

# Estudio del Proceso de Precipitación en una Aleación del Sistema Mg-Y-Nd

Macchi, C <sup>(1)</sup> y Somoza, A <sup>(2)</sup>

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

<sup>(1)</sup> Becario CICPBA <sup>(2)</sup> Investigador CICPBA

**Resumen:** Se presentan resultados obtenidos acerca del estudio de los procesos de precipitación y termoendurecimiento inducidos por tratamientos térmicos en la aleación superliviana comercial perteneciente al sistema Mg-Y-Nd (WE) utilizando, principalmente, la espectrometría temporal de aniquilación de positrones. Muestras de la aleación Mg-5%wtY-4%wtNd fueron sometidas a tratamientos de envejecimiento artificial isotérmico, a temperaturas de 200°C y 250°C y por espacios de tiempo entre 0 y 1000 horas. Se compara la evolución del parámetro tiempo de vida de los positrones,  $\tau$ , con resultados obtenidos de la técnica microdureza Vickers; en algunos casos se obtuvo información adicional de la microestructura usando microscopía electrónica de transmisión. Se analizan los resultados en función del rol de las vacancias en el transporte de átomos de soluto y en la formación de fases intermedias (agregados de soluto o precipitados), responsables del termoendurecimiento en esta aleación.

**Abstract:** In this work, results on the hardening and precipitation processes induced by aging thermal treatment in a commercial Mg-Y-RE alloy using the positron lifetime annihilation spectroscopy (PALS) are presented. Samples of Mg-5%wtY-4%wtNd alloy were isothermally aged at temperatures of 200°C and 250°C by periods of time between 0 and 1000 hours. The evolution of the positron lifetime is compared with the evolution of Vickers microhardness and, in some specific cases, it is also compared with information obtained using transmission electron microscopy. The results are analyzed considering the role of vacancy-like defects on the transport of solute atoms and on the further formation of different metastable phases (solute clusters or precipitates) that are responsible of the hardening of the alloy studied.

## Introducción

Las fuertes demandas de la industria del transporte por componentes más livianos han resultado en un considerable aumento del interés en los últimos años por el desarrollo de las aleaciones de magnesio de alta resistencia a la deformación y bajo peso para aplicaciones a elevadas temperaturas. Una de las aleaciones más exitosas desarrolladas hasta la fecha en esa categoría son las aleaciones basadas en el sistema Mg-Y-Nd. Estas aleaciones fueron desarrolladas teniendo en cuenta la alta solubilidad del ytrio en el magnesio (máximo de 12.5wt%) y la capacidad de las aleaciones Mg-Y de ser

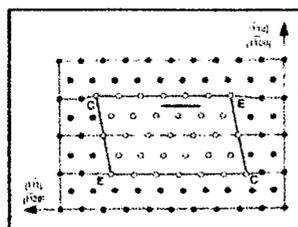


Fig.1 Representación esquemática de una placa inicial de la fase  $\beta_1$

termoenvejecibles y que, con el agregado de Nd elemento perteneciente a las tierras raras, permite el desarrollo de estas aleaciones con una alta resistencia mecánica a temperatura ambiente combinada con una buena resistencia al *creep* hasta 300°C. Al mismo tiempo, estas aleaciones tratadas térmicamente poseen una mejor resistencia a la corrosión que cualquier otra aleación de magnesio, comparable incluso a las aleaciones de aluminio.

En este trabajo se presentan los primeros resultados acerca del estudio de los procesos de precipitación y termoendurecimiento, inducidos por tratamientos térmicos, en una aleación superliviana comercial base magnesio, utilizando principalmente la técnica de espectrometría temporal de aniquilación de positrones. Esta técnica ha demostrado ser una

herramienta sumamente útil para el estudio de fenómenos de precipitación en aleaciones termoenvejecibles base Al, llevados a cabo en el IFIMAT <sup>[1, 2]</sup>. En particular, es posible ver efectos relacionados con la formación y disolución de *clusters* de soluto, zonas de Guinier-Preston y precipitación de fases parcial o totalmente incoherentes con la matriz las cuales actúan como centros de atrapamiento de positrones. En este trabajo, la información obtenida mediante la técnica positrónica es complementada y comparada con la obtenida con las técnicas de microdureza Vickers y la microscopía de transmisión (TEM).

## Secuencia de Precipitación

En trabajos recientes ha sido propuesta la secuencia de precipitación en esta aleación [3]. La misma comprende la formación inicial de placas de una fase metaestable finamente distribuidas en la dirección  $\{1\bar{1}20\}_\alpha$ , fase que aún no ha sido identificada. En asociación con estas placas, han sido identificados precipitados con forma esférica de la fase metaestable  $\beta'$ . Continuando con el envejecimiento artificial a temperaturas intermedias (entre 200 y 300 °C), las placas  $\{1\bar{1}20\}_\alpha$  son reemplazadas por una red irregular de partículas  $\beta'$  en contacto con placas  $\{1\bar{1}00\}_\alpha$  de la fase  $\beta_1$ . De acuerdo a la información reportada en la literatura [3], las placas de fase  $\beta_1$  parecen nuclear preferentemente en asociación con las partículas  $\beta'$ . Con un envejecimiento prolongado, las partículas  $\beta'$  se descomponen y las placas  $\beta_1$  se transforman *in situ* en la fase de equilibrio  $\beta$ .

## Formación de los precipitados $\beta_1$

Recientemente, Nie y col. <sup>[4, 5]</sup> han propuesto que la formación de precipitados con forma de placa en

aleaciones de base Mg y Al necesariamente deben involucrar una componente de *shear* muy grande y que, además, la forma en que esa energía es "acomodada" constituye un factor crítico que controla el comportamiento de los procesos de nucleación y crecimiento de la fase precipitada. Por lo tanto, en estas aleaciones se concluye que, durante estos procesos, debería existir un mecanismo operativo mediante el cual se minimice la energía de *shear*.

En la figura 1 se observa un esquema de una placa inicial de la fase  $\beta_1$  en la matriz de magnesio, tal cual lo propuesto por Nie y Muddle en Ref. [5]. En el caso que no exista una deformación de la fase precipitada, la formación y crecimiento de placas de la fase  $\beta_1$  daría origen a zonas de expansión (E) y de compresión (C) en la matriz que rodea a los precipitados y, asociada los precipitados, a una acumulación significativa de energía de deformación. Un posible mecanismo para reducir o eliminar dicha energía consistiría en agregar átomos de soluto relativamente grandes a las zonas E y vacancias a las zonas C. Estas condiciones pueden encontrarse en las proximidades de aglomerados que se formarían previamente a la precipitación y que están compuestos por átomos de soluto de tamaño grande (con respecto al tamaño de los átomos que forman la matriz) con un exceso local de vacancias. Estudios recientes usando *3D Atom Probe* [6, 7, 8] han demostrado que, sin lugar a dudas, tales aglomerados pueden encontrarse en un amplio espectro de aleaciones de aluminio termoendurecibles. Los mecanismos previamente mencionados parecen volverse operativos para la formación de precipitados con forma de placas de la fase  $\theta'$  en aleaciones de Al-Cu microaleadas con Sn, Cd, In, Mg y Si; fase  $T_1$  en aleaciones Al-Cu-Li microaleadas con Mg y Ag, y fase  $\Omega$  en aleaciones de Al-Cu microaleadas con Mg y Ag.

En el caso de las aleaciones estudiadas en este trabajo, la energía de deformación asociada a la formación de la fase  $\beta_1$  podría ser minimizada o eliminada si los átomos de Nd o Y segregaran hacia las regiones E, mientras que sus vacancias asociadas, lo hicieran hacia las regiones C durante la nucleación y crecimiento de las placas. Presumiblemente las vacancias asociadas a los aglomerados de soluto serían expulsadas de los aglomerados hacia las regiones de compresión durante la formación de una placa en las cercanías de un aglomerado. Si bien se ha avanzado en el entendimiento de la evolución microestructural de esta aleación, no existen evidencias concretas de la existencia de estos aglomerados, aunque se debe notar que los átomos de Nd e Y son mayores que los átomos de Mg y que la energía de enlace de los átomos de Nd e Y con vacancias es alta (Nd: 0.25eV e Y: 0.11eV [9]). Por lo tanto, haciendo uso de reconocida sensibilidad de la espectroscopia temporal de aniquilación de positrones por la presencia de defectos tipo vacancias, el objetivo de este trabajo es estudiar el rol de las vacancias en la nucleación de la fase  $\beta_1$  y su posible interacción con los átomos de soluto.

## Experimental

Las muestras se obtuvieron de lingotes comerciales, con una composición nominal de Mg-(5.0-5.5)Y-(1.5-2.0)Nd-(1.5-2.0)HfRE-0.4Zr (en wt. %), se pulieron mecánicamente con lija de carburo de silicio y con pasta de diamante de hasta 1  $\mu\text{m}$  y, luego fueron pulidas químicamente con NITAL al 1% (1 ml de HNO 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  $\sim 10 \mu\text{Ci}$  de  $^{22}\text{NaCl}$ , en forma de solución acuosa, depositados en una folia de kapton. Los espectros temporales se analizaron con el programa de uso estándar, POSITRONFIT [10]. Para la determinación de la microdureza Vickers, se utilizó un microdurómetro marca Shimadzu y se usó una carga de 300g para la determinación de la microdureza obteniendo improntas de  $\sim 50\text{-}80 \mu\text{m}$ . Las micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión Philips CM30 y un JEOL 2000EX operados a 200kV. El tratamiento de solubilizado consistió en un solubilizado de las muestras a  $540^\circ\text{C}$  durante 8 horas, seguido de un templado en agua a temperatura ambiente. Con el objeto de evitar la oxidación severa o la combustión de las muestras, éstas fueron "embebidas" en óxido de magnesio en polvo durante los tratamientos de solubilizado, mientras que los envejecimientos artificiales se hicieron en un horno de baño de glicerina.

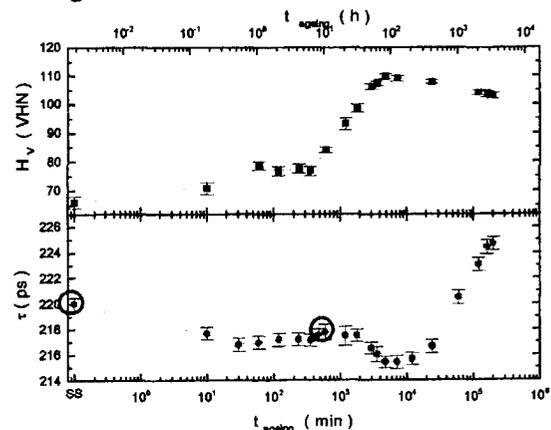


Fig. 2 Evolución de la microdureza y del tiempo de vida para un envejecimiento a  $200^\circ\text{C}$

## Resultados

En primer lugar, se estudió la evolución de los parámetros tiempo de vida de los positrones,  $\tau$ , y de la microdureza con el tiempo de envejecimiento artificial isotérmico a  $200$  y  $250^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 2 se muestra el comportamiento de  $\tau$  y de  $H_V$  con el tiempo de envejecimiento a  $200^\circ\text{C}$ . El  $\tau$  medido para las muestras solubilizadas fue de  $\sim 220$  ps, mientras que la dureza inicial medida fue de 68 VHN. Puede observarse que, a medida que aumenta el envejecimiento el tiempo de vida disminuye hasta alcanzar un valor mínimo para aproximadamente 72 horas de envejecimiento. Dicho mínimo coincide temporalmente con el *peak ageing* de la aleación, el cual

fue de 112 VHN. Posteriormente, con el aumento del envejecimiento se observa que la dureza disminuye levemente mientras que el tiempo de vida crece.

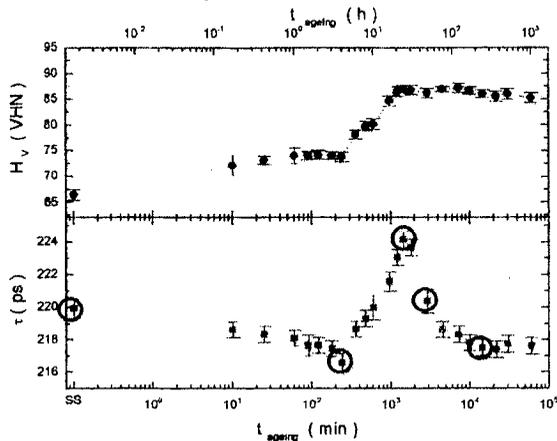


Fig. 3 Evolución de la microdureza y del tiempo de vida para un envejecimiento a 250°C

En la Fig. 3 se muestra la evolución de  $\tau$  y  $H_V$  para el envejecimiento a 250°C. Puede observarse que el tiempo de vida disminuye progresivamente con el aumento del TT hasta alcanzar un valor mínimo para las 4 horas de envejecimiento; precisamente se observa el la figura que para este tiempo la microdureza comienza a crecer. Prolongando el envejecimiento, el  $\tau$  crece rápidamente, acompañando a la microdureza, hasta alcanzar un valor máximo para las 24 horas de envejecimiento, tiempo que coincide con *peak ageing* de la aleación para esta temperatura. Si luego se continúa el envejecimiento, se observa que  $\tau$  gradualmente comienza a disminuir hasta alcanzar un valor aproximadamente constante después de las 100 horas de envejecimiento, mientras que la dureza se mantiene aproximadamente constante.



Fig. 4 Microestructura de muestra solubilizada

#### Microestructura

Como se mencionó en la introducción, se analizó la evolución microestructural de esta aleación, para los envejecimientos a 200°C y a 250°C. La información microestructural obtenida

fue comparada y complementada con la obtenida a partir de las técnicas PAS y microdureza Vickers. Los círculos en las evoluciones del parámetro  $\tau$  con el tiempo de envejecimiento se corresponden con las microestructuras reveladas. Como paso inicial se reveló la microestructura de la aleación solubilizada que se muestra en la Fig. 4. En la micrografía presentada no se observan indicios de precipitación y sí algunas dislocaciones.

En la evolución a 200°C se reveló la microestructura para dos tiempos diferentes de envejecimiento y que se muestran en la Fig. 5:

- 1) 10 h, en este caso se observan precipitados con forma de placa en la dirección  $\{1\bar{1}20\}_\alpha$  pero no fue posible identificar ni la fase ni su composición.
- 2) 100 h, para este tiempo de envejecimiento se observa la aparición de partículas con forma esferoidal las cuales se corresponden con los precipitados de la fase metaestable  $\beta'$  reportados en la literatura[3].

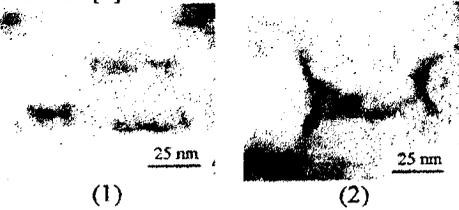


Fig. 5 Microestructuras de muestras envejecidas a 200°C por diferentes tiempos

Para la evolución a 250°C se reveló la microestructura (Fig. 6) para los siguientes tiempos de envejecimiento:

- a) 4 h, se observa que la microestructura es muy similar a la observada para un TT de 100 h a 200°C en el mismo tipo de aleación.
- b) 24 h, en este caso las placas  $\{1\bar{1}20\}_\alpha$  han desaparecido y fueron reemplazadas por placas del tipo  $\{1100\}_\alpha$  que, en la literatura, se reporta como la fase intermedia  $\beta_1$ .
- c) 48 h, las partículas de fase  $\beta'$  han crecido (*coarsening*) y se observa que ha comenzado la transformación *in situ* de las placas  $\beta_1$  en la fase de equilibrio  $\beta$ .
- d) 240h, aquí todas las placas de la fase precipitada  $\beta_1$  se han transformado a la fase de equilibrio  $\beta$ ; sin embargo, todavía se observan algunos precipitados esféricos  $\beta'$

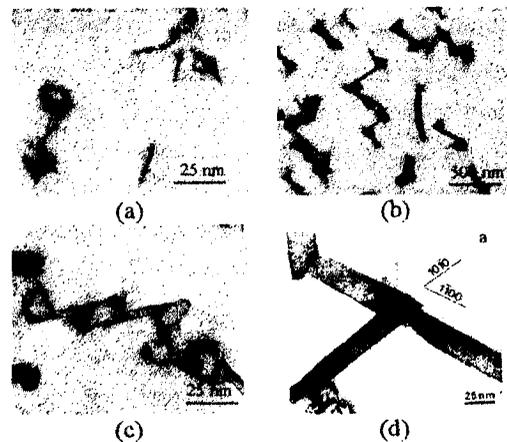


Fig. 6 Microestructuras de muestras envejecidas a 250°C por diferentes tiempos

#### Discusión

##### Evolución de la dureza

La evolución de la microdureza Vickers para las dos temperaturas de envejecimiento artificial estudiadas presenta un comportamiento similar mostrando, inicialmente, lo que comúnmente se define como período de incubación; con el incremento del envejecimiento se observa un fuerte incremento de la dureza el cual es típico de las aleaciones termoenvejecibles de uso más difundido. Finalmente, se ha observado una saturación en  $H_V$  el cual alcanza valor aproximadamente constante. En el rango de tiempos de TT estudiados, no se ha observado signos apreciables característicos del sobre-envejecimiento. El período de incubación es relativamente más largo para el envejecimiento a 250°C,  $0.166 t_{max}$  (siendo  $t_{max}$  el tiempo característico del *peak aging*) que para 200°C el mismo resulta ser  $0.075 t_{max}$ . Este hecho sería indicativa de que se presenta una dificultad en el proceso de nucleación de la fase responsable del termoendurecimiento para 250°C. En lo que respecta a los valores máximos de termoendurecimiento obtenidos, se desprende que el nivel de endurecimiento alcanzado en la evolución a 200°C es mayor que el correspondiente a 250°C (~110 VHN y ~87 VHN, respectivamente).

#### *Evolución del tiempo de vida*

A primera vista, las evoluciones de la microdureza con las de los tiempos de vida positrónicos parecen ser diferentes. Se observa que para 200°C, el máximo de dureza coincide con la presencia del valor mínimo de  $\tau$ , mientras que para la curva de 250°C el máximo  $H_V$  se presenta para el mismo tiempo de envejecimiento que el valor máximo de  $\tau$ . Sin embargo, en función de la información microestructural de la aleación que se dispone para ambas temperaturas, podría concluirse que los positrones son sensibles a la presencia de placas  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}_\alpha$  y de precipitados  $\beta'$  la generación de placas  $\beta_1$ , en virtud que la variación de los parámetros positrónicos siempre está asociado a la presencia de defectos tipo-vacancia [11]. Este efecto parece no presentarse cuando se analiza el comportamiento de la dureza dado que la microestructura que presenta la aleación en el *peak aging* a 200°C (Fig. 5-2) es diferente a la que presenta la aleación para el *peak aging* correspondiente a muestras envejecidas a 250°C (Fig. 6-b). Analizando en más detalle la información presentada en este trabajo, las evoluciones de  $\tau$  con la temperatura de envejecimiento puede inferirse que: la leve disminución inicial de  $\tau$  hasta llegar a un valor mínimo, si se tiene en cuenta la evolución de la microestructura mostrada en las Figs. 5 (1) y (2) y 6 (a) en donde se identifica la presencia de placas  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}_\alpha$  y partículas esferoidales  $\beta'$ , se debería poder asociar a la migración de vacancias móviles de la matriz en el caso que las hubiera o a la formación de las placas  $\{1\bar{1}\bar{2}0\}_\alpha$  o a la de los precipitados  $\beta'$ .

Con el envejecimiento progresivo, el incremento de  $\tau$  hasta alcanzar su valor máximo, el cual es más notorio en el caso de la evolución a 250°C (ver Fig. 3), y que coincide con el aumento de la dureza se podría atribuir a un proceso del tipo nucleación y crecimiento de

las placas  $\beta_1$  [3]. Continuando con el análisis de la información obtenida para el envejecimiento a 250°C, el tiempo de vida comienza a disminuir gradualmente hasta alcanzar un valor aproximadamente constante luego de aproximadamente 100 horas de envejecimiento. Esta disminución del tiempo de vida se presenta conjuntamente con la gradual transformación *in situ* de las placas de fase  $\beta_1$  en fase  $\beta$  recientemente reportada [3,5]. Para reafirmar el análisis anterior, cabe mencionar que para cuando el envejecimiento alcanza 240 horas se ha reportado que no se observan placas  $\beta_1$  (hecho corroborado en la Fig. 6-d). La disminución del tiempo de vida podría deberse tanto a una pérdida de defectos presentes interfaz matriz-precipitado o a un posible cambio de composición en la transformación.

#### **Conclusiones**

En virtud de los análisis realizados en este trabajo, podría concluirse que la información positrónica obtenida representa el mismo comportamiento microestructural para la aleación estudiada WE54, independientemente de la velocidad de la secuencia de precipitación que se genera específicamente en estas aleaciones como consecuencia de la variación de la temperatura de envejecimiento artificial.

El presente estudio ha permitido corroborar, a través del uso de técnicas positrónicas, el rol de los defectos puntuales en la cinética de descomposición de las aleaciones de Mg-Y-Nd tal cual había sido propuesto modelísticamente por el Prof. Nie [5].

#### **Referencias**

- [1] R. Ferragut, A. Somoza y A. Dupasquier, *J. Phys.: Condens Matter* **8** 8945 (1996)
- [2] R. Ferragut, A. Somoza y A. Dupasquier, *J. Phys.: Condens Matter* **10** 3903 (1998)
- [3] J. F. Nie y B. C. Muddle, *Scripta mater.*, **40** 1089 (1999).
- [4] J. F. Nie, H. I. Aaronson y B. C. Muddle, *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformations*, Kyoto, The Japan Institute of Metals, 157 (2000)
- [5] J. F. Nie y B. C. Muddle, *Acta mater.*, **48** 1691 (2000)
- [6] S.P. Ringer, S. P. Swenser, K. Hono, I.J. Polmear and T. Sakurai, *Mater. Sci. Forum*, **217(222)** 689 (1996).
- [7] S.P. Ringer, K. Hono, I.J. Polmear and T. Sakurai, *Acta mater.*, **44** 1883 (1996)
- [8] K. Hono, *Acta mater.*, **47** 3127 (1999)
- [9] T. Gorecki en *Proc. Int. Conf. On Diffusion in Metals and Alloys (DIMETA-82)* eds. F. J. Kedves y D. L. Beke. Trans Tech Publications, Suiza 365 (1983)
- [10] P. Kirkegaard, N.J. Pedersen and M. Eldrup, "PATFIT program Risø-M-2470" (Risø National Laboratory, Roskilde, Dinamarca, 1988)
- [11] W. Brandt, *Appl. Phys.* **5** 1 (1974).