

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 3	AÑO 1980

01.80.27

CNEA-NT 1/80

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
CENTRO ATOMICO BARILOCHE

"EFECTOS ANELASTICOS EN AL 4% p Cu"

Ada A. Ghilarducci y Manuel A. Mondino

BUENOS AIRES
1980

EFFECTOS ANELASTICOS EN Al 4% p Cu
Ada A. Ghilarducci
Centro Atómico Bariloche* - Instituto Balseiro**

Manuel A. Mondino
Laboratoire de Génie Atomique, Ecole Polytechnique
Fédérale de Lausanne - Switzerland

Resumen

El espectro de fricción interna en Al 4% Cu ha sido observado durante diversos recocidos y bajo diferentes condiciones.

Además del conocido pico de Zener y de los picos de precipitación, se han observado dos picos "extras" A y B cuyos mecanismos serían la disolución de una fase intermedia y el desanclaje de arcos de dislocaciones de pequeños agrupamientos de átomos de Cu, respectivamente.

Se consideran también los efectos anelásticos entre bordes de grano, en base a los picos conocidos del metal puro PM y de la solución sólida SS, y de posible interacción de los precipitados θ con los bordes de grano.

* Comisión Nacional de Energía Atómica

Universidad Nacional de Cuyo

Condiciones experimentales:

Método de medición: Se utilizan dos péndulos invertidos de torsión con frecuencias del orden de 1 Hz y de decenas de Hz.

El primero no está automatizado, por lo que se mide el decaimiento libre según la clásica definición del decremento logarítmico:

$$\delta = \frac{1}{m} \ln(A_n/A_{n+m}) \quad (1)$$

donde m es el número de oscilaciones libres y A_n y A_{n+m} son las amplitudes de oscilación. La fricción interna Q^{-1} se obtiene a partir de (1) simplemente dividiendo por el factor π .

Las muestras son paralelepípedos de 80 x 4,4 x 1 mm, y el error con que medimos es del orden del 1% para la fricción interna.

El segundo péndulo está automatizado por el método de mantener constante la amplitud de la oscilación mediante la entrega de energía a través de bobinas de detección y excitación. La energía necesaria para mantener dicha oscilación constante es proporcional a la fricción interna Q^{-1} siempre que se mida en frecuencias de 20 a 80Hz.

La constante de proporcionalidad a depende de la deformación de medida que llamaremos ϵ_{med} ; y se determina en base a mediciones de decaimiento libre.

Las muestras son cilindros de 55mm de largo y 1,5mm de diámetro; y el error de medición se estima en un 0,5%.

En ambos casos el módulo anelástico M se mide indirectamente a través del período P de oscilación según la conocida expresión: $M \propto 2\pi IP^{-2}$ donde I es el momento de inercia del sistema oscilante.

Y como lo que interesa es la variación del módulo respecto de su valor relajado M_0 , que se expresa así: $\Delta M/M = \frac{M(T^\circ C) - M(0^\circ C)}{M(0^\circ C)}$; dicha variación se calcula así:

$$\Delta M/M = \frac{P^{-2} - P_0^{-2}}{P_0^{-2}} \quad (2)$$

con un error del 0,2%.

Además se calibró la temperatura medida (próxima a la muestra en el aire) corrigiéndola de acuerdo a la temperatura real (sobre la muestra) para todo el rango de temperaturas.

Tratamientos térmicos: En la serie I se siguió la secuencia de precipitación habitual según esquema 1. En la serie II se obtuvieron los precipitados intermedios θ'' y θ' a partir de las zonas GP, mediante recocidos en etapas, según esquema 2. En la serie III se estudian los picos a temperaturas cercanas a ambientes.

En la serie IV se realizan mediciones a partir de SSS y GP envejecidas a ambiente para determinar los picos de borde de grano y para obtener los precipitados θ en sucesivas etapas de su desarrollo.

Introducción.

La aleación Al-4%Cu fue estudiada con fricción interna primeramente por Berry y Nowick (1), quedando demostrada la existencia de un pico de Zener en solución sólida y de un pico debido a los precipitados θ' de altura proporcional a la cantidad de θ' formada.

También fue establecido el espectro de fricción de las distintas fases que aparecen según la conocida secuencia de precipitación: zonas GP $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$. Estas fases ya habían sido analizadas por numerosos autores mediante rayos X y microscopía electrónica.

Posteriormente se continuó estudiando fricción interna conjuntamente con otras técnicas, como dureza y módulo anelástico, además de microscopía electrónica, como los trabajos de Hanauer et al (2) y Fouquet et al (3) y (4).

Ha habido acuerdo en cuanto a las características de las fases intermedias determinadas con fricción interna según (1) y (2); en lo siguiente:

i) Las zonas GP no introducen variación en fricción interna en el rango de temperaturas donde se forman; sólo disminuyen la altura del pico de Zener.

Sin embargo, se observan variaciones en fricción interna a temperatura ambiente que Berry y Nowick llaman "inestabilidad inicial". Mientras que Hanauer et al. mencionan la posibilidad de que se formen "precursores" de las zonas GP.

Relacionando estas observaciones fue que nos propusimos en la serie III analizar en profundidad los efectos anelásticos en este rango de temperaturas (ambiente y levemente superiores).

ii) Los precipitados θ'' dan únicamente un aumento del fondo de fricción creciente con la temperatura, notable especialmente alrededor de los 200°C.

iii) Los precipitados θ' dan origen a un pico entre 120°C y 200°C, según sea el desarrollo de los mismos; y se suma a un aumento muy rápido del fondo con temperatura por encima de 200°C.

iv) Los precipitados θ dan un notable aumento del fondo con la temperatura; pero Berry y Nowick observan un pico a 370°C que atribuyen a un falso pico provocado por un brusco cambio del fondo. Considerando que el comportamiento anelástico inherente a los precipitados θ y a los picos de borde de grano no está completamente desarrollado, en la serie IV nos dedicamos a este tema.

Serie I:

Espectro de fricción interna de las fases SS, GP, θ'' y θ .

Siguiendo el esquema 1 de tratamientos térmicos se obtiene el espectro de fricción interna y módulo anelástico de las distintas fases.

También se observa durante los recocidos y se evalúa en función del logaritmo del tiempo para determinar la cinética de precipitación. En la fig. I (a) y (b) se observa la formación de las zonas GP. La fricción interna disminuye debido al desarrollo de GP llegando a un valor de $8 \cdot 10^{-4}$. Lo hace siguiendo una ley exponencial con $\log t$ en forma continua. Salvo entre los 50 y 90 min en que aparece un pico de fricción acompañado de variaciones de módulo.

Es posible que la nucleación de las zonas GP en esa región supere el radio crítico.

En la fig. II (a) obtenemos en enfriamiento la característica de la fase SS revertida según fig. II (b), ya que a 230°C se disuelven completamente las zonas GP. La solución sólida del Al₄Cu presenta el conocido pico de Zener con los siguientes parámetros:

$$\Delta H: (31.4 \pm 0.6) \text{Kc/m} \quad \tau_0: 1 \times 10^{-16 \pm 1} \text{seg.} \quad T_p = (177, 3 \pm 0.5)^\circ\text{C}$$

En la fig. III (a) se muestra la formación de θ'' que recién comienza a los 30min dando una disminución de δ hasta el final. El módulo desciende levemente a los 10min, se mantiene hasta los 30 min en que crece siempre hasta el final. En la fig. III(b) se tiene la caracterización de θ'' que es un pico pequeño y ensanchado en el lugar del pico de Zener. A partir de los 230°C observamos un notable aumento del fondo que se debe al comienzo de la precipitación de θ'' .

En la fig. IV(a) se observa a los 20min el primer indicio de formación de θ' con un descenso de δ y M. En efecto se sabe que con microscopía electrónica ya se ven algunos precipitados θ' con dicho tratamiento. A los 50min se observa un anormal descenso y luego recuperación de M, y lo mismo a los 1000min. pero acompañado de δ .

El primer efecto se puede deber al comienzo de la precipitación heterogénea de δ . Y el segundo probablemente a la relajación de los centros anteriormente tensionados ya que θ' se desarrolla en toda la matriz.

En la fig. IV (b) tenemos el espectro característico de θ' que mencionamos en la introducción. Consiste en un fondo muy notable y un pico ancho alrededor de 150°C .

Finalizando la serie I hicimos un recocido de 64 hs. a 430°C para obtener los precipitados de equilibrio θ . Como se ve en la fig. V (a) el mayor efecto se produce a partir de los 500min. con una gran disminución de δ . Sin embargo la formación de θ supondría un aumento en δ por su incoherencia. Entendemos este resultado en base a las variaciones que introduce θ en los picos de borde de grano. Ver serie IV.

Serie II

Estudiamos la precipitación en etapas de θ'' y θ' a partir de GP, según los esquemas 2 (a) y 2 (b).

En la fig. VI(a) observamos el espectro de fricción en calentamiento y enfriamiento, antes y después del recocido I para formar θ'' . Presenta el pico de Zener y un pico a temperaturas cercanas a ambiente, que se analiza en la serie III.

En las fig. VI (b) y (d) se observa un comportamiento similar al de la serie I, lo cual es razonable dada la aditividad de los tiempos de recocido. En este caso la formación de θ'' es más rápida pues comienza inmediatamente con un descenso de δ . Pero esto se debe a que partimos de GP y estamos recociendo a una temperatura mayor que en la serie I.

En cuanto a la formación de θ' la observamos en 3 etapas sucesivas: La 1ra. se ve en las fig. VII (a) y (b) que no llega a formar θ' , al menos en cantidades apreciables, por las siguientes causas: que la fricción no varía durante la misma, y que en el enfriamiento presenta un pico de Zener más desarrollado que en el calentamiento, sin el fondo creciente característico de θ' .

Entonces el recocido I permite revertir la solución sólida y formar posiblemente una muy pequeña cantidad de θ' .

En la 2da. etapa que se ve en las fig. VII (c) y (d) se observa muy claramente la precipitación de θ' por el cambio del espectro de δ que corresponde a la descripción dada en la introducción.

Durante este recocido 2 se nota que la precipitación de θ' comienza a los 100 min. suavemente, y que hacia los 1000 min. se da un descenso en $\Delta M/M$ similar al de tectado en el recocido de la serie I.

En la 3er. etapa encontramos cambios abruptos en ambos efectos anelásticos que se ven en la fig. VII (f).

Es posible que ya haya comenzado la formación de algunos precipitados θ a partir de los θ' al final de esta etapa, porque el espectro de fricción muestra un descenso neto al final, tal como se ve en la fig. VII (e). Es de notar también que en el calentamiento de dicha figura se observa un pico cerca de temperatura ambiente acompañado de una enorme relajación de módulo que se estudia en la serie III.

Con este estudio mostramos que la formación de θ' no se diferencia esencialmente si es a partir de GP o de θ'' , al menos en cuanto a sus propiedades anelásticas. Solamente se favorece un poco cuando es a partir de θ'' porque comienza antes. Pero no se puede asegurar nada ya que a 230°C primero se disuelven las zonas GP retornando a una solución sólida, a partir de la cual θ' se desarrolla en tiempos comparables.

Figuras de la Serie I

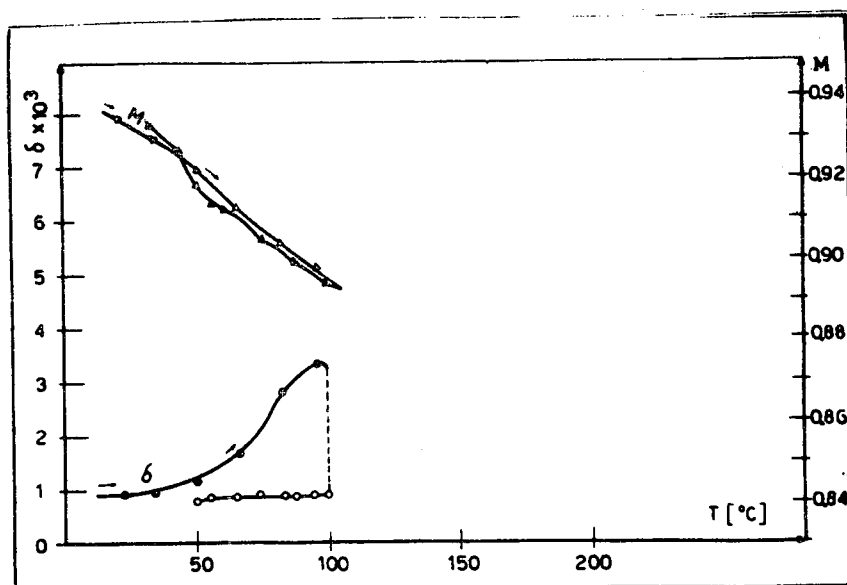


Fig. I. (a): Obtención de las zonas GP, a partir de la solución sólida sobresaturada.

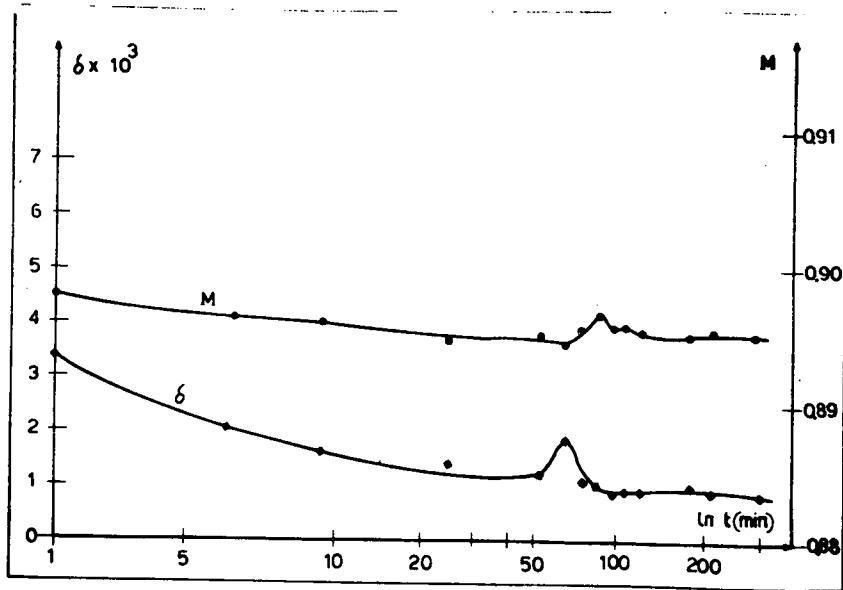


Fig. I. (b) = Durante el recocido para formar GP.

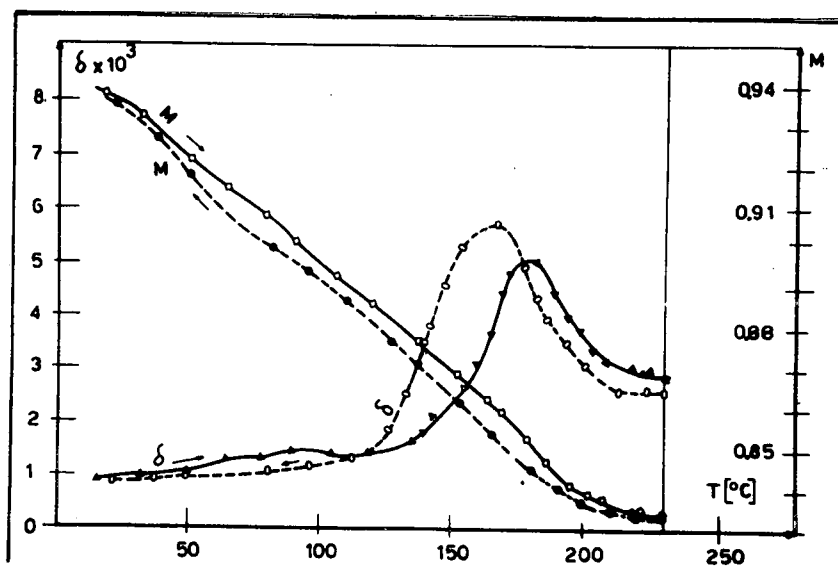


Fig. II. (a) = Obtención de SS revertida, a partir de GP.

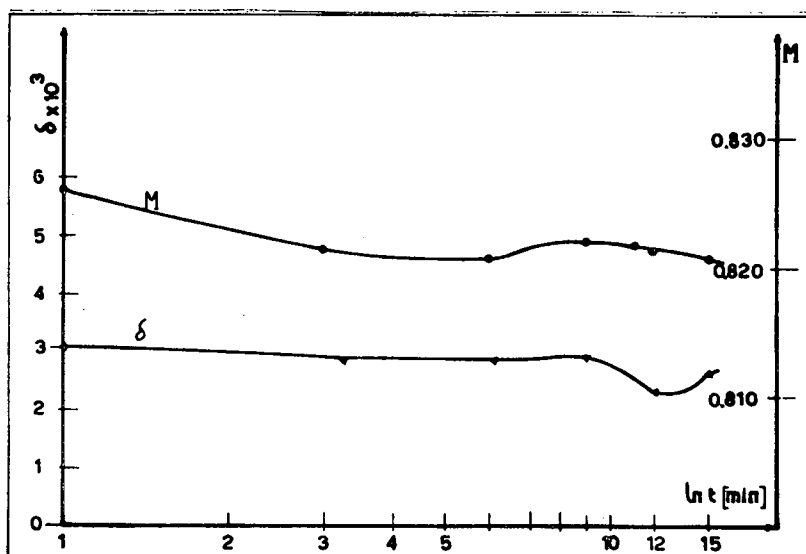


Fig. II. (b) = Durante obtención SS por reversión a partir GP.

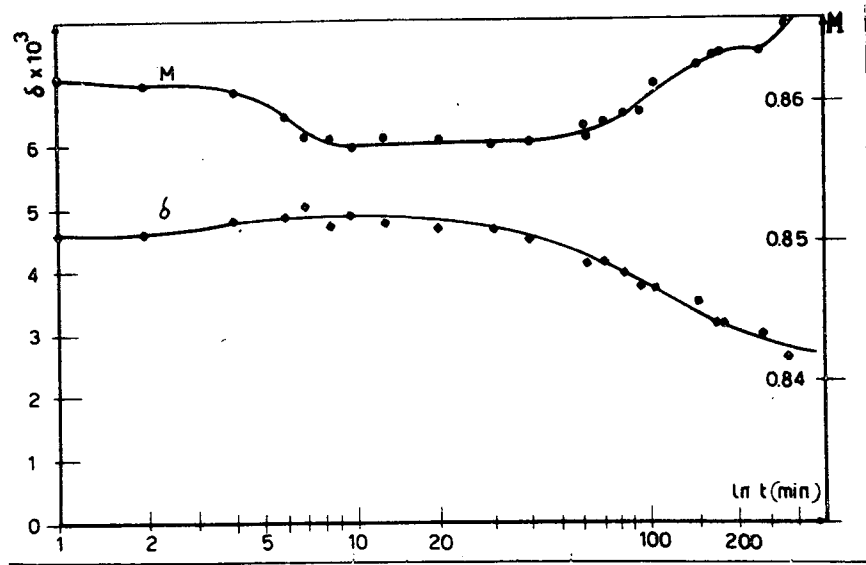


Fig.III (a)=Durante el recocido para formar θ'' a partir de GP.

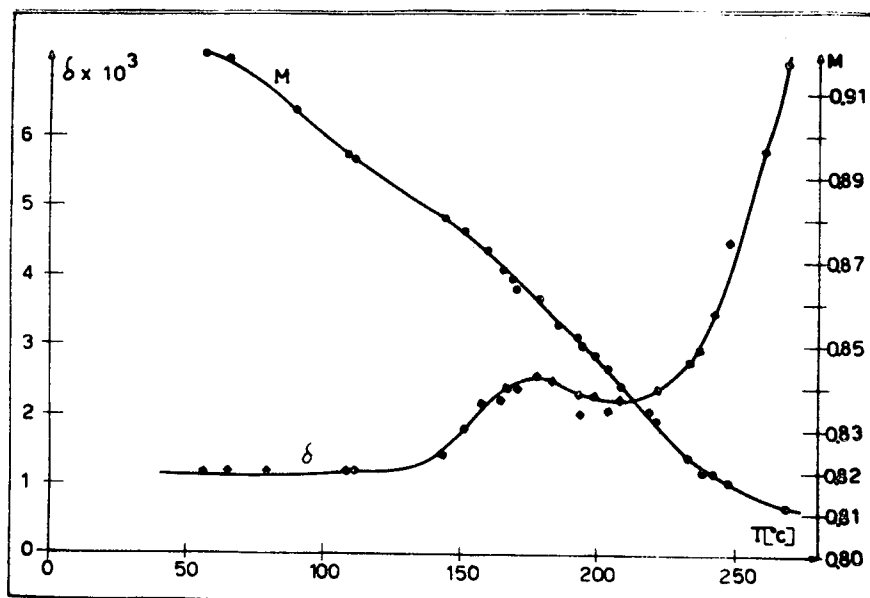


Fig.III.(b)= Caracterización de θ''' , en calentamiento .

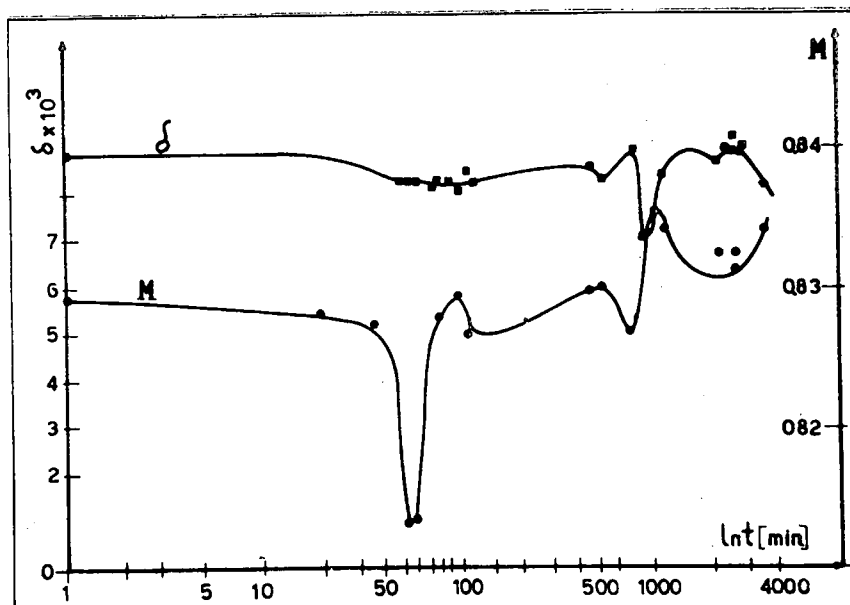


Fig. IV (a): Durante recocido para formar θ' a partir de θ .

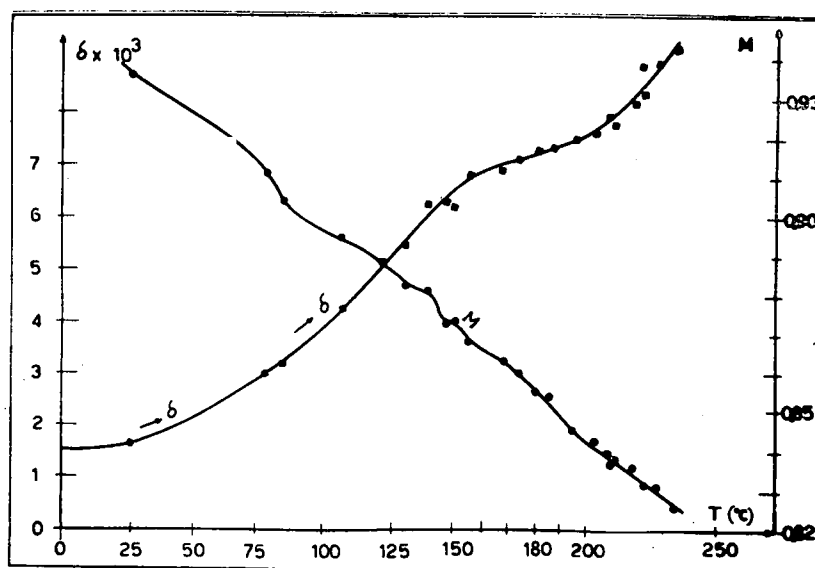


Fig. IV (b): Caracterización de θ' , en calentamiento.

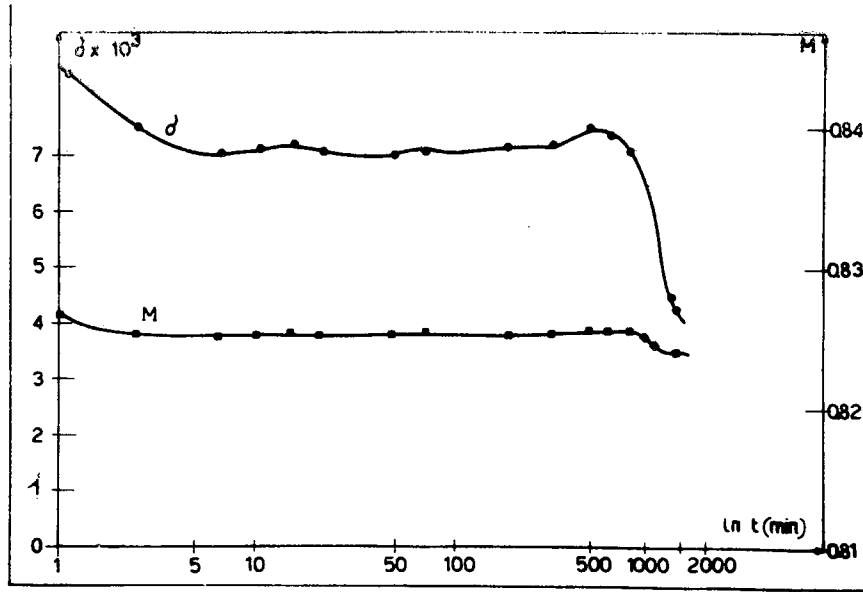


Fig. V (a): Durante recocido para formar θ a partir de θ' .

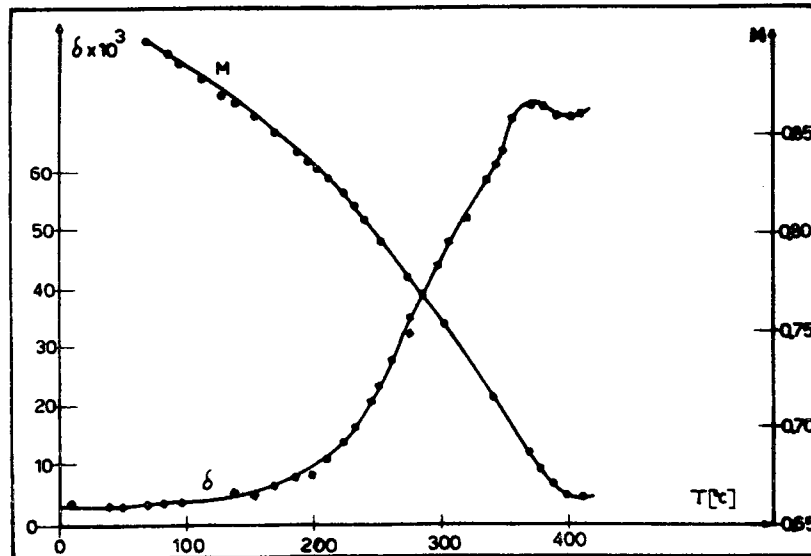


Fig.V. (b): Caracterización de θ , en calentamiento.

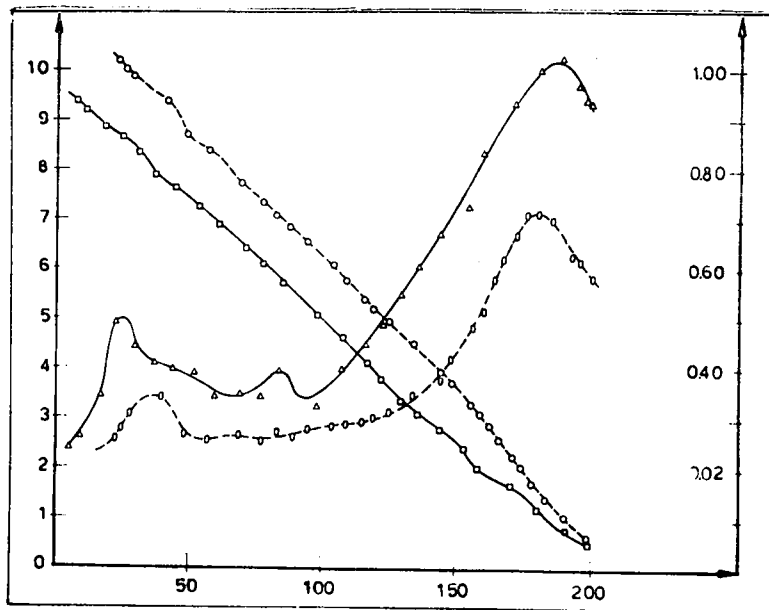


Fig.VI (a): Antes y después del recocido I para formar θ'' .

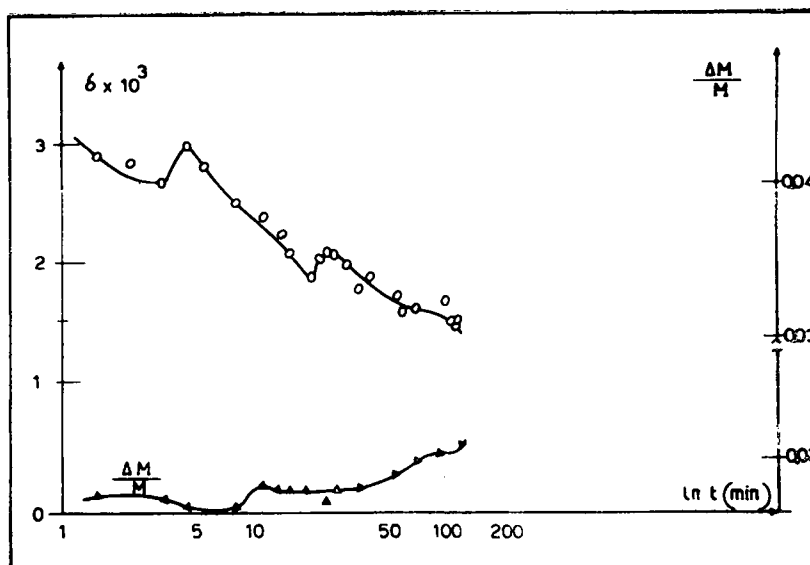


Fig.VI (b): Durante recocido I para formar θ'' a partir de GP.

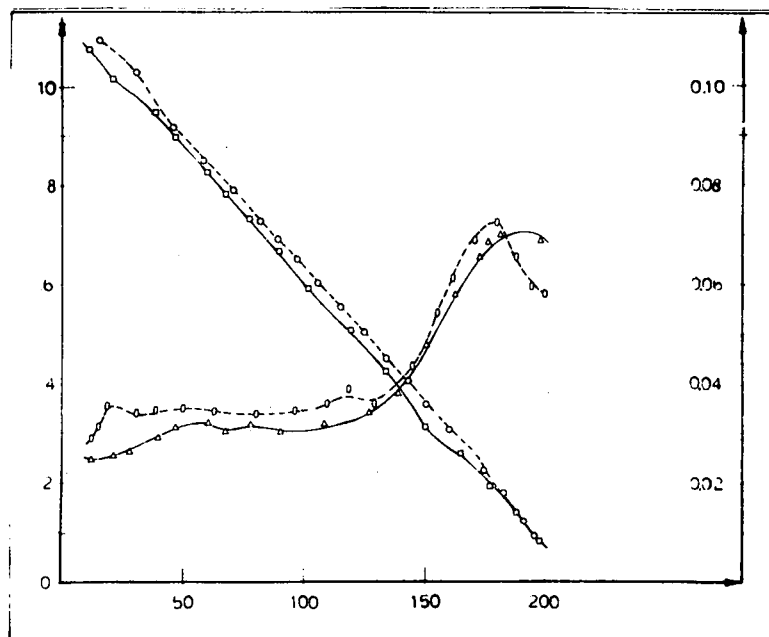


Fig.VI (c): Antes y después del recocido II para formar θ'' .

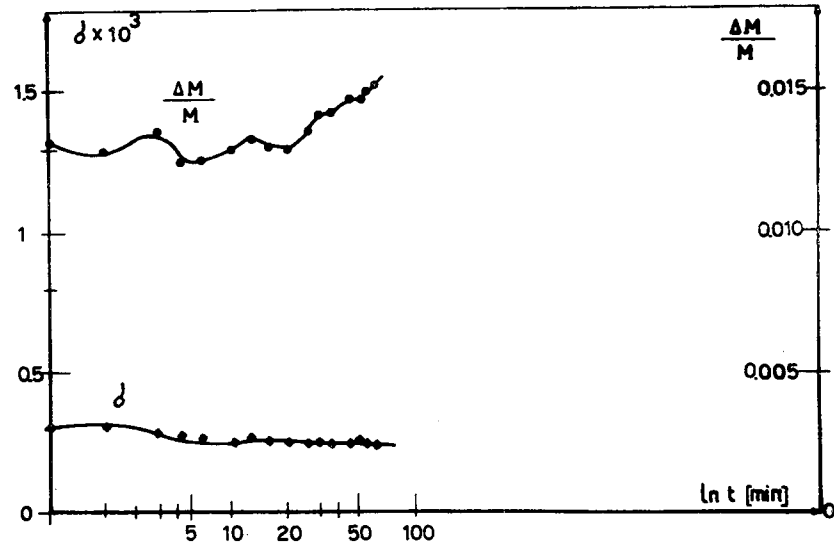


Fig. VI (d): Durante recocido II para formar θ^m .

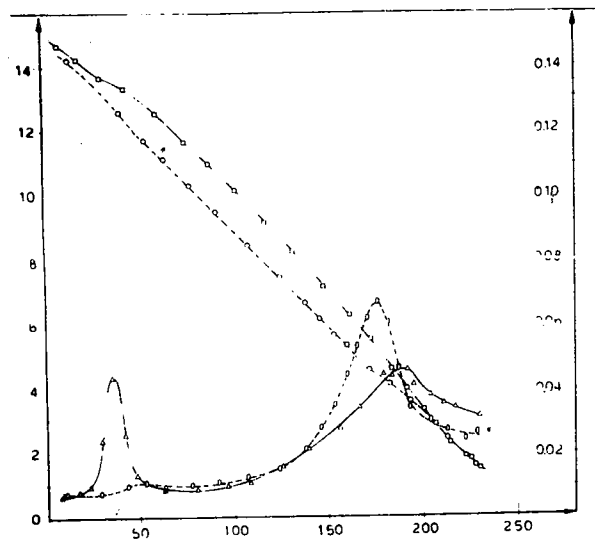


Fig. VII (a): Antes y después del recocido I para formar θ' a partir de GP.

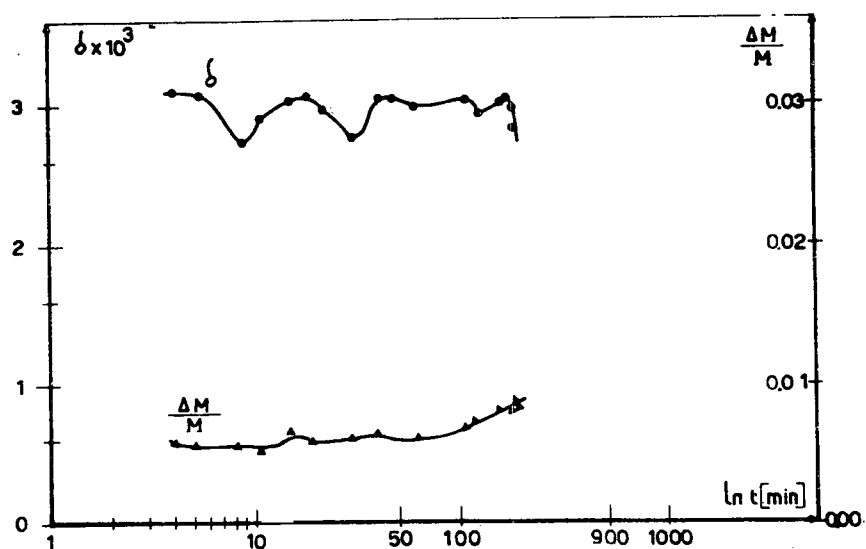


Fig. VII (b): Durante recocido I para formar θ' a partir de GP.

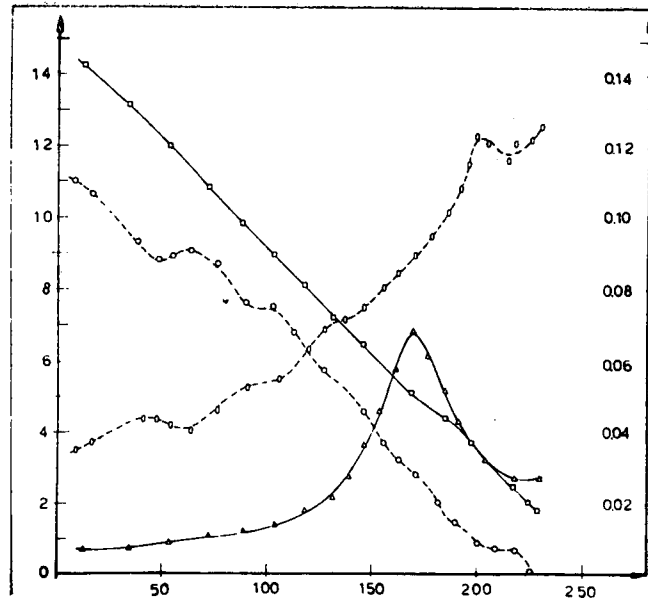


Fig.VII (c): Antes y después del recocido II para formar θ' .

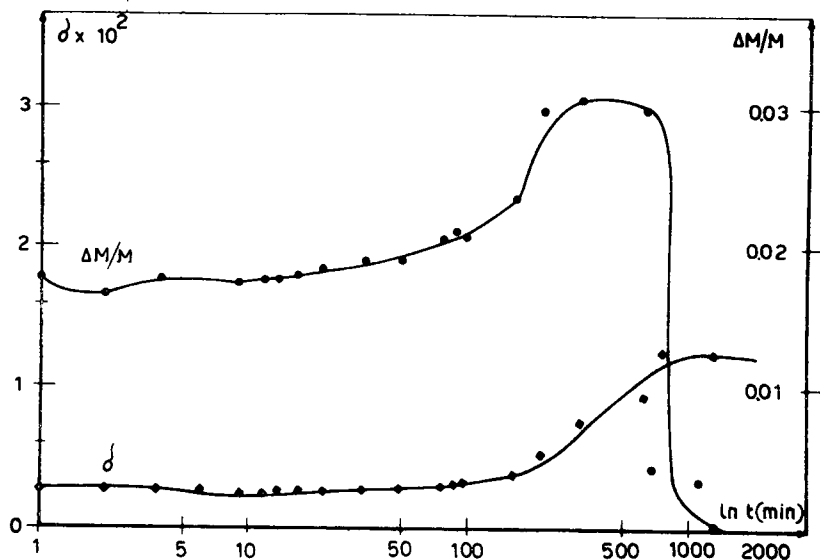


Fig.VII (d): Durante recocido II para formar θ' .

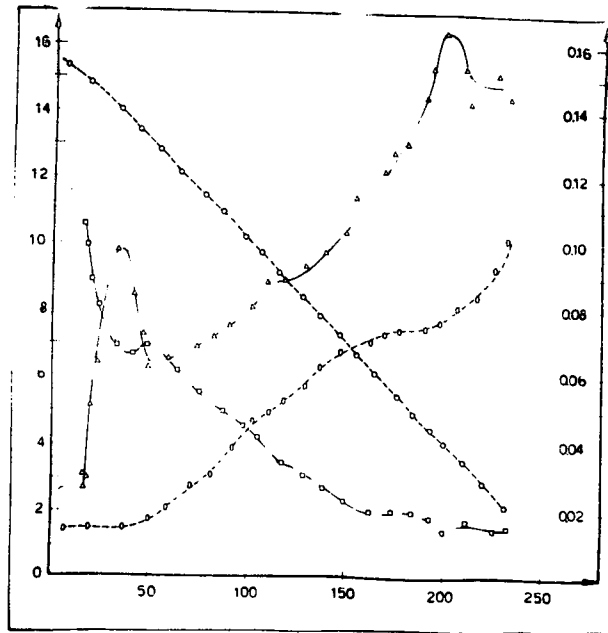


Fig.VII (e): Antes y después del recocido III para formar θ' .

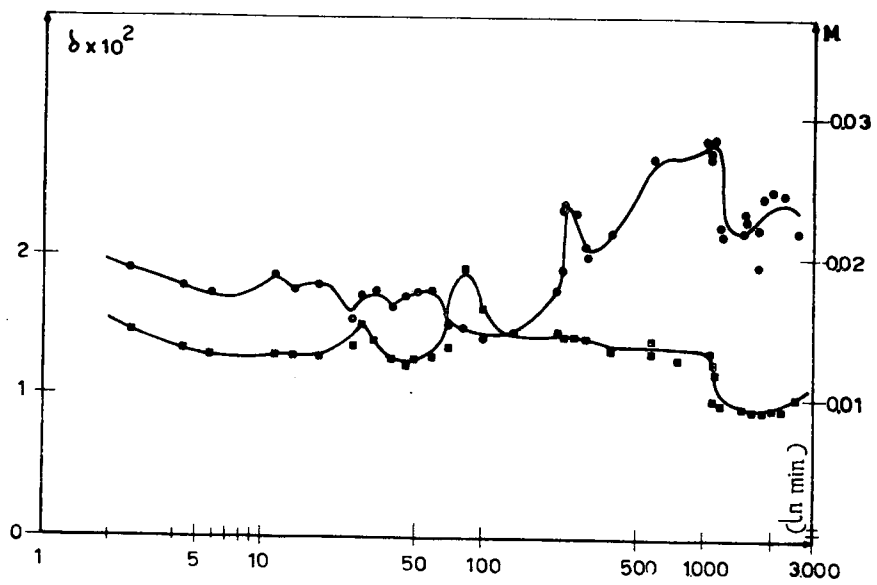


Fig.VII (f): Durante recocido III para formar θ' .

Serie III

a) Pico A

Este nuevo pico de fricción interna que aparece a 308°K se encuentra siempre bajo las siguientes condiciones: se hace una homogeneización de la muestra, de 15hs. a 520°C, se temple a 0°C, luego se recoce 5 hs. a 100°C para permitir la formación de las zonas GP, y luego se deja envejecer a ambiente un cierto tiempo. Este tiempo de envejecimiento debe ser del orden de horas para obtener un pico desarrollado, por lo que se tomaron tiempos de envejecimiento t_e de hasta 72 hs.

En la figura 1 de esta serie mostramos la fricción interna acompañada de una variación anómala del módulo, medidas durante el primer calentamiento después del tratamiento indicado anteriormente, con un $t_e = 10$ hs.

En la figura 2 hemos tomado los valores máximos de los picos Q_{\max}^{-1} y los escalones de la variación de módulo $\delta(\Delta M/M)$, para cada pico del tipo de la figura 1 y lo graficamos en función del t_e . En realidad en esta figura hemos tomado logaritmo natural de todas las variables, pues de este modo la dependencia es lineal. Es decir, que: $\ln Q_{\max}^{-1} = \text{cte.} \ln t_e$; y lo mismo para el escalón de la variación de módulo. De otro modo la dependencia es del tipo:

$$Q_{\max}^{-1} = \text{cte.} t_e^{0,65} \quad (1)$$

$$\delta(\Delta M/M) = \text{cte.} t_e^{0,65} \quad (2)$$

Ambas propiedades están influenciadas por la velocidad de calentamiento dT/dt ; pero la posición del pico A no cambia con la frecuencia de medida dentro del rango de 1 a 47 Hz.

Todas estas observaciones pueden ser interpretadas suponiendo un mecanismo fluctuacional de fricción interna tal como el propuesto por Postnikov et al (6) para transiciones de fase de primer orden.

De acuerdo con este modelo, la velocidad de la transición de fase está controlada por el tiempo de nucleación de la nueva fase sobre sitios pre-existentes de la matriz, con diferentes energías de nucleación.

Bajo una tensión externa aplicada, la energía de nucleación va a cambiar, y por lo tanto el tamaño crítico también va a cambiar y como resultado va a aparecer una deformación anelástica.

Suponiendo que el período de la tensión aplicada es mucho menor que el tiempo de transición de fase isotérmico, ha sido demostrado por los autores citados que la fricción interna es proporcional a la velocidad de calentamiento e inversamente proporcional a la frecuencia de oscilación.

Es decir que la fricción interna en este caso cumple una ley del tipo:

$$Q^{-1} = \frac{(G \beta a^2)}{k T} \frac{\dot{m}}{f} \quad (3)$$

donde G es el módulo de torsión; a la deformación anelástica en la transición de fase; β es el volumen de activación del embrión de la nueva fase; \dot{m} es el volumen relativo de material transformado a la nueva fase, por unidad de volumen; f es la frecuencia de oscilación de la muestra y kT tienen su significado habitual. A los efectos prácticos de evaluación de esta ley en el máximo de fricción interna se puede considerar válida la aproximación de \dot{m} por la velocidad de calentamiento \dot{T} ; o sea $\dot{m} = \dot{T}$; y en este caso hemos corroborado dicha ley tal como se muestra en la tabla 1 para valores extremos de \dot{T} . También se cumple para velocidades de calentamiento comprendidas entre 100°C y 650°C/h .

En la figura 3 se representa el logaritmo natural del volumen de activación en función del logaritmo del tiempo de envejecimiento a ambiente. El volumen de activación β se determina a partir de los picos de fricción interna de la forma que detallamos a continuación: en primer lugar calculamos el área de los picos de fricción y luego encontramos que β es función solamente de la frecuencia de oscilación f y del área A de los picos.

Para evaluar el área de los picos de fricción tenemos que realizar las siguientes operaciones:

Integramos en función del tiempo de medición t una función compuesta que es $Q^{-1}(t) \cdot T(t)$ en un intervalo $(0, t)$ que representa el tiempo durante el cual se desarrolla el pico de fricción.

O sea que debemos calcular:

$$A = \int_0^t Q^{-1}(t) \cdot T(t) dt \quad (4)$$

Para ello utilizamos la expresión (3) de la fricción interna en este tipo de procesos que reemplazamos en (4) quedando una expresión fácilmente integrable en el tiempo; o sea:

$$A = \frac{G a^2}{k f} \int_0^t \dot{m} dt \quad (5)$$

La integral de \dot{m} entre 0 y t es justamente la cantidad total de volumen que fue transformado a la nueva fase en el tiempo t, que llamaremos M:

$$M = \int_0^t \dot{m} dt \quad (6)$$

Este nuevo parámetro M lo evaluamos aproximadamente en 10^{-2} ; y los demás parámetros $a=1/4$; G tomamos el valor del módulo de rigidez del Al puro: $G= 2,6 \cdot 10^{11}$ dyn/cm².

De este modo calculamos el volumen de activación β partiendo de (5) y (6); queda:

$$\beta = \frac{A f k}{a^2 G M} \quad (7)$$

Hallamos β para distintos picos de fricción interna obtenidos variando el tiempo de envejecimiento a ambiente, y por ello en la figura 3 representamos el comportamiento de β con el tiempo de envejecimiento. Observamos que β crece moderadamente con tiempos de envejecimiento de 10 a 100hs.

El estudio de estos picos se completó con observaciones de microscopía electrónica realizadas en un microscopio Phillips EM 300 a 80kV. Se utilizaron muestras de 3mm de diámetro a las cuales se les hizo el siguiente tratamiento térmico: homogeneización (15hs a 520°C), y templado en agua con hielo, y luego envejecimiento a ambiente durante tiempos de 1h. hasta 60hs.

Es decir que el tratamiento es similar al que recibieron las muestras de fricción interna.

Las muestras fueron pulidas con la técnica del jet en una solución al 10% de ácido perclórico en alcohol etílico, y luego atacadas lentamente en una solución electrolítica de ácido nítrico al 33% de alcohol etílico.

El resultado de las observaciones es que todas las muestras presentan rayas sobre los puntos de difracción de la matriz en la orientación (001), pero dichas rayas son más intensas en las

muestras con mayor tiempo de envejecimiento; siendo notable la diferencia en la intensidad de las rayas.

En la figura 4 de esta serie se muestra un diagrama de difracción para dos tiempos de envejecimiento diferentes.

Conclusiones:

Estos resultados nos permiten explicar el pico A como consecuencia de la disolución de embriones de una nueva fase intermedia formada o nucleada sobre las zonas de Guinier-Preston durante el envejecimiento a ambiente.

El valor del volumen de activación, del orden de 10^3 \AA^3 , está de acuerdo con la magnitud del núcleo crítico de dichos embriones.

b) Pico B

Las características de este nuevo pico se muestran en la figura 5 en la que presentamos la medición en calentamiento de una muestra en solución sólida sobresaturada.

Como se observa en la figura 5 el pico B bajo y ancho, y está acompañado por una gran variación del módulo anelástico.

Se realizaron mediciones únicamente en frecuencias de 10 a 47Hz.

El envejecimiento a ambiente no afecta a estos picos.

Del corrimiento en frecuencia de los picos resulta una energía de activación aparente del orden de 0,5eV, como se ve en la tabla 2.

Se estudió la dependencia con la deformación de medida ϵ_{med} y se encontró lo siguiente: a) aumenta el fondo de fricción, b) el máximo del pico se corre hacia temperaturas menores (unos pocos grados centígrados), c) el máximo de fricción interna aumenta a medida que aumenta la amplitud de oscilación, o sea ϵ_{med} .

Este comportamiento se muestra en la figura 6.

Luego se estudió el efecto de una deformación por torsión previa a la medición, y se encontró que el pico se desarrolla notablemente aumentando su máximo de fricción en 3 veces y el fondo de fricción también aproximadamente.

En la figura 7 se muestra el pico B antes y después de una deformación plástica del 7,5% por torsión bidireccional, con un tratamiento de 1h. a 80°C después de la deformación.

Se hicieron observaciones adicionales para seguir la evolución del pico B durante tratamientos isotérmicos entre 50 y 100°C.

El crecimiento más rápido del pico es a 80°C , mientras que el recocido del pico B ocurre a 100°C , lo cual no es extraño dado que ya a esa temperatura se tiene el desarrollo óptimo de las zonas GP.

Conclusiones:

Para explicar este pico B tomaremos en cuenta observaciones previas (4) acerca de la existencia de "núcleos precursores" de las zonas GP.

Dichos núcleos consisten en pequeños complejos atómicos con vacancias ocupadas por átomos de Cu, y serían realmente el primer estado de la descomposición de fases del Al-4%Cu. Por ello es razonable interpretar al pico B como debido a la interacción de dichos aglomerados de átomos de Cu con las dislocaciones retenidas por templado desde 520°C .

Además la dependencia de los picos B con la deformación de medida y con la deformación plástica, soporta un mecanismo de desanclaje de dislocaciones de los precursores mencionados. Estos núcleos son estables hasta 80°C , donde la velocidad de crecimiento es la máxima, y se disuelven a 100°C para permitir la formación de las zonas GP actuando como efectivos sitios de anclaje.

Figuras de la Serie III.

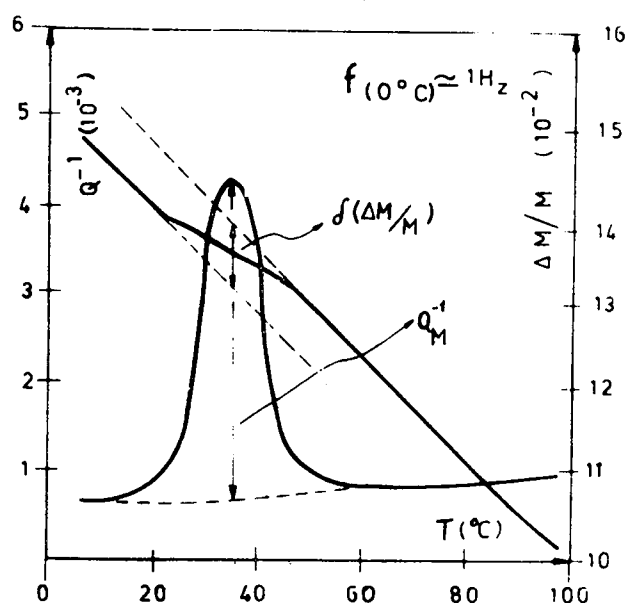


Figura 1: Pico A con su variación de módulo anelástico para una muestra policristalina envejecida 10hs. a ambiente, en calentamiento.

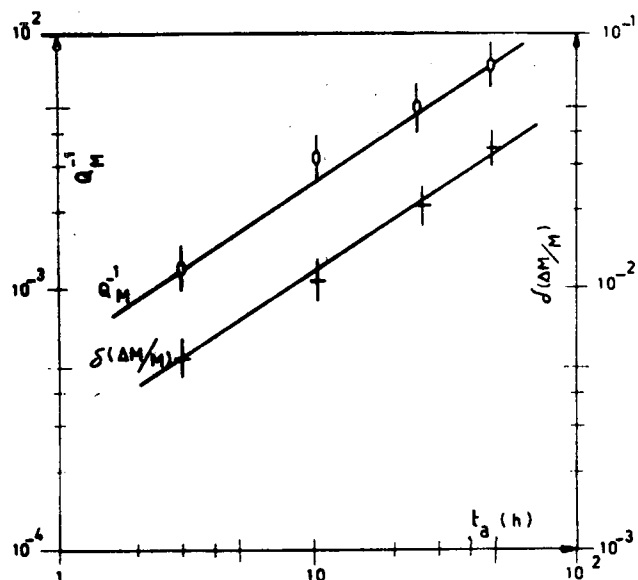


Figura 2: Máximo de fricción interna Q_{\max}^{-1} y escalón de la variación de módulo anelástico $\delta (\Delta M/M)$, en función del tiempo de envejecimiento a ambiente, t_e , para los picos A.

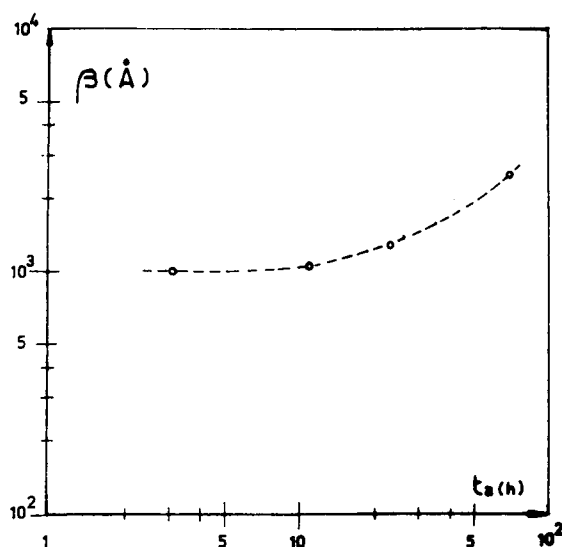
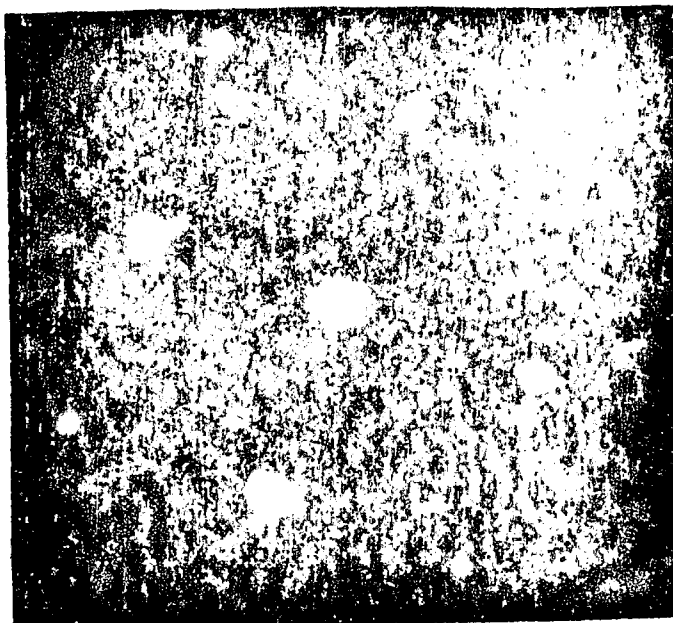


Figura 3: Volumen de activación β de los picos A en función del envejecimiento a ambiente.

a)



b)

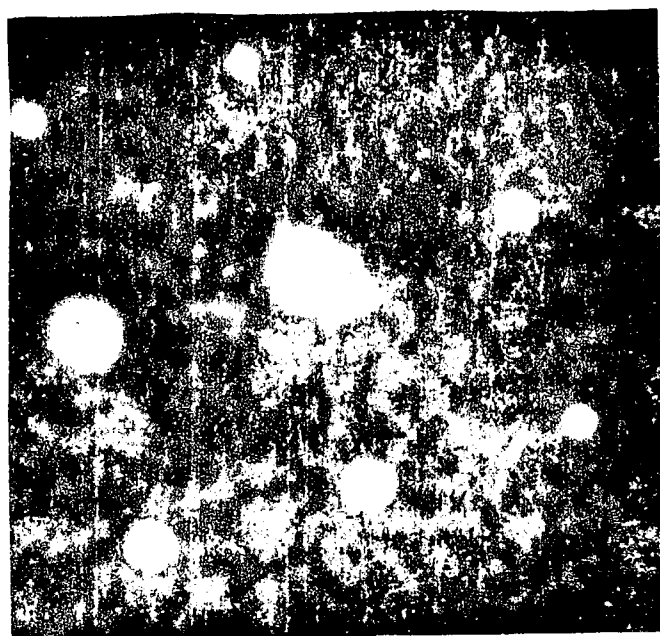


Figura 4: a) Patrón de difracción de muestra en estado GP envejecida 1h a ambiente, en orientación (001) de la matriz.

b) Idem, envejecida 40hs a ambiente.

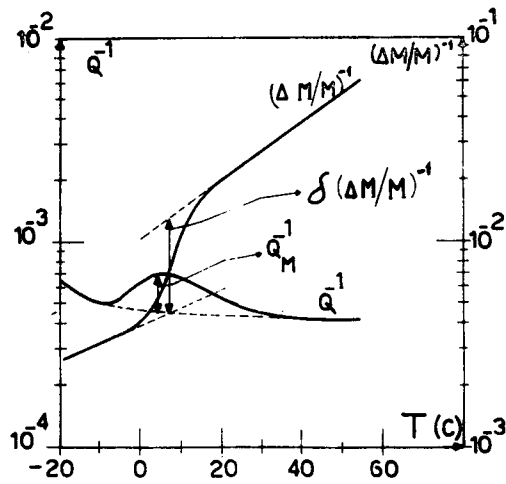


Figura 5: Ejemplo del pico (b) con su variación de módulo en una muestra policristalina en estado sss. Medición en calentamiento.

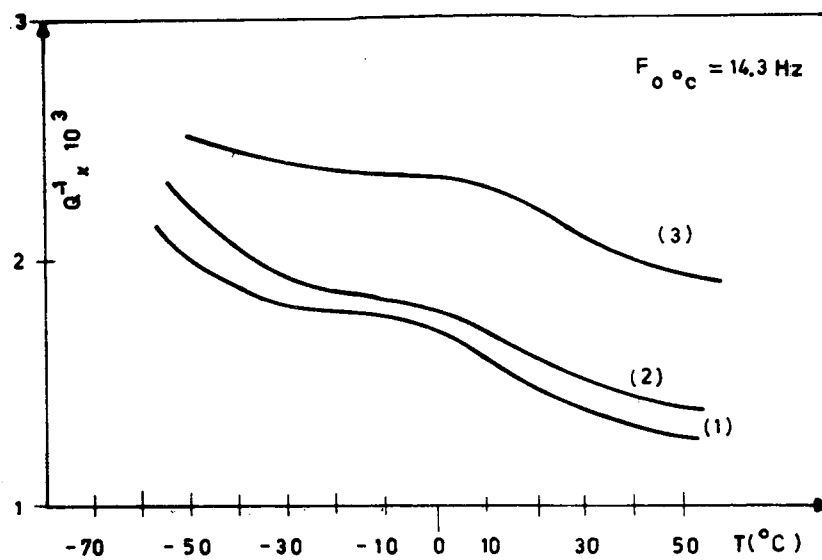


Figura 6: Espectros de fricción en enfriamiento para distintas amplitudes de deformación de medida; a saber: (1) = $8,12 \times 10^{-5}$, (2) = $1,75 \times 10^{-4}$, (3) = $3,12 \times 10^{-4}$.

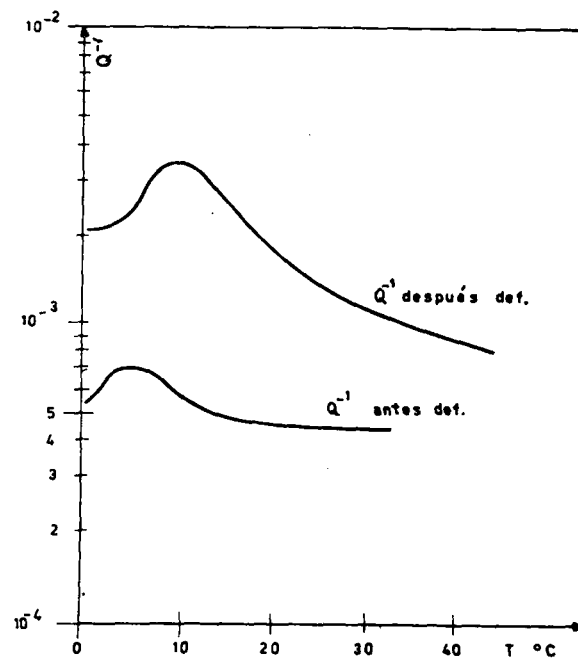


Figura 7: Influencia de la deformación plástica del 7,5% aplicada en torsión bidireccional a temperatura ambiente.

Tabla 1.

Q_m^{-1}	T	w	T/w	T/w
$5,4 \cdot 10^{-3}$	100°/h	1 Hz	0.028	0.028 ± 0.002
$1,2 \cdot 10^{-3}$	650°/h	47,3Hz	0.0047	0.025 ± 0.002

Tabla 2.

T_{pc}	W(Hz)	ϵ medida	$\Delta H = \frac{R \ln \omega_2/\omega_1}{\Delta(1/T)}$	$\Delta H = \frac{5.23}{\Delta(1/T)}$
0°C	14.3	$1.75 \cdot 10^{-4}$	$\left. \begin{array}{l} 12.3 \text{Kcal/mol} \\ 0.53 \text{ eV} \\ 11.5 \text{Kcal/mol} \\ 0.50 \text{ eV} \end{array} \right\}$	$12 \text{Kcal} (0.52 \text{eV})$ mol
4.5°C	20.7	$3.10 \cdot 10^{-4}$		$11.25 \text{Kc} (0.49 \text{ev})$ m
16°C	47.3	$1.12 \cdot 10^{-4}$		$11.9 \text{Kc} (0.52 \text{eV})$ m

Serie IV

Picos de Borde de Grano en Al4Cu

Introducción: Entre los numerosos trabajos realizados sobre los picos de borde de grano en metales puros, podemos citar los del Al y Cu siguientes:

Al puro	T _p (°C)	H(eV)	τ ₀ (s)	Autores
2N	280	1,48	10 ⁻¹⁴	Ke (1947)
99,98	315	1,50	10 ⁻¹⁴	Cordea, Spretnak(1966)
3N	295	1,65	10 ⁻¹⁵	Williams, Leak(1967)
Cu puro				
3N	235	1,63	10 ⁻¹⁷	Peters et al (1964)
3N	215	1,37	10 ^{-14.5}	Cordea, Spretnak(1965)
3N	250	1,56	10 ⁻¹⁶	Williams, Leak(1967)

El proceso posee una distribución de tiempos de relajación con $\beta=3,47$ en el Al y $\beta=5,85$ en el Cu.

Las diferencias observadas en los valores de la temperatura del pico T_p y del tiempo τ₀ de relajación del proceso no dependen de la pureza del material, sino del tamaño de los granos pues en el caso de T_p se ha observado un corrimiento de 50°C para diámetros de grano \underline{d} entre 0,02 y 0,070m, y en el caso de τ₀ se explica por el modelo de Zener.(11)

El modelo de deslizamiento viscoso de Zener propone un mecanismo de deslizamiento viscoso entre los bordes de grano que se produce para relajar las tensiones de corte del contorno, llevandolas a los extremos.

En base a este modelo, Zener obtiene una ecuación para la intensidad de relajamiento $\Delta_G = G_u - G_r / G_r = 0,64$; y que ΔG y la altura del pico son independientes de d , mientras que aparece una ley de proporcionalidad entre τ₀ y d . El trabajo de Ké está de completo acuerdo con el modelo citado, y es de citar que la energía del proceso es muy similar a la de autodifusión del Al, dando más peso a la teoría.

En cuanto a aleaciones diluidas se tienen pocos trabajos según los cuales el pico de borde de grano aparece únicamente en aleaciones del tipo sustitucionales. Además se observan dos picos que se atribuyen a los siguientes mecanismos: el mismo

que aparece en el metal solvente cuando está puro, por lo que se le llama PM; y el propio de la aleación en solución sólida que se llama SS. Este último aparece más desarrollado que el primero, y en algunos casos llega a suprimirlo.

A pesar de que el pico SS disminuye al PM, aún así el orden de magnitud de Q^{-1} máx es superior al de los valores habituales para el sólido lineal standard, que es una característica de los picos de borde de grano. Con los resultados de las aleaciones diluídas se introdujo una discusión acerca de la energía de los procesos PM y SS. Según Leak (1962) la energía de activación del PM sería del orden de la energía de difusión del borde de grano, o sea 0,5 a 0,6 veces la energía de autodifusión, en contradicción con los resultados de Ké en Al puro y respecto de la energía del SS sería del orden de la energía de difusión volumétrica del solvente o del soluto.

En cuanto al efecto que causan los precipitados en los picos de borde de grano se puede decir que en general bloquean o impiden el deslizamiento de los mismos; por ejemplo Ké demostró que en Al comercial el pico PM se ve disminuído, y que en Fe 0,07% Cu desaparece.

Este comportamiento se entiende en base al modelo de deslizamiento viscosos porque la formación de precipitados sobre los bordes de grano aumenta su viscosidad. O sea que modifica el deslizamiento promedio \bar{l} que ahora depende del número de partículas por unidad de área de contorno n , según $\bar{l}=1/\sqrt{n}$. Entonces, como $\bar{l} \ll d$ debido a los precipitados, la intensidad del relajamiento se reduce considerablemente, y en relación al número de precipitados. Citamos también el trabajo de Quarder, quien midió Q^{-1} (12) en Al puro y en Al 2 y 2,95%p Cu, buscando los picos de borde de grano. En Al puro obtiene el pico PM a 280°C con $\Delta H=32.4$ Kc/m, en acuerdo con otros investigadores (7),(8),(9),(10). En Al2Cu y Al 2,95 Cu observa el pico PM con una $\Delta H=(32\pm 1)$ Kc/m en muestras homogeneizadas y templadas, pero en muestras enfriadas lentamente en el horno lo obtiene solamente en la primera. En ambas aleaciones obtiene otro pico unos pocos grados por debajo de la temperatura de solubilidad y lo atribuye a la disolución

de precipitados a altas temperaturas.

Variaciones en la frecuencia de medición no le alteran la posición del pico, aunque sí la altura que decrece cuando f aumenta.

No es extraño que no obtenga el pico de Zener ya que la altura del mismo en estas aleaciones sería 3,5 y 5×10^{-3} respectivamente según los valores obtenidos por B. N. y el fondo con que mide Quarder es superior a estos valores.

Berry Nowick (1) encuentran un pico en 370°C en Al-4% Cu que desaparece con un recocido a 570°C de 1,5h pero lo atribuyen a un cambio del fondo.

Sin embargo, consideramos que este argumento no es suficiente para descartar la posibilidad de la existencia de un pico característico de la precipitación θ , ya que sería inexplicable un cambio brusco del fondo de fricción interna a altas temperaturas; debido a que las teorías acerca del fondo a altas temperaturas no ofrecen aplicación de este tipo.

Dado el estado actual de este tema que recién comienza a desarrollarse, nos propusimos investigar el comportamiento anelástico en el rango de las temperaturas elevadas, aproximadamente entre 250°C y los 450°C , para estas aleaciones.

Encontramos el problema de que ese rango de temperaturas se superponen dos efectos: la precipitación θ y los picos de borde de grano.

Siendo insalvable la simultaneidad de los efectos, tratamos de buscar las condiciones más favorables para analizarlos lo más separadamente posible y de establecer si están correlacionados.

Existen antecedentes en la literatura de interacción de picos de borde de grano con precipitados que no detallaremos porque están explicados en el libro de Berry y Nowick (1).

Resultados:

El estudio de los picos de borde de grano en Al₄Cu lo encaramos en dos partes que comprenden el análisis de los mismos y el efecto de los precipitados.

1) Obtención de los picos de borde de grano a partir de la solución sólida y de las zonas de Guinier Preston.

a) En el primer calentamiento para la obtención de los picos de borde de grano a partir de GP se obtiene un espectro de fricción que presenta el conocido pico de Zener a 176°C, disminuido por el estado inicial del que se parte; y 4 picos de fricción sumados a un fondo exponencial creciente en 1/T (K). Hasta los 240°C aproximadamente, el fondo es lineal en 1/T (K) como ocurre normalmente, pero a partir de 240°C se observa un notable cambio en el fondo y se lo interpreta como característico de la formación de θ' en base a las conclusiones de otros autores (1) y (2). En el estudio de los picos de borde de grano es inevitable la formación de θ' pues al pasar a 1,5°C/min. en el calentamiento ya se permanece el tiempo suficiente para que comience la precipitación, considerando el diagrama PPT de ref.(2) basta 1 min. a 240°C para que se forme θ' .

Según la teoría de Schoeck sobre precipitación en fricción interna, es de esperar un aumento del fondo y un pico de relajación en la pérdida de coherencia de las interfases de precipitados y en el caso de formarse precipitados incoherentes o semi-coherentes. En consecuencia, es razonable interpretar este aumento notable del fondo como característico de θ' y de su pérdida de coherencia al transformar en θ .

Los picos de relajación que se obtuvieron son los siguientes:

P1 a 289°C, con $\Delta H = 43,5 \text{ Kc/m} = 1,89 \text{ eV}$

P2 a 330°C, con $\Delta H = 37,5 \text{ Kc/m} = 1,62 \text{ eV}$

P3 a 368°C, con $\Delta H = 65 \text{ Kc/m} = 2,83 \text{ eV}$

P4 a 415°C, con $\Delta H = 47,5 \text{ Kc/m} = 2,06 \text{ eV}$

El pico P1 está apenas definible debido al P2, pero se encuentra

en un rango de temperaturas en el que comienza la precipitación θ de modo que puede ser el pico de relajación de θ que se predice en base a la teoría de Schoeck. Dado que recién comienza a desarrollarse θ , el pico es pequeño en altura, pero es de esperar que se desarrolle al obtenerse los precipitados θ de equilibrio, al final del tratamiento de 64hs. a 430°C. Veremos esto en la parte (2.a).

El pico P2 tiene las características en posición, altura y energía del PM del Al puro, salvo una pequeña disminución en altura que es de esperar al tratarse de una aleación.

El pico P3 coincide con el observado por BN pero como no desaparece por la formación de θ pensamos que está originado por la interacción de los precipitados θ con los bordes de grano.

El P4 es el pico debido a la solución sólida de Al y Cu de la matriz que no transformó a θ , que es la mayor parte, y que además es el pico que se ve afectado por la formación completa de θ . Se verá en la parte (2-a) que disminuye su altura, y se corre en temperatura.

b) A partir de SS sobresaturada envejecida a ambiente.

El espectro de fricción es análogo al de la parte (a), salvo que presenta un nuevo pico a 185°C, de $\Delta H = 27,5 \text{ Kcal/m} (1,19 \text{ eV})$ y $\tau = 4 \cdot 10^{-2}$ seg. Encontramos en (3) que existe un pico característico de θ' entre 120 y 150°C para el rango de 1Hz, sumado a un aumento notable del fondo. En la frecuencia que estamos ahora sería posible observar este pico de θ' entre 168 y 206°C por ser térmicamente activado.

Sin embargo se han hecho observaciones en el microscopio electrónico de muestras sometidas al mismo tratamiento térmico hasta la temperatura del pico (185°C), y no se encontraron precipitados θ' . Por lo tanto, no hemos podido determinar la causa de este pico a 185°C.

El pico de Zener se observa normalmente, con el correspondiente corrimiento en frecuencia.

En cuanto a los demás picos, se observan sólo 3, debido a que se mide hasta 430°C, y si las energías calculadas en (a) fueran las mismas que se obtienen por el corrimiento por frecuencia, de procesos activados térmicamente debería correrse a 494°C.

Los picos que obtenemos son:

P1 a 356°C, con $H=42\text{Kc/m}$ (1,8eV)

P2 a 413°C, con $H=37,5\text{Kc/m}$ (1,62eV)

P3 a 420°C, con $H=65\text{Kc/m}$ (2,83eV)

Podemos correlacionar los picos P1, P2 y P3 con los de la parte (a) teniendo en cuenta que los procesos que los originan son térmicamente activados.

En el rango de temperaturas de los picos de borde de grano, aprox. a partir de 255°C, se observa el mismo tipo de fondo creciente que atribuíamos en (a) a la formación de precipitados de interfase incoherente.

2) Influencia de precipitados en los picos de borde de grano: Estudiamos la formación de θ porque es el precipitado de equilibrio, y para ello realizamos dos experiencias: (esquema 3)

a) Obtención de θ a partir de GP en el péndulo de 1Hz, en tres etapas sucesivas de 1h, 5h y 18hs a 430°C. Medimos en calentamiento y enfriamiento entre los recocidos, pero no obtenemos resultados relevantes. Por lo tanto vamos a destacar el último enfriamiento después de completar el recocido de 24hs a 430°C considerado como el óptimo para desarrollar a θ según ref.2.

Los picos son los siguientes:

P1 a 280°C, con $\Delta H=32,7\text{Kc/m}$ (1.42eV)

P2 a 326°C, con $\Delta H=37,3\text{Kc/m}$ (1,62eV)

P3 a 360°C, con $\Delta H=65\text{Kc/m}$ (2,83eV)

P4 a 398°C, con $\Delta H=52\text{Kc/m}$ (2,23eV)

El P1 se observa más desarrollado que en (1-a) como es de esperar por la formación completa de θ . El P2 se ve un poco disminuído, por la presencia de θ .

El P3 aparece igual aproximadamente, y el P4 se encuentra disminuído y corrido en temperatura tal como se observa en otras aleaciones, y que se trata de explicar por la presencia de θ en base al modelo de deslizamiento viscoso porque al formarse precipitados es $l \ll d$ y afecta al deslizamiento entre bordes de grano. Es de considerar también la menor proporción de SS que se llevan los precipitados.

b) Obtención de θ a partir de SS sobresaturada envejecida a ambiente: en el péndulo de 45Hz, en igual tratamiento que (a), según esquema 3(b).

Se obtienen los picos P1, P2 y P3, análogamente con los de la parte anterior, y con las mismas características aproximadamente teniendo en cuenta que se trata con procesos térmicamente activados.

En las figuras que siguen a continuación se presentan los resultados experimentales ya elaborados, o sea que en vez de mostrar los gráficos de fricción interna versus temperatura Q^{-1} vs $T(^{\circ}C)$, hemos considerado más interesante mostrar los del logaritmo natural de Q^{-1} versus la inversa de la temperatura $T^{-1} (^{\circ}K^{-1})$.

De este modo podemos desarrollar el análisis de los fondos de fricción correspondientes a las distintas zonas de temperaturas. Es decir, partiendo de la base de que los fondos crecientes con la temperatura cumplen una ley del tipo:

$$Q^{-1} = \text{cte. exp} (- \Delta H/RT)$$

donde : ΔH es una energía de activación varía entre 0,4 y 1eV, según los materiales, y Q^{-1} no depende de la amplitud de medida.

Suponiendo esta dependencia del fondo de fricción con la temperatura es evidente la conveniencia de representar las curvas de $\ln Q^{-1}$ vs $T^{-1} (^{\circ}K^{-1})$ porque de esta forma el fondo es una recta relativamente sencilla de trazar.

En todos los casos observamos que hay dos tipos de fondos, uno de menor energía que parte desde temperatura ambiente, y otro que se presenta a mayores temperaturas (aproximadamente a los $300^{\circ}C$).

Dentro de los posibles mecanismos que se atribuyen a los fondos encontramos adecuados los siguientes:

- . para el 1° un proceso de relajamiento de dislocaciones controlado por autodifusión, aplicado por Schoeck, Bisogni y Shyne al Aluminio;
- . para el 2° un proceso de disolución de precipitados que implica una mayor movilidad de las dislocaciones.

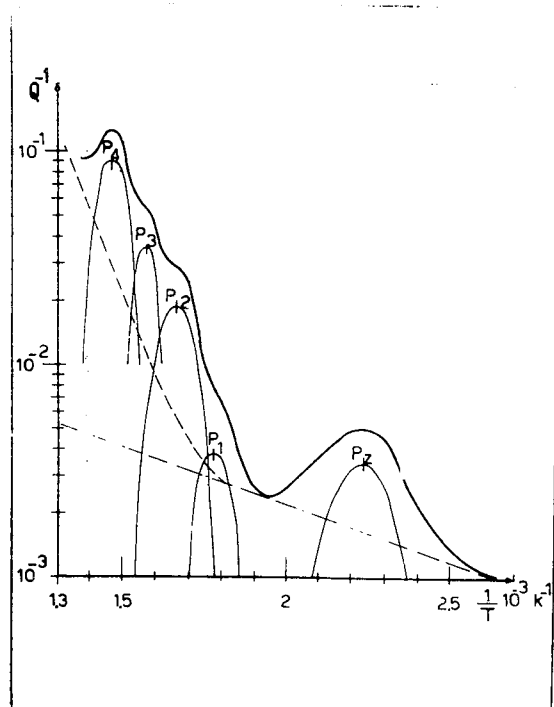


Fig.1(a): Obtención de los picos de borde de grano a partir de las zonas GP $f_0 = 1$ Hz.

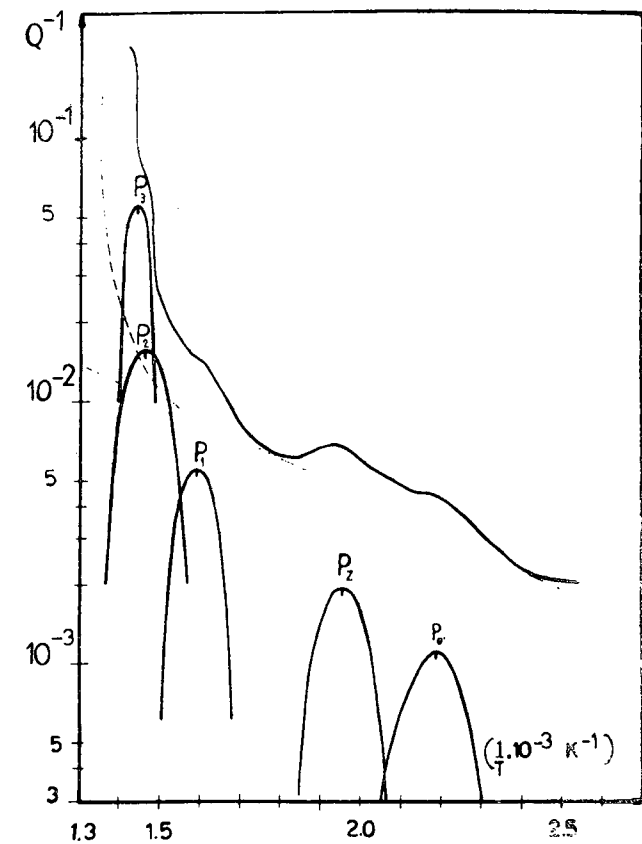


Fig.1(b): Obtención de los picos de borde de grano a partir de la SS, envejecida 7ds. a ambiente. $f_0 = 45.7$ Hz.

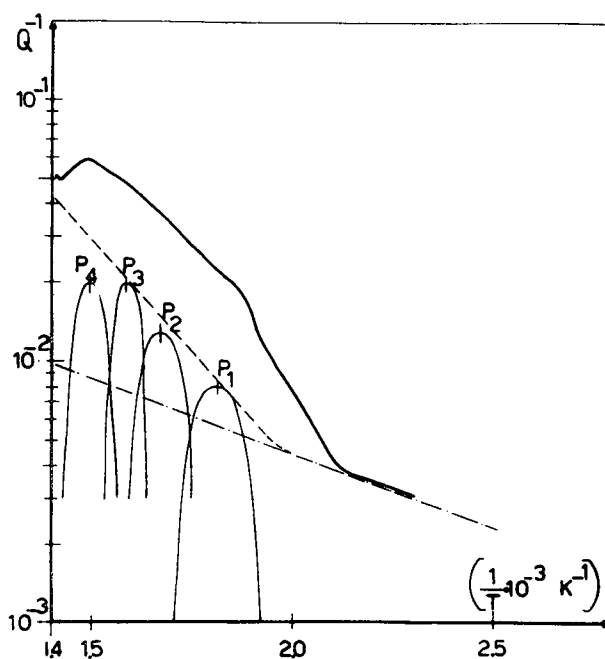


Fig.2 (a): Influencia de los precipitados en los picos de borde de grano.

Conclusiones

Hemos encontrado un pico característico de los precipitados θ que no se había medido anteriormente a pesar de que es posible predecirlo en este caso aplicando la teoría de Schoeck (5), con el siguiente análisis:

Basándonos en las observaciones de microscopía electrónica previas (2) (3) sabemos que θ' es un precipitado semi-coherente mientras que θ es incoherente. Entonces la transformación $\theta' \rightarrow \theta$ significa cierta pérdida de coherencia que justifica un pico de fricción.

Es lo que ocurre a 280°C donde obtenemos el pico P1 ya que al calentar lentamente estamos formando θ' alrededor de 240°C y luego transformándolo en θ .

El efecto es muy pequeño en el 1° calentamiento 1(a) y (b) porque la cantidad de θ' que se forma es pequeña.

En cambio cuando los precipitados θ están completamente desarrollados, como en los enfriamientos 2-(a) y (b), este pico es mayor y está causado por la incoherencia de las interfases matriz-precipitado.

Respecto de los resultados de Quarder (12) es sólo una coincidencia que el único pico que observa en este rango de temperaturas sea uno a 280°C con una energía de activación igual a la del pico PM del Al puro.

Interpretamos que son compatibles con los nuestros porque Quarder realiza las mediciones mediante un calentamiento "rápido"-que lamentablemente no especifica-que no le permite la formación de precipitados.

En nuestra aleación Al4Cu pensamos que el pico P2 es el correspondiente al PM del Al puro ya que tanto su energía como su T_p , están dentro de los valores hallados por diferentes autores, como mencionamos en la introducción.

Además siendo el P2 el más pequeño de los picos de borde de grano, aún así conserva una altura de casi 0,02 muy adecuada a los valores habituales de estos picos, mientras que el P1 tiene una altura de un orden de magnitud menor. El pico P4

lo atribuímos al de solución sólida SS de aleaciones sustitucionales diluídas como ya vimos. Pero queremos destacar que no es comparable al pico II de Quarder que se debe a disolución de precipitados θ a temperaturas cercanas a la de solubilidad de la aleación Ts. Dicha temperatura es de 430°C y 462°C para el Al₂ y 2,95%p Cu, mientras que para el Al₄Cu sería del orden de 494°C. Luego el pico debería darse a aprox. 474°C en nuestra aleación. De modo que el pico SS no había sido observado con anterioridad en aleaciones de este tipo, aunque la experiencia en otras aleaciones similares permite suponer su existencia. Las energías de los picos PM y SS que obtuvimos son 1,62eV y 2,06eV respectivamente. La relación de las mismas con la difusión está en plena discusión, de modo que no se puede generalizar. Sin embargo trataremos de resumir los resultados en lo siguiente: si se tiene un material de gran pureza se observa solo PM con una energía del orden de 0,5 a 0,6 de Qsd (autodifusión del solvente). Si se tienen impurezas, o aleaciones muy diluídas se observan los dos picos con energías levemente modificadas por alguna razón desconocida. Pero al aumentar la concentración del soluto se consigue suprimir el PM quedando un pico SS de energía de activación similar o algo superior a la de autodifusión del solvente. Luego, tomando en cuenta los valores de energía de los picos cuando son obtenidos separadamente, quedaría una conclusión sostenida por Leak (16) que no está de acuerdo con los resultados de Ké y demás autores en Al puro; pero que explica los de SS de Pearson y Rotherman (13) en aleaciones de Cu y Ag con solutos de valencias grandes y Weining y Machlin (14) en Cu con impurezas de Si y Ni, y Barrand (15) en Fe-Cr. En nuestra aleación tenemos valores iguales para la difusión del Cu en Al y la autodifusión del Al, que es 1,40eV. (ésta fue medida por Peterson Rothman (13) con gran precisión (1,40 \pm 0.01) eV.)

Entonces, según la teoría de Leak (16), el PM debería tener una energía de 0,84eV aprox. y el SS una de 1,40eV. Y por lo tanto nuestros resultados son diferentes, obteniendo valores superiores. Tratamos de explicar estos desacuerdos de la siguientes manera:

a) Es posible que los altos valores de la energía de activación en el Al se deban a una propiedad intrínseca del mismo relacionada

con su gran energía de falla de apilamiento, según opinan Roberts y Barrand (17).

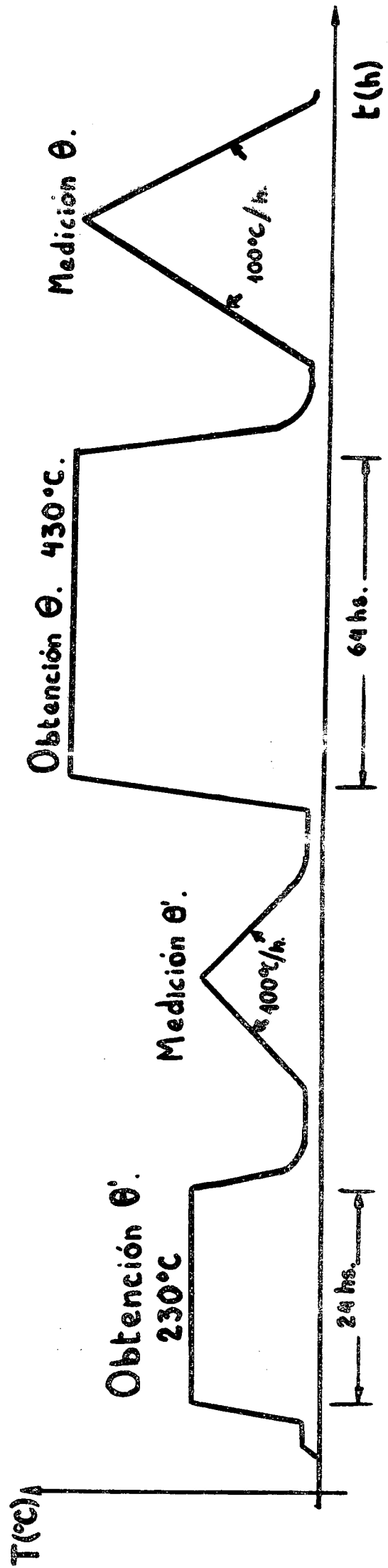
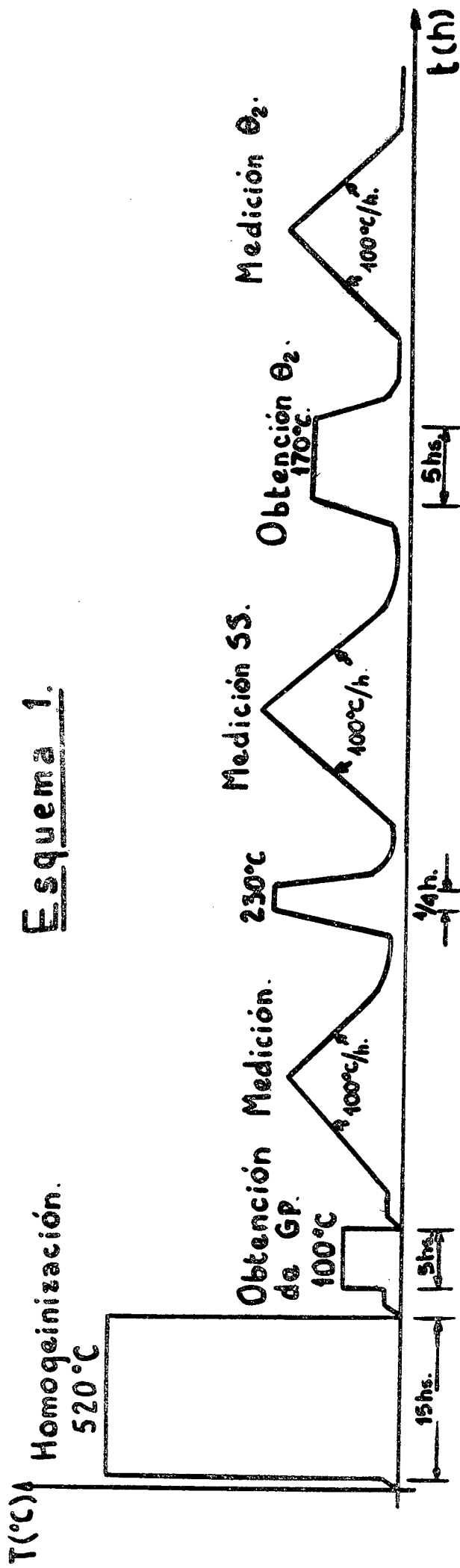
b) Supongamos que los autores que midieron el Al puro tuvieron el inconveniente de que la mayoría de los solutos son escasamente solubles, y por lo tanto cualquier pequeña impureza les afecta al pico PM, y en consecuencia obtienen picos SS. De este modo se explicarían los resultados de Ké y demás autores (7)(8)(9)(10) y la teoría de Leak. Pero serían inaceptables los resultados de Quarder y los nuestros

c) Por último proponemos una explicación del pico PM en base al mecanismo de deslizamiento de granos de Zener. La energía del proceso PM sería la de autodifusión del Al puro por un comportamiento anómalo del mismo. En el sentido de que la energía de deslizamiento de los granos es superior a lo normal en otros materiales, y que el pico SS está originado por el deslizamiento de granos pero que ahora cuesta más energía porque debe arrastrar a los átomos solutos distribuidos preferencialmente sobre los contornos.

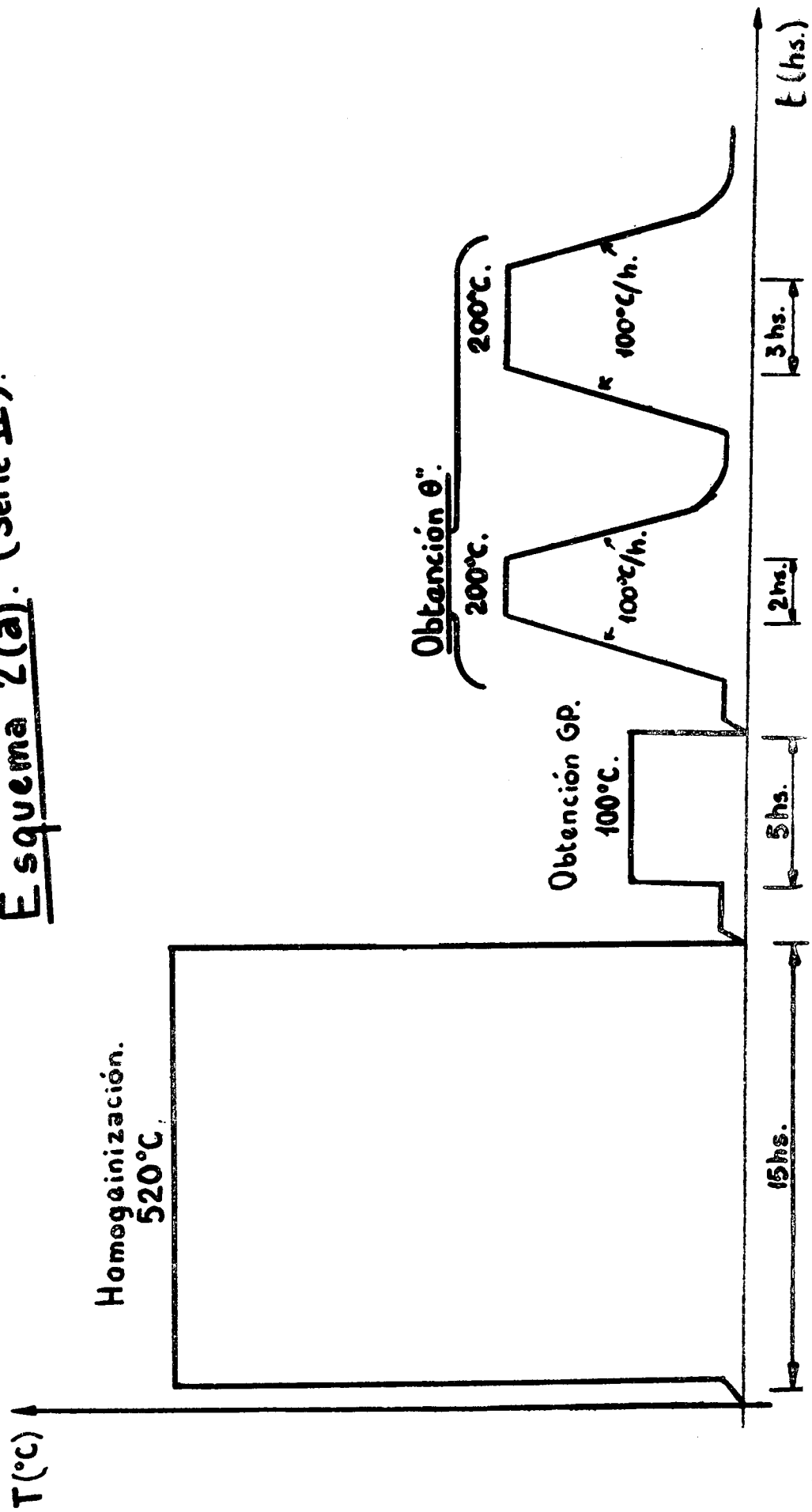
Incluso podría pensarse que la concentración de soluto sobre los contornos es tan pronunciada que el movimiento de ellos está gobernado por la energía de autodifusión del Cu que es casualmente $2,04\text{eV}$ como la energía de nuestro pico.

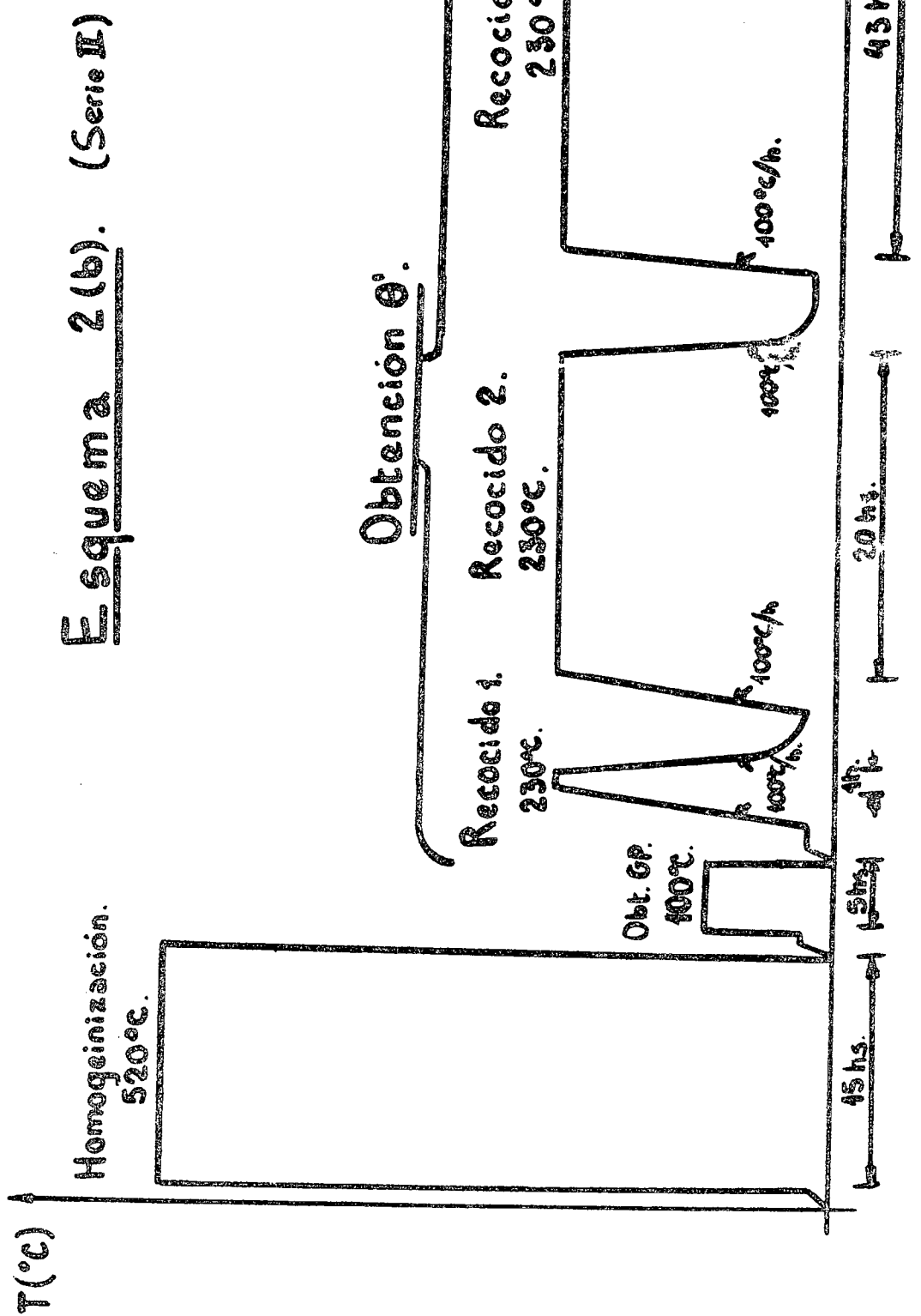
Finalmente el pico P3 nuestro es el similar al pico considerado "falso" por Berry y No wick. Lo atribuimos al deslizamiento de granos conteniendo precipitados. La energía de activación de P3 sería superior a la de los demás picos de borde de grano porque deben arrastrar a los precipitados.

Esquema 1.



Esquema 2(a). (Serie II).

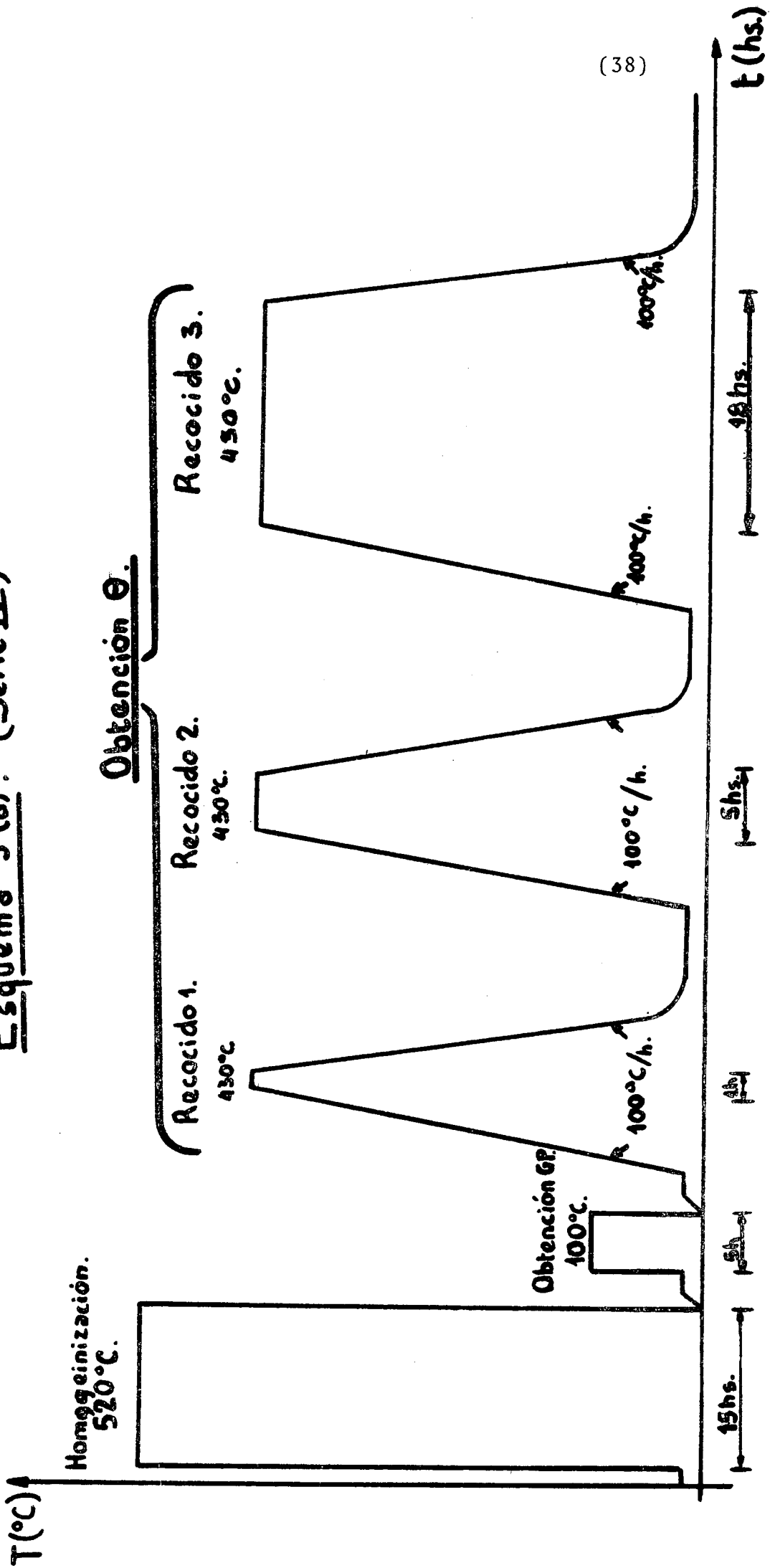




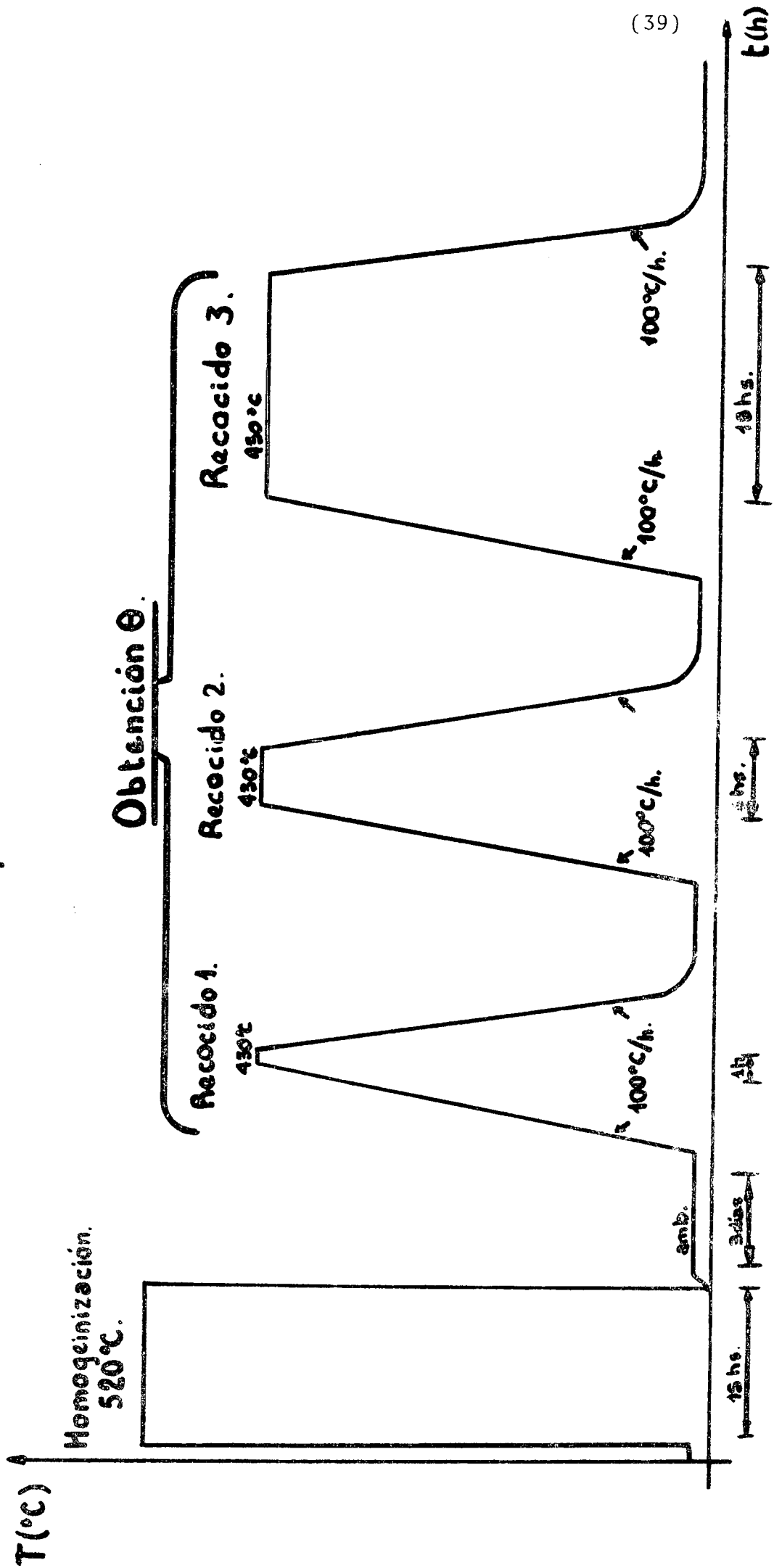
Esquema 2 (b). (Serie II)

Obtención θ'

Esquema 3(a). (Serie IV)



Esquema 3(b). (Serie IV)



Conclusiones Finales:

Hemos presentado los nuevos efectos anelásticos en el rango de temperaturas cercanas a ambiente: el Pico A y el Pico B.

El primero fue analizado en términos de un mecanismo fluctuacional de fricción interna y estaría causada por la disolución de una fase intermedia nucleada sobre las zonas GP pre-existentes.

Notamos en el Pico A está acompañado de un escalón en la variación de módulo que no se presenta normalmente y que debería analizarse más en profundidad.

La fuente de disipación de energía para el Pico B estaría relacionada con la presencia de "núcleos precursores" y con su efecto sobre el movimiento de las dislocaciones.

Consideramos que estos nuevos picos de fricción acompañados de sus variaciones de módulo anelástico contribuyen a la compresión de la llamada "inestabilidad" de la aleación a temperatura ambiente.

Los resultados de las serie I y II no los hemos analizado exhaustivamente, pero consideramos que las mediciones durante los recocidos aportan un nuevo enfoque al estudio de la precipitación. Pensamos presentar en otro trabajo la elaboración en detalle de estas series. Finalmente, queremos destacar nuestra contribución al tema de la precipitación θ en Al-Cu. La constituye la serie IV donde mostramos la existencia de nuevos picos de fricción que discutimos en base a picos de borde de grano y de precipitados θ .

Referencias

- 1- Berry-Nowick "Anelastic Relaxation in Crystalline Solids"
ch. 16.3, pag. 484
Berry -Nowick NACA Tech Note 4225.
- 2- Hanauer, Merlin, Perez, Gobin, Castre, Wintenberger, Mém.
Scient. Rev. Mét. LXIX, N°9 (1972), 653.
- 3- Fouquet, Merlin, Fantozzi, Gobin, Dullivard- Castre, Winterberger
Mém, Scient.Rev.Mét., LXX, N°9 (1973), 683.
- 4- Fouquet, Kohen, Merlin, Gobin, Winterberger, Mém-Scient.
Rev.Mét., LXXI, N°11 (1974), 735.
- 5- Schoeck, Phys.Stát.Sol. 32, (1969), 651
- 6- Postnikov, Nuovo Cimento, vol. 33B, N°1, 324 (1976)
- 7- Ké, Phys. Rev. 71 (1947) 533
- 8- Ké, Phys. Rev. 72 (1974) 41
- 9- Williams Leak, Act.Met. 15 (1967), 1111
- 10- Cordea, Spretnak, Trans.Met.Soc. AIME 236, (1966) 1685.
- 11- Zener, Phys.Rev. 60 (1941), 906
- 12- Quarder, Journ. of Appl. Phys. (1962), 1922
- 13- Pearson y Rotherman - Trans. AIME 206, (1956), 881, 894
- 14- Weining y Machlin, Trans. AIME 209, (1957.a), 32
- 15- Barrand, Act.Met. 14 (1966), 1247
- 16- Leak Progr.Appl.Mater. 4, (1962), 1
- 17- Roberts y Barrand Trans.Met.Soc. AIME 242 (1968.b), 2299.