

EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PRECIPITACIÓN CONTINUA Y DISCONTINUA EN LA ALEACIÓN Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn (% peso) DURANTE ENVEJECIDOS ISOTÉRMICOS

H. J. Dorantes⁽¹⁾, E Contreras⁽¹⁾, V. M. López-Hirata⁽¹⁾, F. Hernández⁽²⁾,
M. L. Saucedo⁽¹⁾, J. L. González⁽¹⁾

(1) Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE-DIMM-ESFM, México, D. F.

(2) Instituto Politécnico Nacional, ESIME-AZC, México, D. F.

E-mail: hectordorantes@yahoo.com, hdorantes@ipn.mx

RESUMEN

La caracterización microestructural de la aleación Mg-8.5%Al-0.5%Zn-0.2%Mn durante tratamientos térmicos de envejecido se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), mediciones de microdureza Vickers (HV) y microscopía electrónica de transmisión (MET). La aleación se homogeneizó a 430°C por 3 días y se temple en agua a 2°C para obtener una solución sólida sobresaturada. Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos de envejecido a 100, 200 y 300°C a diferentes tiempos, para inducir la precipitación de fases. Los resultados de DRX mostraron la precipitación de la fase β ($Mg_{17}Al_{12}$) durante los tratamientos de envejecido. En las primeras etapas de envejecido, la precipitación de la fase β ocurre discontinuamente (PD) o celular. En las etapas posteriores, la fase β precipita dentro del grano, conocida como precipitación continua (PC). A tiempos mayores de envejecido, la PD no se distingue de la PC. Cabe señalar, que la cinética de descomposición de fases, es más rápida con el incremento de la temperatura de envejecido. El efecto de la precipitación en la dureza fue la siguiente: (a) inicialmente la presencia de la PD no aumenta la dureza, mientras que, (b) la máxima dureza se obtiene cuando la PD y la PC están presentes, (c) la dureza es mayor conforme la temperatura de envejecido disminuye y (d) la disminución en dureza de la aleación a tiempos largos de envejecido se atribuye a un posible engrosamiento de la fase β . La energía de activación para la PD fue de 64.6 kJmol^{-1} , mientras que, los valores de n obtenidos a partir del análisis de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami fueron de 1.1, 0.86 y 0.83, para el envejecido a 100, 200 y 300°C, respectivamente. Estos resultados confirman lo reportado en bibliografía y representan que la PD es un proceso controlado por la difusión de límite de grano. Finalmente, la disminución en dureza del material se atribuye al engrosamiento de los precipitados.

Tópico 2: Materiales metálicos

Palabras Clave: Precipitación discontinua; Precipitación continua, Aleación Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn

1. INTRODUCCIÓN

El magnesio es uno de los metales estructurales más ligeros y sus aleaciones son por lo tanto, candidatas atractivas para aplicaciones estructurales donde el peso es un factor crítico. La creciente demanda por reducir peso para aplicaciones aeronáuticas y automotrices ha motivado muchas investigaciones del magnesio y sus aleaciones [1]. Las aleaciones de Mg son de gran interés debido a su buena resistencia, maquinabilidad, capacidad de conformado, etc. Son ampliamente usadas en la manufactura de paneles, cubiertas, cajas de velocidades, tableros instrumentales, etc., gracias a la facilidad que presentan durante su vaciado. Sin embargo, estas aleaciones tienen limitantes en su aplicación en la industrial debido a que dependen de la relación entre su costo y sus propiedades mecánicas [2].

La mayoría de las aleaciones de magnesio usadas se basan en las series magnesio-aluminio-zinc (denominadas como series-AZ) [3]. Una de las aleaciones comerciales más usadas es la Mg-9%Al-1%Zn (AZ91), la cual presenta gran facilidad durante su fusión y vaciado, dureza y ductilidad. Sin embargo, las propiedades de ésta aleación proveniente de fusión son insuficientes para remplazar a las aleaciones de aluminio en algunas aplicaciones [4]. Uno de los caminos más efectivos para incrementar las propiedades ha sido mediante tratamientos de envejecido isotérmico [5]. El endurecimiento se obtiene por la precipitación continua de la fase de equilibrio β [6-11] (o γ [12]) en forma de placas o listones durante los tratamientos de envejecido. Adicionalmente, conforme se incrementa el tiempo de envejecido se presenta una precipitación celular o discontinua, la cual ha sido reportada como la causante de la disminución en la resistencia y ductilidad de la aleación [12].

Por lo tanto, el presente trabajo pretende estudiar la precipitación en la aleación Mg-8.5%Al-0.5%Zn-0.2%Mn con la finalidad de analizar la cantidad de fase precipitada, morfología y distribución sobre sus propiedades mecánicas. Adicionalmente, los resultados permitirán aportar información cinética de la descomposición celular y un diagrama tiempo-temperatura-transformación (TTT) que permita predecir la precipitación continua y discontinua durante los tratamientos de envejecido.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Muestras de tamaño de 1x 1 x 1cm de la aleación Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn (%peso) fueron cortadas y encapsuladas en tubo pírex bajo una atmósfera de gas inerte. Las muestras fueron tratadas térmicamente a homogeneización a 430°C durante 3 días para romper la estructura de colada y obtener una solución sólida sobresaturada (α_{ss}). Posteriormente, las muestras fueron tratadas isotérmicamente a 100, 200, 300°C para inducir un endurecimiento por precipitación y analizar la cinética de descomposición. Las muestras se analizaron mediante difracción de rayos X en un equipo *D8 Focus* marca *Bruker*, antes y después de los tratamientos térmicos para identificar la formación y evolución de las fases presentes. El comportamiento de la dureza durante los tratamientos térmicos de envejecido se siguió en un microdurómetro Vickers marca *FutureTech* con una carga de indentación de 25g_f., realizando 20 mediciones por muestra. La evolución de la precipitación fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido (MEB *JEOL JSM 6300*) y microscopía electrónica de transmisión (MET – *JEOL JEM2000FXII*). La microestructura se reveló mediante un ataque químico basado en 19 ml de agua destilada, 60 ml de etilenglicol, 20 ml de ácido acético glacial y 1ml de ácido nítrico. Las mediciones de la precipitación se realizaron a partir de las imágenes digitalizadas de MEB mediante un analizador de imágenes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos-X correspondientes a las muestras homogeneizada y envejecida 100h a 200°C, respectivamente. El patrón de DRX correspondiente a la muestra homogeneizada muestra solamente los picos característicos de una solución sólida sobresaturada (α_{ss}), mientras que posterior al envejecido para inducir la precipitación muestra la presencia de los picos característicos de la fase Mg₁₇Al₁₂.

En las micrografías de la figura 2 se muestra la microestructura obtenida por MEB y MET de la aleación Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn después del tratamiento de homogeneizado. En dicha figura se aprecia por ambas microscopías, la ausencia de precipitación posterior al homogeneizado, lo cual es indicativo de la formación de una solución sólida sobresaturada (α_{ss}) y confirma lo observado por DRX.

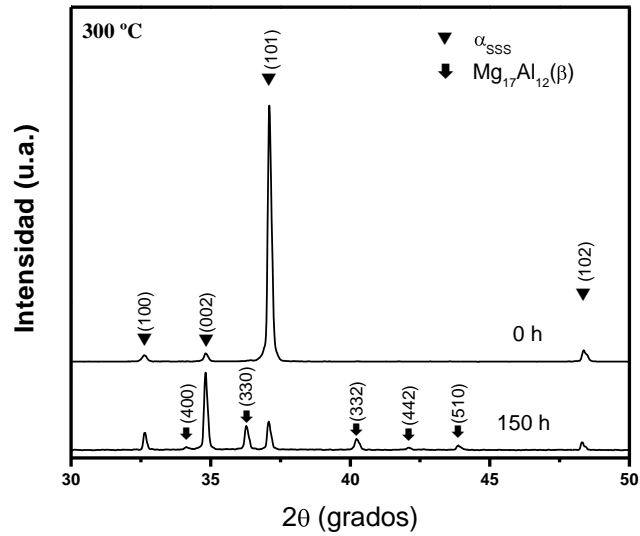


Figura 1. Patrón característico de la aleación solubilizada, y envejecida 150h a 300°C.

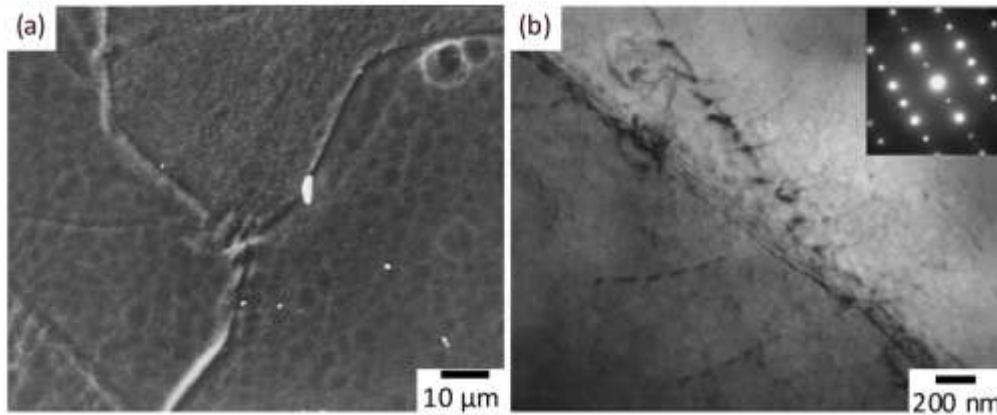


Figura 2. Micrografías de la aleación Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn homogeneizada obtenidas por (a) MEB y (b) MET.

En las figuras 3-5 se muestran las micrografías de la aleación Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn durante el tratamiento de envejecido isotérmico a 100, 200 y 300 °C a diferentes tiempos. La figura 3 muestra que la primera precipitación en esta aleación es la precipitación discontinua (PD) o celular y ocurre en los límites de grano después de 100h a 100°C. Adicionalmente, se puede observar el aumento de la fracción de la precipitación discontinua conforme se incrementa el tiempo de envejecido. Finalmente, después de un envejecido de 6000h, se presenta la precipitación continua (PC) dentro del grano (señalado por flechas). Por su parte, la figura 4 muestra la presencia de la precipitación discontinua después de 1h a 200°C. El aumento de la fracción de la precipitación discontinua es evidente con el tiempo de envejecido lo que involucra un aumento en la cinética de descomposición de la precipitación discontinua. Cabe señalar que la precipitación dentro del grano (precipitación continua) se identificó después de 1h de envejecido, la cual coexiste con la precipitación discontinua. De acuerdo con Duly y colaboradores [14], esto puede ser posible ya que la precipitación continua y discontinua compiten debido a que nuclean y crecen a diferentes velocidades. En el caso de la figura 5 se muestra la secuencia de precipitación a 300°C, en la cual es evidente, que la cinética de precipitación es más rápida debido que a partir de 0.16h de envejecido se observa la presencia de la precipitación discontinua y continua, coexistiendo ambos tipos de precipitación durante los envejecidos posteriores. La figura 6 muestra la construcción de un diagrama tiempo-temperatura-precipitación (TTP) a partir de los resultados obtenidos por MEB.

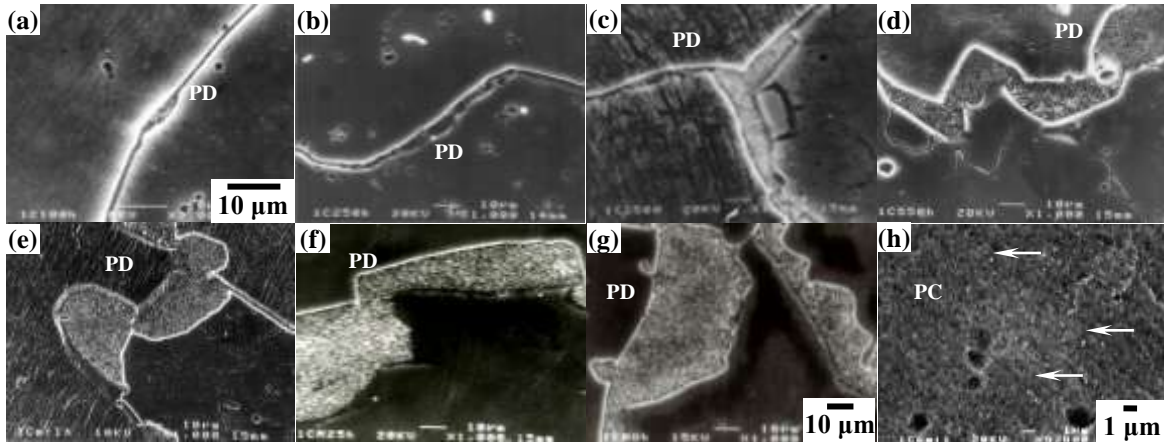


Figura 3. Evolución microestructural de la aleación envejecida isotérmicamente a 100°C durante (a) 100, (b) 250, (c) 350, (d) 550, (e) 1000, (f) 1250, (g) 1500 y (h) 6000 h.

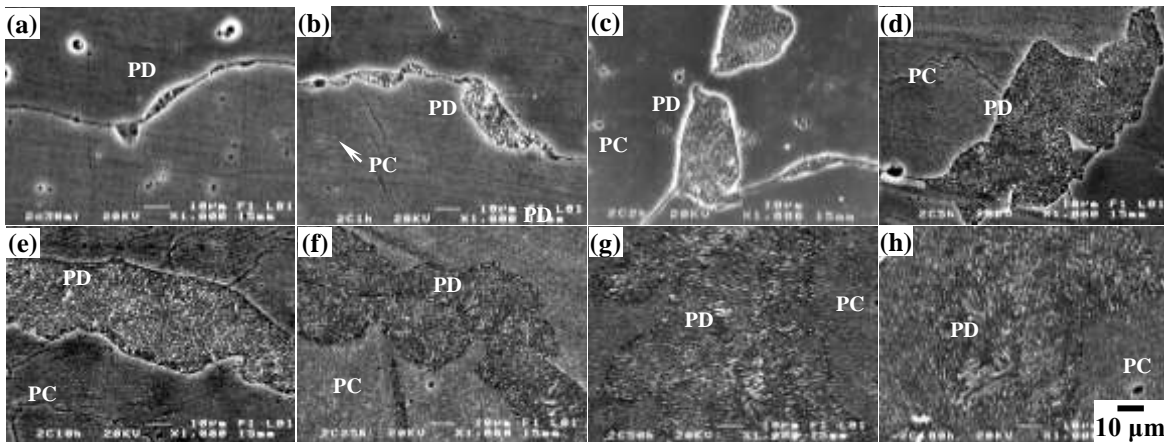


Figura 4. Evolución microestructural de la aleación envejecida isotérmicamente a 200 °C durante (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 10, (f) 25, (g) 50 y (h) 100h.

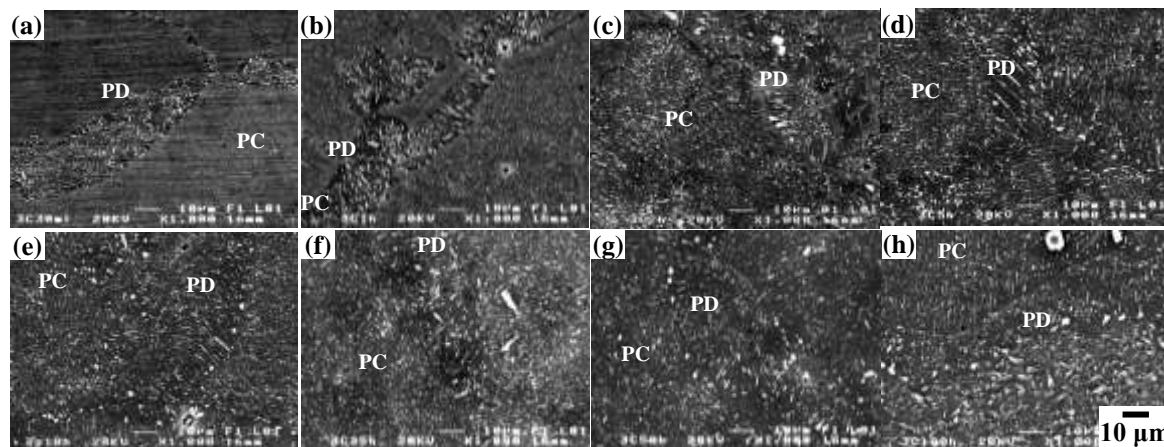


Figura 5. Evolución microestructural de la aleación envejecida isotérmicamente a 300 °C durante (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, (d) 5, (e) 10, (f) 25, (g) 50 y (h) 100h.

Por otra parte, las micrografías de MEB permitieron determinar la evolución de la fracción área de la precipitación discontinua con respecto al tiempo y la temperatura. De acuerdo a Dehoff y Rhines [15], se consideró que la fracción área es igual a la fracción volumétrica (f_v). La máxima f_v observada fue de 0.115 a 100°C, considerándola como el 100% de la PD (ó $X_f=1$). La figura 7(a) muestra la gráfica de la fracción transformada (X_f) con respecto al tiempo de envejecido para cada temperatura. A partir de dicha figura fue posible determinar el tiempo de envejecido para que ocurra el 60% de la descomposición de PD, es decir una fracción transformada (X_f) de 0.6 para cada temperatura. Los valores obtenidos se graficaron mediante una ecuación tipo Arrhenius [16], $X_f=\exp(-Q/RT)$, a partir de la cual se determinó que la energía de activación (ver figura 7(b)) para la precipitación discontinua es de 64.60kJ/mol. Este valor es cercano a 83.6kJ/mol, reportado por Koike y colaboradores [17] lo cual es un indicativo de que la difusión sobre el límite de grano controla el avance de la precipitación discontinua.

Adicionalmente, los resultados de la fracción transformada para la PD fueron analizados con la ecuación (1) propuesta por Johnson-Mehl-Avrami [18] (JMA):

$$X_f = 1 - \exp(-kt^n) \tag{1}$$

donde t es el tiempo de envejecido, k y n son constantes que dependen de la velocidad de nucleación y crecimiento.

El desarrollo de la ecuación de JMA muestra que existe una dependencia lineal si se grafica el $\ln \ln (1/(1-X))$ contra $\ln t$, como se muestra en la ecuación (2):

$$\ln \ln \frac{1}{(1-X_f)} = \ln k + n \ln t \tag{2}$$

La figura 8 muestra la dependencia lineal de los datos graficados de $\ln \ln (1/(1-X))$ contra $\ln t$ para la PD. Los valores de n fueron calculados a partir de la pendiente de las líneas de la figura 8, los cuales fueron de 1.1, 0.85 y 0.83 para los envejecidos a 100, 200 y 300°C, respectivamente. Estos valores están muy cercanos a 1, lo cual indica que la precipitación discontinua ocurre en sitios de saturación en los límites de grano y es seguido por un crecimiento a expensas de la matriz [18]. Donde los sitios de saturación están definidos como sitios en los cuales empieza la nucleación de una nueva fase seguido por un estado de crecimiento en el cual ya no ocurre precipitación adicional [17, 18]. En la PD estos sitios de saturación son por lo general en los límites de grano, lo cual fue corroborado en el presente trabajo.

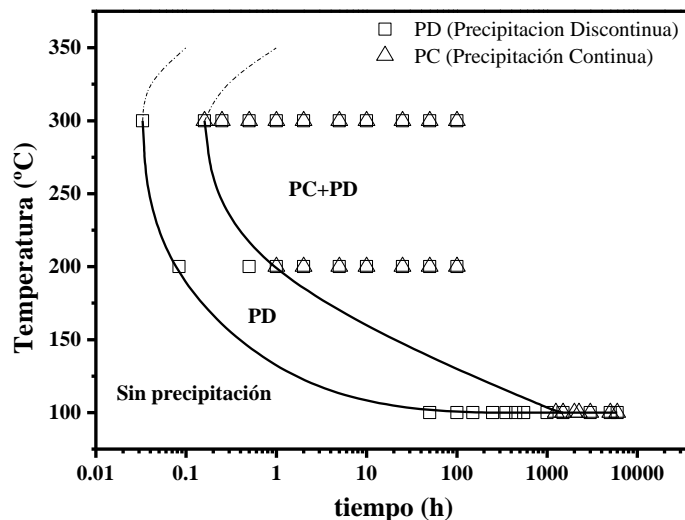


Figura 6. Esquema de un diagrama TTP. Las curvas ilustran el inicio de las transformaciones de fase que ocurren durante los envejecidos.

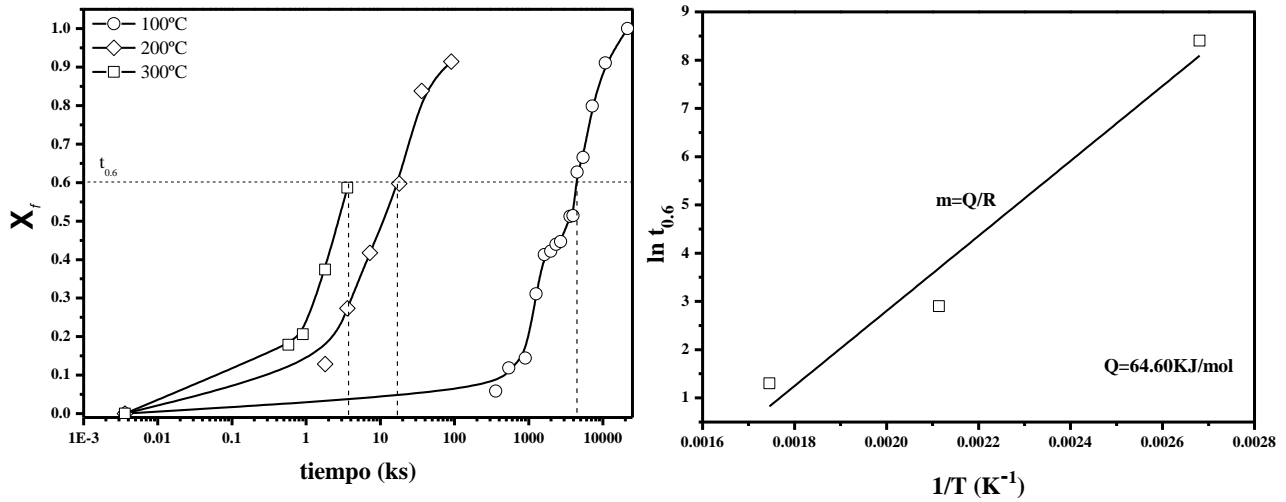


Figura 7. (a) Curvas de la fracción transformada de PD vs. tiempo de envejecido y (b) Grafica de la energía de activación.

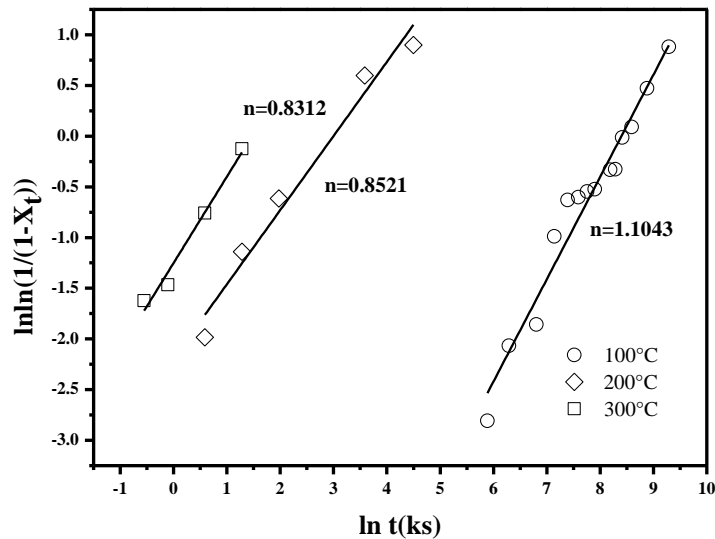


Figura 8. Grafica del $\ln \ln(1/(1-X_t))$ vs. $\ln t$ para las muestras envejecidas a 100, 200 y 300°C.

La gráfica de la figura 9 muestra las curvas de envejecido de la aleación AZ80 durante los tratamientos térmicos a 100, 200, 300°C. Dicha figura muestra un aumento en dureza con el tiempo de envejecido para todas las temperaturas en estudio. Se puede observar que el incremento más lento en dureza ocurre a 100°C, mientras que la más rápida ocurre a 300°C. El máximo de dureza fue 85, 73.4 y 72.3 HV para 100, 200 y 300°C, respectivamente. Finalmente, la dureza disminuye para las muestra envejecida a 200 y 300°C, mientras que para la muestra envejecida a 100°C, aparentemente todavía no se obtiene el máximo de su valor.

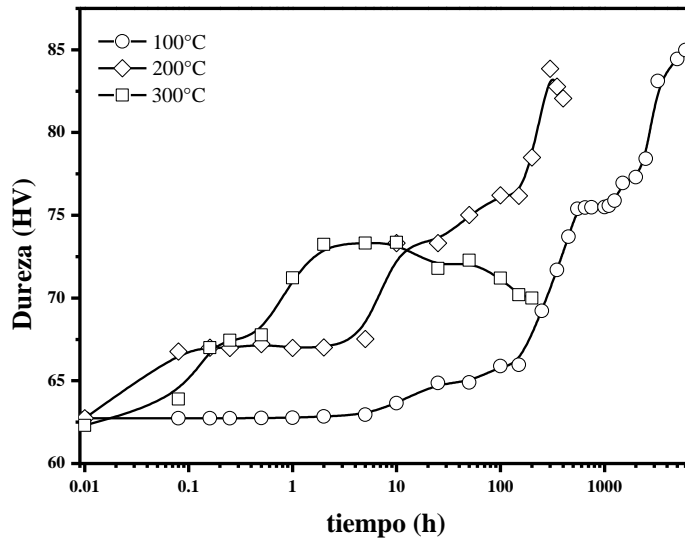


Figura 9. Curvas de dureza a diferentes temperaturas 100, 200 y 300°C y a diferentes tiempos de envejecido.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de los resultados de la caracterización de la descomposición de fases para la aleación Mg-8.5Al-0.5Zn-0.2Mn se concluye que:

1. La precipitación discontinua precede a la precipitación continua y la coexistencia de ambas incrementa la dureza del material. Donde la precipitación continua es la que principalmente aporta al endurecimiento de la aleación.
2. La cinética de crecimiento de la precipitación discontinua incrementa con la temperatura y con la adición de plata. La energía de activación para la precipitación discontinua fue de 64.6 kJmol^{-1} y los valores de n cercanos a 1 obtenidos a partir del análisis de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) indican que la precipitación discontinua ocurre en sitios de saturación en los límites de grano y que la difusión del límite de grano controla la evolución de la precipitación discontinua.
3. La cinética de crecimiento de la PD es más rápida a mayor temperatura y los valores de dureza alcanzados son mayores a menores temperaturas de envejecido, aunque son requeridos tiempos largos de tratamiento.
4. La disminución en dureza de la aleación a 200 y 300°C se atribuye a un posible engrosamiento de la precipitación.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Meshinchi, A. Masoudi and F. Khomamizadeh, "The effect of different rare earth elements content on microstructure, mechanical and wear behavior of Mg-Al-Zn alloy"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527 (2010), p. 2027-2035.
2. V. Kevorkijan, "AZ80 and ZC71/SiC/12p closed die forgings for automotive applications: technical and economic assessment of possible mass production"; *Materials Science and Technology*, Vol. 19 (2003), p. 1386-1390.
3. R. González-Matínez, J. Göken, D. Letzing, K. Steinhoff and K. U. Kainer, "Influence of aging on damping of the magnesium-aluminum-zinc series"; *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 437 (2007), p. 127-132.
4. E. Cerri and S. Barbagallo, "The influence of high temperature exposure on aging kinetics of a die cast magnesium alloys"; *Materials Letters*, Vol. 56 (2002), p. 716-720.

5. H. Watanabe, T. Mukai, M. Kohzu, S. Tanabe and K. Higashi, "Effect of temperature and grain size on the dominate diffusion process for superplastic flow in an AZ61 magnesium alloy"; *Acta Metallurgica*, Vol. 47 (1999), p. 3753-3758.
6. J. F. Nie, "Precipitation and strengthening in selected magnesium alloys", TMS Annual Meeting, 2002, p. 103-110.
7. J. Polmear, "Light Alloys Metallurgy of the Light Metals"; 1995, Arnold.
8. M.-X. Zhang, P. M. Kelly, "Crystallography of Mg₁₇Al₁₂ precipitates in AZ91D alloy"; *Scripta Materialia*, Vol. 48 (2003), p. 647-652.
9. J. F. Nie, "Effects of precipitate shape and orientation on dispersion strengthening in magnesium alloys"; *Scripta Materialia*, Vol. 48 (2003), p. 1009-1015.
10. G. Ben-Hamu, D. Eliécer, A. Kaya, Y. G. Na and K. S. Shin, "Microstructure and corrosion behavior of Mg-Zn-Ag"; *Materials Science and Engineering A*, Vol. 435-436 (2006), p. 579-587.
11. Efim A. Brener and D. E. Temkin, "Theory of discontinuous precipitation: importance of the elastic strain"; *Acta Metallurgica*, Vol. 51 (2003), p. 797-803.
12. S. Celotto and T. J. Bastow, "Study of Precipitation in aged binary Mg-Al and Ternary Mg-Al-Zn alloys using Al NMR spectroscopy"; *Acta Materialia*, Vol. 49 (2001), p. 41-51.
13. J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama and K. Higashi, "The activity of no-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grain AZ31B magnesium alloys"; Vol. 51 (2003), p. 2055-2065.
14. D. Duly, J. P. Simon and Y. Brechet, "On the Competition between continuous and discontinuous precipitations in binary Mg-Al alloys"; *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 29 (1993), p. 1593-1596.
15. R. T. DeHoff and F. N. Rhines, "Quantitative Microscopy", Ed. McGraw-Hill, Primera Edición, 1968.
16. David A. Porter "Phases Transformations in Metals and Alloys"; 1981, Ed. Chapman and hall.
17. J. Koike, R. Ohyama, T. Kobayashi, M. Suzuki and K. Maruyama, "Grain-Boundary Sliding in AZ31 Magnesium Alloys at Room Temperature to 523 K", *Materials Transaction*, Vol. 44 (2003), p. 445-451.
18. D. Bradai, M. Kadai-Hanif, P. Zeiba, W. M. Kuschke and W. Gust, "The kinetics of the discontinuous precipitation and dissolution in Mg-rich Al alloys", *Journal of Materials Science*, Vol. 34 (1999), p. 5331-5336.