

COMPORTAMENTO DOS DEFEITOS PUNTAIS NO RECOZIMENTO DA LIGA TEMPERADA Al-Mg (0,75% at Mg)

Waldir Garlipp *
Mário Cílese **
Carlos Roberto Sobreira Beatrice **

GARLIPP, W.; CÍLESE, M. & BEATRICE, C. R. S. — Comportamento dos defeitos pontuais no recozimento da liga temperada Al-Mg (0,75% at Mg). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:29-37, 1980.

RESUMO: O comportamento dos defeitos pontuais na liga temperada de Al-Mg (0,75% at Mg) é estudado isotermicamente entre as temperaturas de 25 a 80°C.

No intervalo de 80 a 60% do número inicial de vacâncias, a energia de ativação de movimento medida, foi igual a das divacâncias no Al puro (99,999%).

UNITERMOS: Defeitos pontuais, recuperação de, solução sólida de Al-Mg.

1. INTRODUÇÃO

A tempera do Al puro (99,995 a 99,999%) a partir das temperaturas de 360°C a 600°C em meios diferentes tem mostrado um comportamento muito diverso com relação à energia de ativação de movimento dos defeitos pontuais (2, 3, 6, 10, 14, 15, 18, 19, 20, 21 e 22).

Outros metais principalmente o Au puro (1, 4, 7) mostraram uma variedade de valores para estas energias de ativação conforme a velocidade de esfriamento da amostra.

As ligas diluídas de Al, Au, Ag, Pt (13) e outras revelaram de modo geral

que os átomos soluto interagem com os defeitos pontuais, retardando a transformação pelo recozimento, se comparada com aquela dos metais solventes puros.

Medidas da energia de ativação de ligação entre os defeitos pontuais, e os átomos soluto, provocados pela temperatura ou danos por radiação, tem sido obtidas na ordem de grandeza de décimos do eV (elettron-Volt).

Particularmente para as ligas diluídas de Al constatou-se que para átomos soluto de Zn, Si, Cu, In e Mg as energias de ligação são em média baixas.

FLYNN e outros (12) mostrou a importância de vários fatores no suces-

* Departamento de Materiais — Escola de Engenharia de São Carlos — USP.

** Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — "Campus" de Araraquara.

so de se conseguir aprisionar a totalidade das vacâncias existentes na temperatura da têmpera. O esfriamento do metal em estudo depende da considera o do produto $D_Q \cdot T_Q \cdot \tau_Q$ onde D_Q — coeficiente de difusão da vacância na temperatura T_Q , T_Q — temperatura de têmpera, τ_Q — tempo de esfriamento do corpo de prova entre os dois meios utilizados.

O valor acima determina a concentra o de vacâncias aprisionadas.

O Al puro (99,999%) e suas ligas diluídas tem sido dos mais estudados quanto ao comportamento dos defeitos pontuais.

Valores reconhecidos como dos mais corretos para as energias de ativa o de forma o e de movimento dos defeitos são abaixo citados (21):

$$E_F^V = 0,75 \pm 0,07 \text{ eV}$$

$$E_M^{1V} = 0,58 \pm 0,05 \text{ eV};$$

$$0,60 \pm 0,05 \text{ eV}; 0,62 \pm 0,03 \text{ eV}$$

$$E_M^{2V} = 0,50 \pm 0,04 \text{ eV};$$

$$0,42 \pm 0,04 \text{ eV}$$

Tratando-se de ligas diluídas de Al-Mg e mesmo até 11% at Mg têm se observado certa discrepância nos valores da energia de liga o B entre as vacâncias e átomos de Mg.

Existe ainda grande dificuldade no conhecimento do valor de B.

A energia de liga o para a liga com 0,75% at Mg   igual ou próxima de 0,20 eV (22).

Para uma concentra o 100 vezes menor o trabalho de KINO e outros (15) mostra que B   maior que zero.

Necessário se torna considerar a velocidade de esfriamento como fator de influência, assim como a energia de liga o vacância-átomo soluto sobre T^* .

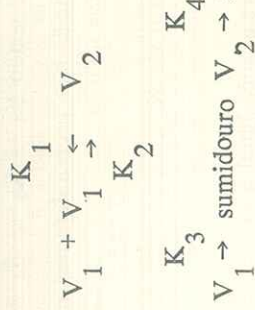
A concentra o das vacâncias, divacâncias, complexos vacância-átomo Mg ou divacância-átomo Mg, deixando de considerar os agrupamentos de vacâncias que se formam pela precipita o de um grupo das mesmas sob a forma de aneis de desloca o e vazios (dislocation loops e voids), dependem portanto do produto $D_Q \cdot T_Q \cdot \tau_Q$, da concentra o C_i , do cuidado no manuseio dos corpos de prova (que pode acarretar o aumento da concentra o de desloca es). A concentra o por unidade de volume dos sumidouros (sinks) depende da densidade de desloca es dos contornos de grãos e da própria superfície do corpo de prova.

Trabalhos de LIFSHITZ & SLYOZOV (17) WAGNER (23) e KIRCHNER (16) foram úteis para se estudar a difusão de vacâncias entre os aneis de desloca es existentes após a têmpera.

Estes são fontes e sumidouros de vacâncias conforme o seu raio geométrico médio. A influência que eles causam nas medidas da concentra o total das vacâncias   constante e menor, principalmente nas ligas de Al em temperaturas até 80 C. Temperaturas maiores favorecem o desaparecimento dos aneis pelo processo de "climb" e a libera o de defeitos pontuais.

Modelos considerando   cinética de transforma o e modifica o das concentra es dos defeitos em fun o do tempo tem sido propostos. As impurezas são também introduzidas nas rea es de transforma o (8).

Rea es simples como:



onde V_1 e V_2 são as fra es atmicas respectivamente dos defeitos de vacâncias e divacâncias e os K_s são as constantes das velocidades das rea es acima.

Das equa es diferenciais originadas destas rea es considerando casos particulares resultam as expressões:

$$K_1 = 84 \nu \exp(-E_M^{1V}/kT)$$

$$K_2 = 14 \nu \exp(-(E_M^{1V} + B)/kT)$$

$$K_3 = \alpha \gamma \lambda^2 \exp(-E_M^{1V}/kT)$$

$$K_4 = \alpha \gamma \lambda^2 \exp(-E_M^{2V}/kT)$$

onde: ν — freq ncia da rede cristalina; λ — menor distância de salto da vacância na r de cristalina cfc.

α — densidade de sumidouros

E_M^{1V} — energia de ativa o de movimento das vacâncias

E_M^{2V} — energia de ativa o de movimento das divac cias.

B — energia de liga o vacância — impureza.

A figura 1 relaciona o logaritmo dos K_s em fun o de $1000/T$

sinalados de I a V se relacionam com intervalos de temperatura. No trecho I

por exemplo (baixa temperatura) predomina K_4 sendo $K_1 = K_2 = K_3 = 0$. As divacâncias são preponderantes neste caso em seus efeitos.

$$\text{No caso de } K_4 \text{ resulta } \frac{1}{K_4} = \tau$$

tempo de relaxação igual a $\frac{1}{e}$.

$$\ln \tau = \text{Const} - \frac{1}{k} \cdot \frac{E_M}{T}$$

e assim E_M pode ser determinado.

No trecho II na posição das temperaturas mais baixas $K_1 < K_4$, K_2 e K_3

$$\ln(K_1 + \frac{K_3}{V_1}) = K_3 t + \ln(K_1 + \frac{K_3}{V_1})_0$$

Com certas limitações pode-se chegar a uma expressão mista linear e quadrática.

A influência das impurezas nas reações é imaginada por meio das seguintes relações:

$$V_1 + I \leftarrow C ; V_1 \xrightarrow{K_3} \text{sumidouro}$$

onde V_0 é a concentração das vacâncias e C a fração atômica dos complexos formados.

$$N = C + V_1 = V_0 \left\{ 1 + \left(\frac{I_0}{K_2} \right) \right\} e^{-K_3 t}$$

onde V_0 é a concentração das vacâncias livres no início da experiência.

Se K_1 é próximo de zero

$$N = V_0 e^{-K_3 t}$$

Desde que o tempo de relaxação τ é igual a $\frac{1}{K_3}$ pode-se obter

Au-Ag, conhecendo E_M no Au puro. As

curvas devem ser exponenciais para um bom resultado.

Infelizmente a falta de conhecimentos precisos dos valores de E_M , E_M e o baixo valor de B muitas vezes dão dúvidas de interpretação, mesmo sendo as curvas exponenciais.

2. MATERIAL E MÉTODO

Corpos de prova em forma de lâminas com: comprimento médio = 70,33 mm; largura = (4,12 ± 0,05mm) e espessura = 0,444 ± 0,006mm), foram obtidas da liga Al-Mg (0,75% at Mg).

Sua análise revelou:

Mg — 0,75% at; Impurezas: Si — 2,10-2 a 5.10-2% at, Fe — 6.10-3% at e Mn — 6.10-3% at.

Todos foram recosidos cuidadosamente durante 24 horas a 580°C no vácuo e esfriados lentamente no forno.

Foram limpos, novamente recosidos durante 12 horas a 580°C, em atmosfera de argônio, em seguida temperados em água gelada salgada a -2°C e transferidos para um banho isotérmico de óleo parafínico de alta pureza e elevada resistência elétrica.

A estabilidade térmica do banho permaneceu em torno de ± 0,1°C.

As temperaturas de recosimento isotérmico foram: 25,3°C; 40,5°C; 58,4°C; 77,8°C.

A técnica de medida da resistividade elétrica foi a mesma de BAUERLE & KOEHLER (4) que utiliza um corpo de prova para referência das medidas do corpo de prova em estudo, ambos retirados da mesma amostra.

Eliminamos assim a influência de pequenas oscilações térmicas, da corrente elétrica que é a mesma para os dois corpos e outros fatores inerentes a liga.

Utilizamos um potenciômetro Microstep da Cambridge Instruments e todo um conjunto auxiliar de fonte de energia, estabilizadores de corrente elétrica e temperatura.

A resistividade elétrica foi medida com a tolerância de 2.10-10 Ω cm.

3. ANÁLISE EXPERIMENTAL

A resistividade elétrica em condições isotérmicas foi medida em função do tempo (minutos) geralmente até 1500 minutos quando se estabilizou o processo de transformação.

As medidas de resistividade foram normalizadas e usadas para construir a Figura 2.

O método de secção das curvas para valores constantes da ordenada foi utilizado traçando linhas paralelas à abscissa. Muitos valores foram obtidos para os tempos combinando as curvas duas a duas, entre as transformações de 0,6 a 0,8 do valor inicial da resistividade.

Utilizando-se a expressão:

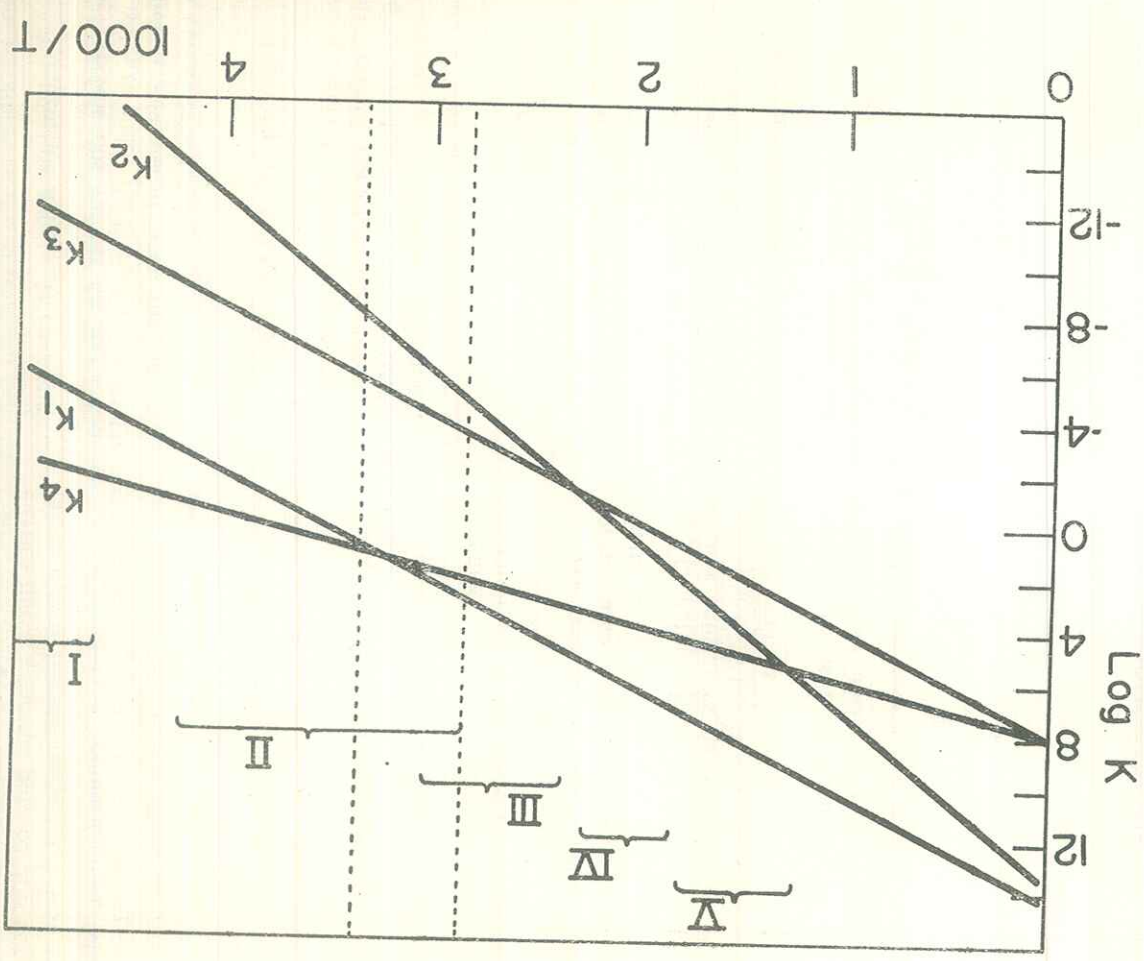
$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E_M}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

determinamos

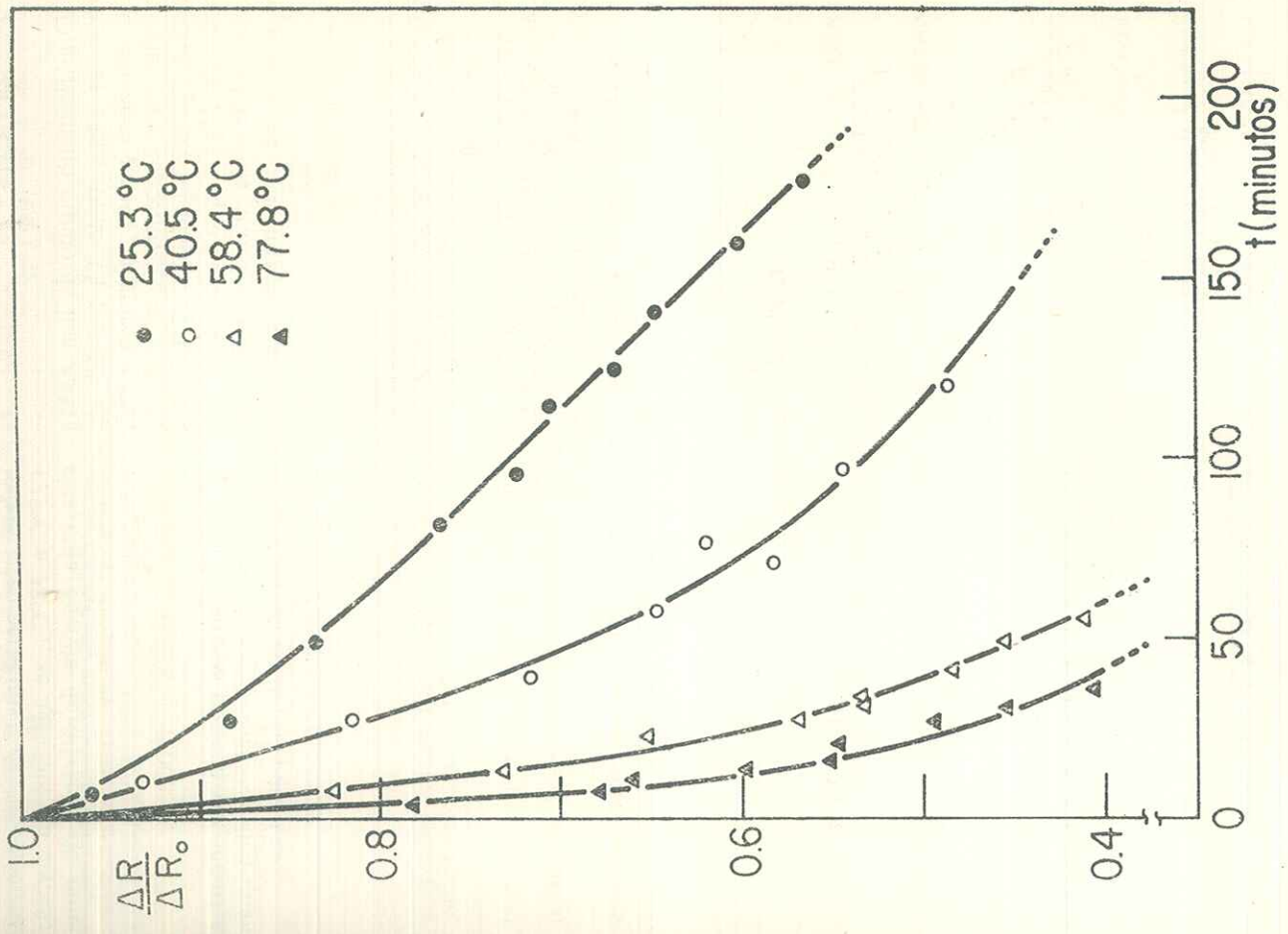
$$E_M = (0,476 \pm 0,008) \text{ eV}$$

que está em perfeito acordo com o valor apresentado pelas divacâncias no Al puro (21) supondo que a influência de concentração da impureza Mg existente não afeta a energia de ativação de movimento destes defeitos.

Portanto $E_M = 0,476 \pm 0,008 \text{ eV}$



1. Logaritmo de K em função de $\frac{1000}{T}$



2. Relação entre as medidas de resistividade normalizada e o tempo para várias temperaturas de recozimento.

4. CONCLUSÃO

O esfriamento rápido da liga Al-Mg (0,75% at Mg), onde $C_1 > C_t$, de 580°C em água gelada salgada a -2°C, deve criar uma concentração elevada de vacâncias, pouco ligadas às impurezas (átomos de Mg) e que pelo menos nos estágios iniciais de transformação (de 80% a 60% de concentração inicial) e

baixas temperaturas de recozimento (25°C a 78°C), se agrupam em divacâncias cuja energia de ativação de movimento em direção aos sumidouros vale

$$2V$$

$$E_M = 0,476 \pm 0,008 \text{ eV}$$

As impurezas por sua vez retardam o processo de recuperação da liga quando comparada ao do Al puro (20).

GARLIPP, W.; CILENSE, M. & BEATRICE, C. R. S. — The point defects behaviour during annealing of the quenched Al-Mg (0,75% at Mg). *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:29-37, 1980.

ABSTRACT: The paper shows the point defects behaviour of the quenched Al-Mg (0,75% at Mg) alloy annealed between 25 and 80°C. At the 80% — 60% of initial number of vacancies the movement activation energy is such as the divacancies in pure Al (99,999%).

UNITERMS: Point defects, recovery of, aluminium-magnesium solid solution.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AIROLDI, G., BACCHELLA, G. L. & GERMAGNOLI, E. — *Phys. Rev. Lett.*, 1959, 2, 145.
2. ANTHONY, T. R. — *Phys. Rev.*, 1970, 2, 264.
3. ANTHONY, T. R. — *J. Appl. Phys.* 1970, 41, 3969.
4. BAUERLE, J. E. & KOEHLER, J. S. — *Phys. Rev.*, 1957, 107, 1493.
5. BEAMAN, D. R. & BALLUFFI, R. W. — *Phys. Rev.*, 1965, 137, A917.
6. BURKE, J. & RAMACHANDRAN, T. R. — *Phil. Mag.*, 1971, 24, 629.
7. CATTANEO, F. & GERMAGNOLI, E. — *Phys. Rev.*, 1961, 124, 414.
8. DAMASK, A. C. & DIENNES, G. J. — *Point defects in metals*. Gordon & Breach, New York, 1965, 18, 85.
9. DETERT, K. & THOMAS, L. — *Acta Metal.*, 1964, 12, 431.
10. DESORBO, W. & TURNBULL, D. — *Acta Metal.*, 1959, 7, 83.
11. DOYAMA, M. — *Phys. Rev.*, 1966, 148, 681.
12. FLYNN, C. P.; BASS, J. & LAZARUS, D. — *Phil. Mag.*, 1965, 11, 521.
13. HASIGUTI, R. R. — *Lattice defects and their interactions*. Gordon & Breach, London, 1967.
14. HOWARD, R. E. & LIDIARD, A. B. — *Phil. Mag.*, 1965, 11, 1179.
15. KINO, T.; KABEMOTO, S. & YOSHIDA, S. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, 18, 85.

16. KIRCHNER, H. O. K. — *Acta Metal.*, 1973, 21, 85.
17. LIFSHITZ, I. M. & SLYOZOV, V. V. — *J. Phys. Chem. Sol.*, 1961, 19, 35.
18. PANSERI, C. & FEDERIGHI, T. — *Phil. Mag.*, 1958, 3, 1223.
19. PANSERI, C.; GATTO, F. & FEDERIGHI, T. — *Acta Metal.*, 1957, 5, 50.
20. PANSERI, C.; GATTO, F. & FEDERIGHI, T. — *Acta Metal.*, 1958, 6, 198.
21. SEEGER, A.; SCHUMACHER, D.; SCHILLING, W. & DIEHL, J. — *Vacancies and interstitials in metals*. North Holland Publishing, 1970.
22. TAKAMURA, J.; OKAZAKI, K. & GREENFIELD, I. G. — *J. Phys. Soc. Japan*, 1963, 18, 78.
23. WAGNER, C. — *Z. Elektrochem.*, 1961, 65, 581.

Recebido em 14-05-80