anteriormente obtenidas con el envejecimiento natural, pero que la evolución es mucho más lenta que la ocurrida luego del solubilizado y templado. Este proceso tiene relevancia tecnológica, debido a que el material está prácticamente en la condición de máxima ductilidad, óptimo para el conformado en frío.

Fundamentalmente en este trabajo se comparan los procesos de: evolución durante la formación y crecimiento de las zonas GP luego del solubilizado y templado, y la evolución del mínimo del ablandamiento ocurrido en los primeros minutos de envejecimiento artificial, mediante las técnicas de espectrometría temporal positrónica y de microdureza Vickers. Fueron obtenidos y discutidos los valores de energías de activación de estos procesos en términos de los mecanismos operantes en la formación, crecimiento o reformación de las zonas GP.

II. 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 %. 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.

Los tratamientos térmicos realizados fueron: i) solubilizado en horno eléctrico a 475° C por 2 horas; ii) templado en agua a 20° C; iii) pre-envejecimiento a 20° C, 45° C y 70° C para distintos tiempos (a 20° C fueron 5 días antes del envejecimiento artificial^[3]); iv) envejecimiento isotérmico a 150° C para distintos tiempos (menores a 2×10^3 min.); v) templado en alcohol a 20° C y vi) envejecimiento (re-ageing) a 20° C y a 70° C para distintos tiempos (menores a $1,2 \times 10^4$ min.). El envejecimiento artificial a 150° C fue realizado en un horno de glicerina, y luego las muestras fueron templadas en alcohol a 20° C, la ventaja de este tipo de tratamiento térmico 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^[7]. 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 τ . 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.

III. RESULTADOS

En la Fig. 1 se muestra cómo varía la microdureza Vickers H_V y el tiempo de vida medio τ en función del tiempo de envejecimiento a 20° C (Fig. 1-a y b) y a 70° C (Fig. 1-c y d), en las aleaciones 7005 y 7012. También se siguió la evolución de estos parámetros a 45° C, habiéndose obtenido un comportamiento similar. En la Fig. 1-a, símbolos llenos, se observa la variación de H_V en la aleación 7012 para diferentes temperaturas de templado (-15° C, 20° C y 55° C).

Es de destacar el importante incremento en la microdureza Vickers mostrado en la Fig. 1-a y c, que ocurre durante el pre-envejecimiento, llegando a valores del orden del ciento por ciento del valor inicial. El tiempo de vida medio, en cambio, decrece levemente en forma progresiva hacia una aparente saturación. No fue posible obtener una apreciable variación de τ en la aleación 7005 durante el envejecimiento a 70° C. Puede observarse de los resultados obtenidos con microdureza Vickers en la evolución a 70° C, Fig. 1-c, que en ambas aleaciones, luego de una primera saturación aparente, el parámetro tendería a aumentar.

Las líneas continuas de la Fig. 1 representan un ajuste realizado a los datos experimentales con la expresión exponencial:

$$F = F_f - (F_f - F_i) \cdot e^{-t/t_c} \quad (1)$$

donde F representa a τ o H_V , los subíndices f e i indican los valores finales e iniciales respectivamente, t es el tiempo de envejecimiento y t_c es el tiempo para el cual F llega a ~2/3 del valor final, que denominamos aquí tiempo característico, y es el parámetro de ajuste de las curvas.

En la Fig. 2 se observa la variación de t_c con la inversa de la temperatura a la cual se estudió la evolución de la microdureza (20° C, 45° C y 70° C). En la Tabla I pueden verse cómo decaen los valores de estos tiempos de la evolución luego del solubilizado, en adelante t_c^{ds} , en función del incremento de la temperatura.

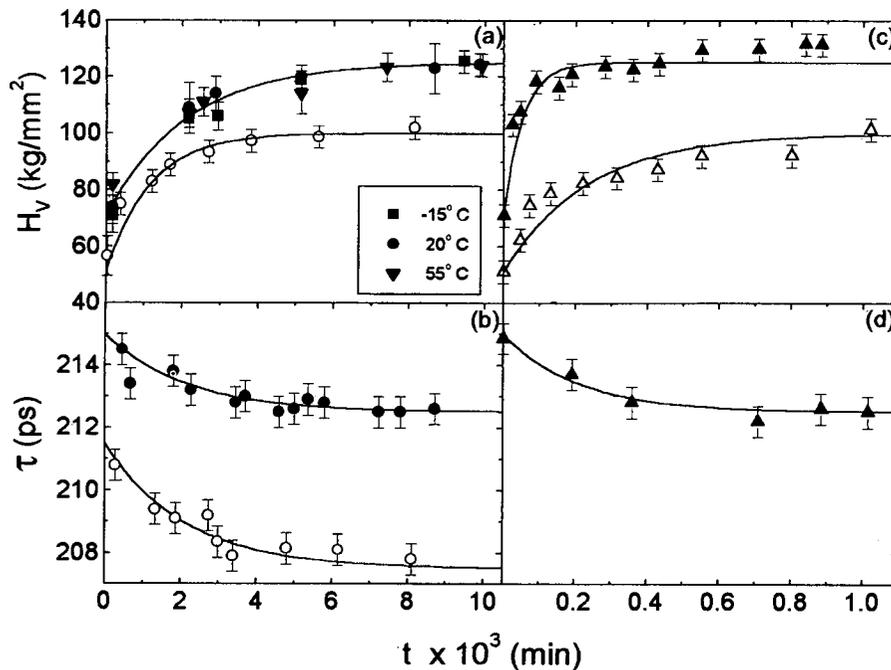


Figura 1: Evolución de la microdureza Vickers H_V y del tiempo de vida de los positrones τ en función del tiempo de envejecimiento t a 20°C (a y b) y a 70°C (c y d), en la aleación 7012 (símbolos llenos) y en la aleación 7005 (símbolos abiertos). En la aleación 7012 se estudió la evolución a 20°C a diferentes temperaturas de templeado, -15°C (■), 20°C (●) y 55°C (▼) (leer en el texto el significado de las líneas continuas).

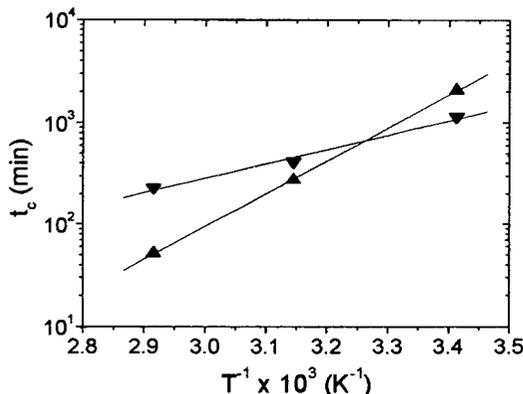


Figura 2: Variación del tiempo crítico t_c con la inversa de la temperatura T en las aleaciones 7012 (▲) y 7005 (▼). Las rectas representan el mejor ajuste.

La Tabla II muestra cómo varían los tiempos de recuperación t_c^{rec} , obtenidos a partir de los resultados de la Ref. [1], en donde se estudió la evolución del mínimo a 20°C y 70°C de los parámetros tiempo de vida y microdureza Vickers ocurrido en los primeros minutos de envejecimiento artificial isotérmico a 150°C . La forma de evolución de este proceso es comparable, como se discutirá, con la evolución luego del solubilizado y templeado.

IV. DISCUSIÓN

Luego del tratamiento térmico de solubilizado y templeado comienzan a formarse las zonas de Guinier-

Preston II^[2] (GPII), que contienen zinc, magnesio y vacancias. En este proceso las vacancias retenidas por

Evolución luego del solubilizado		
	t_c^{eb} (min) obtenidos de ajuste de las curvas de H_V	
Aleación → Temperatura ↓	7012	7005
20°C	2100	1150
45°C	273	415
70°C	52	230

Tabla I: Tiempos característicos t_c^{eb} obtenidos del ajuste de la función exponencial dada por la ec. (1) a los datos experimentales para el proceso microestructural de evolución a 20°C , 45°C y 70°C después del solubilizado y templeado.

Proceso de recuperación				
	t_c^{rec} (min) obtenidos del ajuste de las curvas de H_V		t_c^{rec} (min) obtenidos del ajuste de las curvas de τ	
Aleación → Temperatura ↓	7012	7005	7012	7005
20°C	42000	6490	30000	810
70°C	1020	1020	960	240

Tabla II: Tiempos característicos t_c^{rec} obtenidos del ajuste de la función exponencial dada por la ec. (1) a los datos experimentales para el proceso microestructural de recuperación a 20°C y 70°C (ver texto).

templeado tienen un rol preponderante. El soluto en exceso tiende a precipitar, difundiendo en forma de

pares soluto-vacancia^[8]. Como se observa en la Fig. 1-a y c la microdureza aumenta su valor en ambas aleaciones debido a que las zonas GPII, al formarse e incrementar su tamaño, son obstáculos para el deslizamiento de las dislocaciones. Puede observarse en la Fig. 1-a que no fue posible observar influencia alguna en el incremento de la microdureza con la variación de la temperatura de templado luego del solubilizado (-15° C, 20° C y 55° C). Cuando se aumenta la temperatura a la cual se estudia la evolución (45° C y 70° C) el proceso es más rápido debido a que es térmicamente activado. Esto último se refleja en los valores de los tiempos críticos t_c^{as} que muestra la Tabla I. A partir de estos resultados fue posible estimar la energía aparente de activación del proceso E, utilizando la expresión de Panseri y Federighi^[9]:

$$t_c = t_o \cdot \exp(E / kT) \quad (2)$$

donde t_o es una constante, k la constante de Boltzmann, T la temperatura en la cual se estudió la evolución del proceso. En la aleación 7005 se obtuvo un valor de energía de 0.28 ± 0.04 eV y en la aleación 7012 de 0.64 ± 0.05 eV (proporcionales a las pendientes de la Fig. 2).

Al observar la Fig. 1-c puede notarse que a 70° C la microdureza, en ambas aleaciones, luego de una primer saturación, tiende a incrementar su valor levemente, esto indicaría que a esta temperatura ya es posible una lenta formación de la fase metaestable η' ; lo cual tendrá que ser estudiado con más detalle.

Con la técnica positrónica se observa (Fig. 1-b y d) un suave decrecimiento. Durante el templado son retenidas gran cantidad de vacancias, que se convierten en centros de atrapamiento atractivos para los positrones con un alto valor de tiempo de vida medio. Las vacancias, por un lado, migran a borde de grano y a otras imperfecciones cristalinas, lo que justifica la disminución de la vida media τ en función del tiempo de envejecimiento natural (Fig. 1-b y d), y por otro forman pares con los átomos de soluto difundiendo hasta a formar las zonas GPII. En el estado final los positrones se aniquilan mayoritariamente en las vacancias de las zonas GPII^[5].

En la Ref. [1] se estudió, luego del pre-envejecimiento a temperatura ambiente, la evolución durante el envejecimiento artificial isotérmico a 150° C. Luego de los primeros minutos de envejecimiento artificial, se observó una fuerte disminución del tiempo de vida y de la microdureza Vickers debido a la disolución parcial de las zonas GPII. En dicho trabajo se siguió la evolución del mínimo de los parámetros mencionados a distintas temperaturas, observándose una recuperación de ambos al valor inicial. Además, en ambas técnicas, se encontró una tendencia similar a la observada luego del solubilizado y templado con microdureza Vickers. De estos resultados pudieron obtenerse los tiempos que caracterizan al proceso de recuperación t_c^{rec} dados en la Tabla II. Cada uno de éstos se obtuvo como parámetro de ajuste de la ec. (1) a los datos experimentales de cada evolución estudiada. Al

comparar los tiempos característicos de las Tabla I y II, realizando el cociente t_c^{rec}/t_c^{as} , puede notarse que el proceso de recuperación luego de la disolución de las GPII es notoriamente más lento que el proceso de evolución luego del solubilizado y templado (20 veces en la aleación 7012 y ~5 veces en la aleación 7005).

Los valores de energía encontrados en el proceso de recuperación como promedio de ambas técnicas son: 0.27 ± 0.05 eV y 0.62 ± 0.03 eV en las aleaciones 7005 y 7012, respectivamente. Al comparar estos valores de energía con los obtenidos del estudio de la evolución luego del solubilizado, se observa que son muy similares para cada aleación, de modo tal que ambos procesos podrían ser atribuidos a un mismo mecanismo microestructural en cada aleación. En la aleación 7012 el valor de energía de activación obtenido está de acuerdo con los valores encontrados por otros autores con diferentes técnicas^[9,10,11], correspondientes a la migración de pares Mg-vacancia. En cambio en la aleación 7005, el proceso es diferente, y se correspondería con la migración de complejos Zn-vacancia, según los datos de Jürgens y col.^[11] para una aleación preparada con contenidos de Zn y Mg similares. La diferencia entre las energías de activación, de los procesos descritos, obtenidas en cada aleación se debería a que cada una de ellas posee una distinta concentración de Zn (C_{Zn}) y Mg (C_{Mg})^[10].

Por otra parte para la aleación 7012 la energía de activación del proceso de transformación GP a η' es de 0.32 ± 0.02 eV^[6], la cual es casi la mitad de la aquí comunicada, lo cual indica que los mecanismos físicos involucrados en la transformación GP a η' serían muy diferentes a los actuantes en los procesos estudiados en este trabajo.

REFERENCIAS

- 1 - Löffler, H. Kovacs, Y. and Lendvai, J. Mat. Sci., **18**, 2215 (1983).
- 2 - Mukhopadhyay, A. K. Yang, Q. B. and Singh, S. R. Acta Metall., **42**, 3083-3091 (1994).
- 3 - Ferragut, R. and Somoza, A. Anales AFA, **7**. En prensa.
- 4 - Ferragut, R. Somoza, A. and Dupasquier, A. J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 8945-8952 (1996).
- 5 - Abis, S. Biasini, M. Dupasquier, A. Sferlazzo, P. and Somoza, A. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 3679 (1989).
- 6 - Dupasquier, A. Folegati, P. Rolando, A. Somoza, A. and Abis, S. Mater. Sci. Forum, **175-178**, 351 (1995).
- 7 - Kirkegaard, P. Pedersen, N. J. and Eldrup, M. in "PATFIT-88 Program", Risø National Laboratory, M2790, Roskilde (Dinamarca) (1989).
- 8 - Löffler, H. en "Structure and Structure Development of Al-Zn Alloys" (Akademie Verlag, Berlín, 1995).
- 9 - Panseri, C. and Federighi, F. Acta Metall., **11**, 575 (1963).
- 10 - Jürgens, G. Kempe, M. and Löffler, H. phys. stat. sol., **21**, K39 (1974).
- 11 - Jürgens, G. Kempe, M. and Löffler, H. phys. stat. sol. **25**, K73 (1974).