

Envejecimiento Secundario en una Aleación del Sistema Al-Zn-Mg

Macchi, C y Somoza, A ⁽¹⁾

Instituto de Física de Materiales Tandil – IFIMAT, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) Tandil

⁽¹⁾ Investigador CICPBA

Resumen: En este trabajo se presentan resultados del estudio, utilizando como técnicas experimentales microdureza Vickers y espectroscopía temporal de aniquilación de positrones, del fenómeno de "envejecimiento secundario" en la aleación Al-4wt%Zn-3wt%Mg. Para ello se siguió la evolución de los parámetros microdureza y tiempo de vida de los positrones con el tiempo de envejecimiento natural en muestras de la aleación mencionada las cuales habían sido previamente envejecidas a 150°C por distintos tiempos. Los resultados obtenidos se analizan y discuten en función de la posible interacción entre átomos de soluto y del rol de las vacancias en el transporte de los mismos.

Abstract: In this work, using the positron lifetime annihilation spectroscopy (PALS) and Vickers microhardness results on the study of the phenomenon known as "secondary ageing" in the Al-4wt%Zn-3wt%Mg alloy are presented. After ageing at 150°C for different times up to peak hardness, the evolution of the positron lifetime and the Vickers hardness during a further natural ageing was recorded. The results are analyzed considering the possible interaction between solute atoms and the role of vacancy-like defects on the solute atoms transport.

Introducción

Durante muchos años se aceptó implícitamente que una vez que una aleación termoendurecible era envejecida a temperaturas relativamente elevadas (entre 100 y 200 °C), dentro del proceso conocido como envejecimiento artificial, cuando la misma era expuesta a temperaturas menores, por debajo de los 100 °C y por un tiempo indefinido, sus propiedades mecánicas permanecían estables. Sin embargo, recientemente se ha encontrado que ciertas aleaciones termoendurecibles continúan modificando sus propiedades mecánicas aún a temperatura ambiente.

Observaciones realizadas usando la técnica de aniquilación de positrones en una aleación de Al-Cu-Mg con una concentración de soluto muy baja [1,2] indican que en muestras de esta aleación las vacancias pueden moverse a temperatura ambiente aún después de haber sido envejecidas artificialmente a 180°C. Esta movilidad facilita la difusión de átomos de soluto generando una precipitación posterior a temperatura ambiente (proceso que fue denominado envejecimiento secundario).

En este trabajo se presentan los resultados de la evolución microestructural durante el envejecimiento natural de muestras del sistema Al-Zn-Mg previamente envejecidas artificialmente, por tiempos variables, a 150°C. Para ello, se ha utilizado principalmente la técnica de espectrometría temporal de aniquilación de positrones (PALS) y, para obtener información adicional, se realizó un relevamiento simultáneo con la técnica de microdureza Vickers (Hv). PALS ha demostrado ser una herramienta sumamente útil para el estudio de fenómenos de precipitación en aleaciones termoendurecibles base Al, llevados a cabo en el IFIMAT [3,4]. En particular, es posible ver efectos relacionados con la formación y disolución de *clusters* de átomos de soluto, zonas de Guinier-Preston y precipitación de fases parcial o totalmente incoherentes con la matriz las cuales actúan, directa o indirectamente, como centros de atrapamiento de los positrones.

Experimental

Las muestras se obtuvieron de un lingote, con una composición nominal de Al-4Zn-3Mg (en wt. %), se pulieron mecánicamente con lija de carburo de silicio y con pasta de diamante de hasta 1 µm y, luego fueron pulidas químicamente con NITAL al 1% (1 ml de HNO₃ y 100 ml de etanol) a temperatura ambiente. Para la determinación de los tiempos de vida de los positrones, se empleó un equipo de coincidencia temporal, tipo *fast-fast*, con una resolución de 245 ps, y como fuente emisora de positrones se utilizaron ~10 µCi de ²²NaCl, en forma de solución acuosa, depositados en una folia de kapton. Los espectros temporales se analizaron con el programa de uso estándar, POSITRONFIT[5]. Para la determinación de la microdureza Vickers, se utilizó un microdurómetro marca Shimadzu y se usó una carga de 300g obteniendo improntas de ~50-80 µm. El tratamiento de solubilizado consistió en un homogeneizado de las muestras a 460°C durante 2 horas, seguido de un templado en agua a temperatura ambiente, mientras que los tratamientos térmicos consistieron de un envejecimiento artificial, en horno de glicerina, por tiempos variables, a la temperatura de 150°C, seguidos por un envejecimiento natural (a 20°C).

Resultados

Resultados de dureza

En la Fig. 1 se presentan los resultados de las evoluciones de Hv con el tiempo de envejecimiento natural, luego del envejecimiento artificial, en muestras de la aleación bajo estudio. Cabe mencionar que, por una cuestión de claridad en la presentación de las figuras, sólo se presentan algunas de las evoluciones temporales obtenidas, las cuales son representativas de la totalidad de la información experimental relevada. En cuanto a la escala temporal utilizada para la representación, se eligió la escala de $t^{1/3}$ dado que la misma resulta conveniente para representar cambios microestructurales que se

producen en un régimen de coalescencia, de acuerdo con la teoría de *coarsening* LSW (ver Ref. [6]).

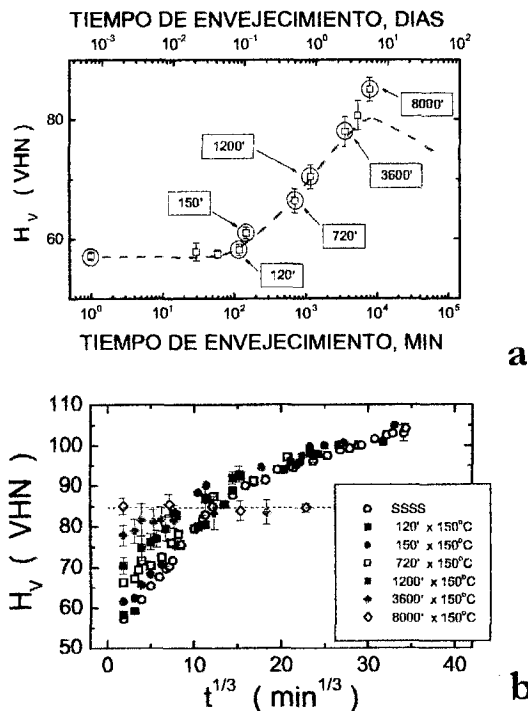


Fig. 1: Evolución de la microdureza con el tiempo, para el envejecimiento natural de muestras de la aleación estudiada que fueron sometidas, previamente, a un envejecimiento artificial por periodos variables de tiempo. *Nota: en la figura superior se muestran los estadios de envejecimiento artificial para los cuales la evolución del envejecimiento natural fue relevante.*

De la observación de la Fig. 1 (b), se desprende que la aleación estudiada presenta, en general, un endurecimiento debido al envejecimiento natural, aunque se desprende que este endurecimiento consecuencia de la precipitación secundaria disminuye a medida que el envejecimiento artificial es más prolongado hasta que, al llegar al punto en donde la aleación se encuentra próxima al *peak ageing*, no se observan efectos asociados al envejecimiento secundario (a modo de ejemplo, se pueden comparar las evoluciones para 1200 min con las de 3600 min y de 8000 min). De la observación de la misma figura se desprende que el comportamiento general de la evolución de la microdureza con el tiempo de envejecimiento natural se produce en dos “etapas”, la primera de ellas consiste en un apreciable aumento del valor de la dureza, comportamiento característico de envejecimientos naturales relativamente cortos; mientras que la segunda etapa, se da para tiempos de envejecimiento natural prolongados, y se observa que en este caso el crecimiento de la dureza es más lento. Por otra parte, se puede observar que las evoluciones del endurecimiento natural para muestras envejecidas artificialmente por cortos periodos de tiempo (en general

menores al denominado “tiempo de incubación” de la microdureza, $t_{\text{ageing}} < 150$ min, en nuestro caso) presentan un comportamiento muy similar a la evolución de la aleación que no fue sometida a envejecimiento artificial alguno. Sin embargo, cuando el tiempo de envejecimiento artificial supera el “periodo de incubación” (y por lo tanto aumenta la dureza inicial) se puede observar que la velocidad a la cual se produce el endurecimiento natural correspondiente a la primera “etapa” de la evolución disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento artificial. Asimismo, la segunda “etapa” del crecimiento de la dureza no se vería muy afectada por el proceso antes mencionado, ya que las evoluciones se superponen.

Resultados positrónicos

En la Fig. 2 (b) se presentan las evoluciones del tiempo de vida de los positrones con el tiempo de envejecimiento natural, siguiendo el mismo procedimiento experimental que para dureza. En este caso, al igual que en la sección anterior, por motivos de claridad sólo se presentan algunas de dichas evoluciones temporales en donde se ha elegido las más representativas de los diferentes comportamientos observados. En cuanto a la escala temporal, aquí se usó una escala lineal. Como se desprende de la figura, las evoluciones presentadas no presentan un comportamiento sencillo de describir. Para muestras sin envejecer, el comportamiento de τ se caracteriza por un decaimiento de este parámetro desde un valor inicial de ~ 210 ps hasta llegar a un valor final de ~ 202 ps. Respecto de las otras evoluciones para muestras que fueron sometidas a envejecimientos artificiales por tiempos variables, las mismas pueden describirse de la siguiente forma: la evolución para periodos cortos de envejecimiento¹ se caracteriza por tener valores iniciales de tiempo de vida menores que el tiempo de vida de las muestras sin envejecer. Además se observa que inicialmente τ crece hasta alcanzar un máximo y luego, a medida que avanza el envejecimiento natural, el tiempo de vida decrece gradualmente hasta alcanzar un valor final prácticamente constante. Para las muestras que fueron envejecidas artificialmente por periodos de tiempo que exceden el periodo de incubación antes descrito, la evolución de τ presenta una forma diferente. En este caso, los τ disminuyen monótonamente a medida que aumenta el envejecimiento natural. El decrecimiento mostrado por las evoluciones de tiempo de vida se hace cada vez más pequeño a medida que el periodo de envejecimiento artificial aumenta de modo que, para largos tiempos, los valores de τ medidos prácticamente no cambian con el aumento del tiempo de envejecimiento natural, mostrando así un comportamiento constante.

Discusión

Los resultados presentados en la sección anterior muestran que la aleación continúa envejeciéndose a

¹ En general, corresponde a tiempos de envejecimiento menores al tiempo de envejecimiento para el cual el tiempo de vida alcanza su valor mínimo.

temperatura ambiente aún después de haber sido expuesta por largos tiempos a una temperatura relativamente alta, la cual es una característica típica de los tratamientos de termoendurecimiento en este tipo de aleaciones. Estos son resultados sorprendentes ya que sería dable esperar que luego de un envejecimiento a 150°C, la microestructura permaneciera estable a temperatura ambiente.

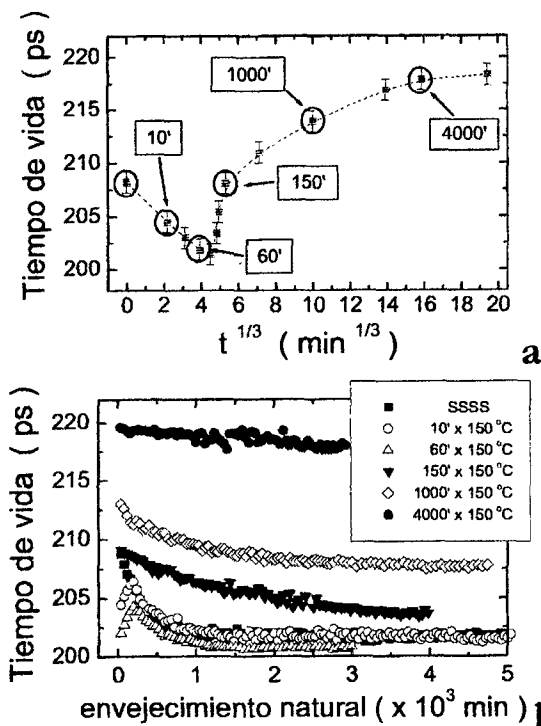


Fig. 2: Evoluciones del tiempo de vida con el tiempo, para el envejecimiento natural de muestras de la aleación estudiada que fueron sometidas, previamente, a un envejecimiento artificial por periodos variables de tiempo. Nota: en la figura superior se muestran los estadios de envejecimiento artificial para los cuales la evolución del envejecimiento natural fue relevada.

Resultados de Dureza

Como se puede observar en la Fig. 1 (b), el rasgo más significativo es que se observa un aumento de la microdureza de las muestras con el tiempo de envejecimiento natural, aún después de haber tratado las muestras mediante un envejecimiento artificial. Este fenómeno fue recientemente reportado [7] y se lo ha denominado **termoendurecimiento secundario**.

El aumento de la dureza con el envejecimiento natural evidencia la formación de nuevos obstáculos para el deslizamiento de las dislocaciones a temperatura ambiente. Como se encuentra bien documentado en la literatura [8,9], durante el envejecimiento natural de estas aleaciones se forman zonas de GP; por lo tanto, es muy probable que durante el envejecimiento secundario, en adición a los precipitados formados por el envejecimiento artificial, se formen también zonas de GP "aprovechando" el remanente de la sobresaturación de átomos de soluto

existente en la matriz (luego del tratamiento de envejecimiento artificial). Además, la presencia de vacancias o de complejos móviles vacancia-soluto sería de fundamental importancia para asistir este proceso.

Respecto del comportamiento observado en la dureza durante el termoendurecimiento secundario que se observa en la Fig. 1 (b), a medida que avanza el envejecimiento artificial; el mismo puede atribuirse a que con el avance del envejecimiento artificial disminuye la sobresaturación de la matriz por lo que los elementos de soluto formarían preferentemente parte de las fases precipitadas quedando una menor cantidad de soluto disponible para formar las zonas GP. Como ya se mencionó; para la formación de zonas de GP, además de átomos de soluto, se necesita la presencia de vacancias o complejos móviles que asistan dicho proceso difusivo. Por lo tanto, la formación de estas zonas durante el envejecimiento natural sería un indicativo de que las vacancias permanecen móviles a temperatura ambiente, aún después que las muestras hayan sido envejecidas a 150°C.

Resultados de tiempo de vida

La interpretación de los resultados de tiempo de vida, en términos de las modificaciones microestructurales que se producen en la aleación es bastante compleja, ya que se observa una variedad de comportamientos que no pueden ser reducidos a un comportamiento "patrón". Como se describió en la sección de resultados, los mismos se pueden identificar en:

- Evoluciones que presentan un máximo (correspondientes a tiempos de envejecimiento artificial menores al tiempo de incubación)
- Evoluciones que muestran un decrecimiento monótono (correspondientes a tiempos de envejecimiento artificial mayores al tiempo de incubación)
- Evoluciones que no presentan variación, i.e. se observa un *plateau* (correspondientes a tiempos de envejecimiento artificial cercanos al tiempo necesario para alcanzar el *peak ageing* de la aleación). Se ha observado que la transición desde el comportamiento (ii) al (iii) se produce de una manera gradual ya que la disminución de $\Delta\tau$ (expresado ahora como la diferencia entre los tiempos de vida inicial y final) se hace progresivamente menor a medida que crece el envejecimiento artificial.

Partiendo de la base que las estructuras que puedan formarse durante el envejecimiento a 150°C son más estables que las que pudieran formarse a temperatura ambiente, puede suponerse que las estructuras formadas a temperaturas relativamente altas no se disolverán cuando la temperatura descienda. Sin embargo, los diferentes cambios en las evoluciones de los tiempos de vida muestran que, durante la exposición de la aleación a temperatura ambiente, se produciría, además, la formación de *clusters* o precipitados adicionales, los cuales actuarían como sitios de atrapamiento de

positrones que compiten con los ya existentes (producto del envejecimiento artificial).

El comportamiento (i) es similar al reportado por Somoza *et al.* para el envejecimiento secundario en aleaciones del sistema Al-Cu-Mg [1]. El incremento del tiempo de vida por encima del valor inicial podría indicar la formación de algún nuevo tipo de estructura (probablemente aglomerados) que contenga vacancias y, posiblemente, Mg (debido a los valores de tiempo de vida medidos). El soluto necesario para la formación de estas estructuras debe provenir de la sobresaturación remanente en la matriz a temperatura ambiente. Por otra parte, luego de haber alcanzado el valor máximo, el tiempo de vida comienza a disminuir gradualmente hasta llegar a valores finales que coinciden con los obtenidos durante el envejecimiento natural (es decir, sin tratamiento de envejecimiento artificial alguno). Esto sugeriría que, desde el punto de vista de los positrones, el estado final alcanzado es similar para todas las evoluciones y que las estructuras presentes en ese estadio final sólo serían zonas de GP. Esta descripción es compatible con lo observado en las curvas de dureza, ya que para los estadios de envejecimiento artificial aquí analizados, las evoluciones de H_V prácticamente se superponen. De este modo, la evolución de los tiempos de vida sería el resultado de la contribución de dos procesos competitivos: por un lado la formación de estructuras que contendrían complejos formados por átomos de Mg y vacancias (que serían las responsables del incremento de τ), con un tiempo característico de relajación muy corto y, por el otro, la formación en zonas de GP (cuyo τ es menor), pero con un tiempo de relajación mucho más largo.

Para explicar el comportamiento (ii) se puede considerar que durante el envejecimiento secundario, en la matriz todavía se encontrarían presentes complejos móviles vacancia-soluto, aún después del envejecimiento artificial. Por lo tanto, sería muy probable que la señal positrónica medida fuera una "mezcla" entre la contribución correspondiente a la aniquilación en las estructuras formadas por el envejecimiento artificial y otra debida a la presencia de estos complejos móviles y que, con el avance del envejecimiento secundario, dichos complejos asistirían a la formación de zonas GP responsables del endurecimiento secundario.

Respecto de la atenuación en el decaimiento de τ que se observa en la transición del comportamiento (ii) al próximo (iii), dicho resultado es compatible con los resultados de microdureza, ya que ambos muestran una disminución en la respuesta al envejecimiento natural a medida que avanza el envejecimiento artificial.

Por último, el comportamiento (iii) indicaría que en la aleación no se producen modificaciones microestructurales relevantes, lo cual es consistente con los resultados obtenidos con microdureza, ya que, en ese caso, tampoco se midieron cambios de H_V .

Conclusiones

Los resultados obtenidos utilizando microdureza Vickers y PALS muestran que la aleación estudiada continúa envejeciéndose a temperatura ambiente aún

después de haber sido expuesta por largos tiempos a una temperatura relativamente alta. Estos son resultados realmente sorprendentes ya que, como se mencionó, sería dable esperar que luego del envejecimiento a 150°C, la microestructura permaneciera estable a temperatura ambiente. Sin embargo, se observó que las aleaciones continúan endureciéndose a temperatura ambiente produciéndose el fenómeno de **termoendurecimiento secundario**, el cual parece depender no sólo de la sobresaturación de soluto remanente en la matriz, después del tratamiento de envejecimiento artificial sino, también, de la cantidad de vacancias (o complejos soluto-vacancia) móviles que queden disponibles para asistir a la formación de zonas de GP. Cabe mencionar que comportamientos similares fueron observados recientemente en aleaciones pertenecientes al sistema Al-Cu-Mg lo cual indicaría que este proceso sería más general y podría ser característico de, al menos, las aleaciones termoenvejecibles de mayor importancia tecnológica.

Referencias

- [1] - A. Somoza, A. Dupasquier, I.J. Polmear, P. Folegati, y R. Ferragut, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14454.
- [2] - A. Somoza, A. Dupasquier, I.J. Polmear, P. Folegati, y R. Ferragut, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14464.
- [3] - R. Ferragut, A. Somoza y A. Dupasquier, *J. Phys.: Condens Matter* **8** 8945 (1996)
- [4] - R. Ferragut, A. Somoza y A. Dupasquier, *J. Phys.: Condens Matter* **10** 3903 (1998)
- [5] - P. Kirkegaard, N.J. Pedersen and M. Eldrup, "PATFIT program Risø-M-2470" (Risø National Laboratory, Roskilde, Dinamarca, 1988)
- [6] - S. Abis, M. Biasini, A. Dupasquier, P. Sferlazzo y A. Somoza, *J. Phys.: Condens. Matter* **1** (1989) 3679.
- [7] - I.J. Polmear y S.P. Ringer en "Science and Technology of Lights Metals in the 21st Century" *J. JILM* **50** 12 (2000) 633.
- [8] - R. Ferragut, A. Somoza y A. Tolley, *Acta Mater.* **47** (1999) 4355
- [9] - S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear y S.P. Ringer, *Micron* **32** (2001) 741.