

# ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN 7012 EN LOS PRIMEROS ESTADIOS DEL ENVEJECIMIENTO ARTIFICIAL

Rafael Ferragut<sup>‡</sup>, Alberto Somoza<sup>‡</sup> y Alfredo Tolley<sup>†</sup>  
*e-mail: asomoza@exa.unicen.edu.ar*

<sup>‡</sup> IFIMAT, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires y  
Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires,  
Pinto 399, (7000) Tandil, Argentina

<sup>†</sup> División Metales, Centro Atómico Bariloche.  
Comisión Nacional de Energía Atómica.  
Avda. Bustillo Km. 9600, (8400) San Carlos de Bariloche, Argentina.

Se presentan resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (de alta resolución HRTEM y resolución convencional TEM) y espectrometría temporal de aniquilación de positrones, de la evolución microestructural de la aleación comercial 7012 (Al-Zn-Mg-Cu), durante los primeros estadios del envejecimiento artificial isotérmico, donde la microestructura está caracterizada por la formación de zonas de Guinier Preston (GP) y de precipitados semicoherentes  $\eta'$ , cuyos tamaños típicos oscilan entre 1 nm y 10 nm. Para los distintos tratamientos térmicos efectuados a la aleación, se correlacionan los resultados obtenidos con la técnica positrónica con los provenientes de las observaciones microscópicas, mediante las cuales se obtiene información sobre los tamaños y morfologías de las zonas de GP y los precipitados  $\eta'$ .

Results of transmission electron microscopy (high resolution HRTEM and conventional resolution TEM) and positron lifetime spectroscopy on the microstructural evolution for the early stage of the artificial aging heat treatment of 7012 (Al-Zn-Mg-Cu) commercial alloy are presented. At this stage, the microstructure is characterized by the formation of both Guinier Preston (GP) zones and  $\eta'$  semicoherent precipitates, with typical sizes between 1 nm and 10 nm. For the different thermal treatments, the experimental results obtained by means of positron lifetime technique and by microscopical observations are correlated. Besides, from TEM and HRTEM techniques information about sizes and morphologies of GP zones and  $\eta'$  precipitates was obtained.

## I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones termoenviejecibles del sistema Al-Zn-Mg tienen gran aplicación tecnológica debido a que poseen una buena respuesta al termoendurecimiento, su baja densidad y alta resistencia, hace que estos materiales sean atractivos para la industria, en especial la del transporte.

A partir de diversos estudios realizados en este sistema de aleaciones [1], se encuentra que partiendo de la solución sólida sobresaturada  $\alpha$ , la secuencia de precipitación para una aleación con la composición de Zn y Mg como la que tiene la 7012, es:  $\alpha \rightarrow$  Zonas de GP  $\rightarrow$  precipitados  $\eta'$   $\rightarrow$  precipitados  $\eta$  ( $MgZn_2$ ). Las zonas de GP son coherentes con la red cristalina del aluminio, la fase intermedia de precipitación  $\eta'$  es semicoherente, y tiene una estructura hexagonal al igual que la fase final de precipitación  $\eta$ , que es incoherente con la red. En estudios realizados mediante TEM ([2] y refs. allí citadas) y calorimetría diferencial DSC [3], se propone un paso intermedio en la secuencia de precipitación a partir de las zonas de GP, sugiriendo que éstas se vuelven ordenadas (con estructura hexagonal).

La espectroscopía de aniquilación de positrones (PAS) es utilizada desde hace aproximadamente dos décadas para estudiar fenómenos de descomposición en aleaciones termoenviejecibles; en particular, existen algunos trabajos en el sistema Al-Zn-Mg donde se ha

utilizado la técnica de tiempo de vida, tanto en aleaciones preparadas [4, 5] como en comerciales [6, 7, 8].

Las técnicas TEM, HRTEM y PAS de tiempo de vida muestran aspectos complementarios, las primeras permiten obtener evidencias directas, en especial HRTEM, de los cambios microestructurales ocurridos en la aleación, y la última permite caracterizar indirectamente algunos procesos físicos responsables de tales cambios. Con la técnica de tiempo de vida ha podido estudiarse la formación y reformación (luego de la disolución) de zonas de GP, y pudieron ser obtenidas energías de activación características del proceso de migración de soluto en las aleaciones [8, 9].

Recientemente, se encontró en la aleación 7012 una caída en el tiempo de vida de los positrones en los primeros minutos del envejecimiento artificial [8], y que este efecto se correlaciona con una disminución en la dureza del material; dicho ablandamiento ya era conocido en aleaciones base Al [1, 10].

En este trabajo, teniendo como base lo observado con la técnica positrónica, se analiza mediante microscopía electrónica TEM y HRTEM, la evolución microestructural de la aleación 7012 en los primeros estadios del envejecimiento artificial, y se obtuvieron las modificaciones dimensionales y morfológicas de las zonas de GP y los precipitados  $\eta'$ , en función de los tratamientos térmicos realizados. A pesar que existen varios estudios en aleaciones termoenviejecibles con la

técnica de HRTEM [3, 11, 12], no se han encontrado antecedentes en la literatura en aleaciones comerciales del sistema Al-Zn-Mg, hecho que motiva a este primer estudio.

## II. EXPERIMENTAL

La aleación 7012 estudiada en este trabajo, comercialmente conocida como *Zergal 4*, tiene la siguiente composición en peso (%wt): Al, Zn 6.0%, Mg 2.0%, Cu 1.0%, también contiene otros elementos minoritarios como: Zr 0.12%, Mn 0.10%, Ti 0.06%, Fe <0.25%, Si <0.15% y Cr <0.04% [13].

Para la técnica de tiempo de vida se utilizaron muestras en forma de disco de 1.5 mm de espesor y 10 mm de diámetro, cuya superficie fue pulida con pasta diamantada de hasta 3  $\mu\text{m}$ . Las láminas delgadas para microscopía electrónica fueron preparadas a partir de discos de 0.6 mm de espesor, adelgazados a 0.2 mm con lija al agua de grano 1000; luego se obtuvieron, mediante cortes por electroerosión, discos de 3 mm de diámetro; y por último, se realizó un adelgazado electrolítico con un equipo Tenupol 2 de la firma Struers, a una tensión 10 V, utilizando una solución de 30% de ácido nítrico y 70% de metanol en volumen a una temperatura de  $-35^\circ\text{C}$ .

Los tratamientos térmicos realizados para los estudios efectuados en este trabajo fueron: i) solubilizado a  $475^\circ\text{C}$  por 2 horas; ii) templado en agua a  $20^\circ\text{C}$ ; iii) preenvejecimiento a  $20^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente TA) para distintos tiempos; iv) envejecimiento isotérmico a  $150^\circ\text{C}$  para distintos tiempos (menores a  $2 \times 10^3$  min); v) templado en alcohol a  $20^\circ\text{C}$  y vi) reenenvejecimiento (re-aging) a TA.

Las micrografías TEM y HRTEM fueron obtenidas con un microscopio Philips CM200 con lente UT operado en 200 kV. Las imágenes de campo claro presentadas al igual que las de alta resolución, fueron obtenidas con el haz paralelo al eje de zona del tipo [110] de la matriz fcc.

Las mediciones de espectrometría temporal positrónica, se realizaron con un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución (FWHM) de 255 ps. Bajo cada espectro se acumuló un área de alrededor de  $10^6$  eventos en un tiempo de aproximadamente 14 000 s. Los espectros se analizaron con el programa de uso estándar POSITRONFIT [14]. La fuente radioactiva emisora de positrones que se utilizó fue  $^{22}\text{Na}$ , con una actividad de  $\sim 10 \mu\text{Ci}$ , depositada y confinada sobre Kapton ( $1.1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). La geometría de medición fue la denominada sandwich (muestra-fuente-muestra). A los espectros analizados se les restó la contribución de la fuente dada por la folia de Kapton ( $I_F=10.6\%$ ,  $\tau_F=382$  ps).

## III. RESULTADOS

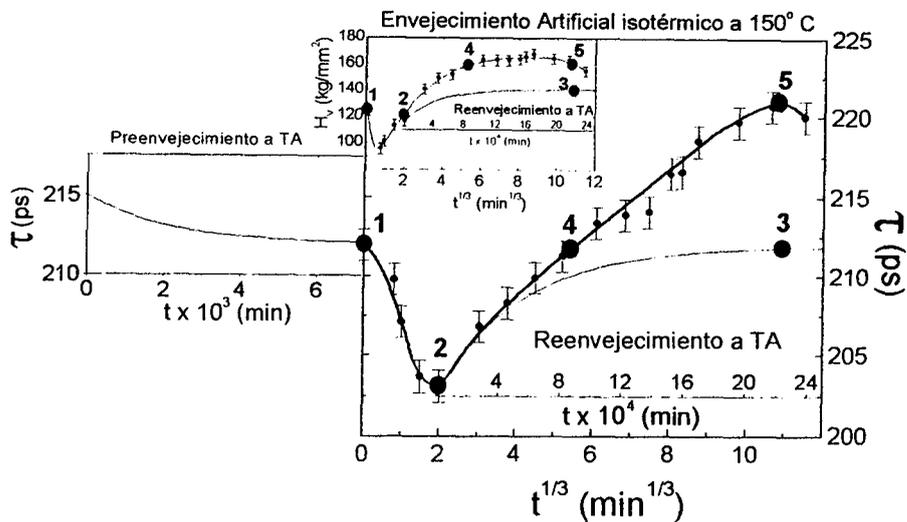
La Fig. 1 muestra un resumen del comportamiento del tiempo de vida de los positrones  $\tau$  durante los distintos tratamientos térmicos de envejecimiento en la aleación 7012 (ver ref. [8]); comparativamente se muestra la evolución de la microdureza Vickers  $H_V$  en el gráfico inserto en la parte superior. En la figura se

presenta la evolución de  $\tau$  durante el envejecimiento artificial isotérmico a  $150^\circ\text{C}$ . se incluye además, con distinto eje horizontal, la evolución del tiempo de vida durante el reenenvejecimiento a temperatura ambiente, de las muestras tratadas hasta alcanzar el mínimo valor de  $\tau$  en el envejecimiento artificial. La curva de la izquierda de la figura muestra la leve disminución de  $\tau$  durante el preenenvejecimiento a temperatura ambiente, efectuado luego del solubilizado y templado. Los puntos numerados indican los distintos estados alcanzados para los cuales se realizaron los relevamientos mediante las técnicas de microscopía electrónica.

Las micrografías de la Fig. 2 (a) y (b) muestran la microestructura obtenida luego de 5.5 meses de preenenvejecimiento natural. En la micrografía TEM de la Fig. 2 (a) se observa un contraste de partículas esféricas que se ven claras sobre fondo oscuro y viceversa, cuyo diámetro medio es de 1.2 nm. Estas partículas serían las zonas de GP, cuyo contraste se origina en la diferencia de factor de estructura entre éstas y la matriz. La Fig. 2 (b) muestra una imagen de alta resolución, en la que se observan regiones oscuras aproximadamente esféricas que se corresponden con el moteado observado en la Fig. 2 (a), asociado a las zonas de GP. En este caso, los diámetros oscilan entre 0.7 nm y 1.6 nm.

Las micrografías de la Fig. 2 (c) y (d) corresponden al punto 2 de la Fig. 1, para el cual el tiempo de vida positrónico alcanza el valor mínimo durante el envejecimiento artificial isotérmico a  $150^\circ\text{C}$ , para un tiempo de 8 minutos ( $2 \text{ min}^{1/3}$ ). En la micrografía TEM de la Fig. 2 (c) se pueden distinguir partículas con diferentes contrastes: a) con forma rectangular alargada, en adelante partículas tipo A, alineadas en dos orientaciones que forman un ángulo de  $71^\circ$  entre sí, en donde la dimensión mayor de las mismas varía entre 6 nm y 8 nm. Estas partículas se encuentran sobre planos de tipo  $\{111\}$ , perpendiculares al plano de la micrografía; b) con forma aproximadamente circular y de tamaño comparable a la dimensión mayor de los rectángulos descritos en a), en adelante partículas tipo B; c) un fondo de partículas esféricas con características similares a las de la micrografía de la Fig. 2 (a) que aparecen con menor densidad (zonas GP), y que tienen menor tamaño que las partículas descritas en a) y b). La micrografía HRTEM de la Fig. 2 (d) muestra en detalle rasgos representativos de la micrografía de la Fig. 2 (c); los bastones que se observan tienen prácticamente el mismo tamaño,  $\sim 7.4$  nm de largo y 1.7 nm de ancho (la relación de aspecto l/a resulta  $\cong 4.4$ ).

En la Fig. 2 (e) se observa una micrografía TEM de una muestra reenenvejecida  $\sim 5$  meses a temperatura ambiente (punto 3 de la Fig. 1), luego de haber sido envejecida artificialmente hasta alcanzar el mínimo valor de  $\tau$  (punto 2 de la Fig. 1). En el estado alcanzado, el tiempo de vida llega prácticamente al mismo valor que el correspondiente a una muestra solamente preenenvejecida 5 días ( $\sim 212$  ps). El contraste observado en la micrografía es similar al de la Fig. 2 (c), pero las partículas son algo mayores.



**Figura 1:** Evolución del tiempo de vida  $\tau$  durante el envejecimiento artificial isotérmico a  $150^\circ\text{C}$  en la aleación 7012, a partir de la condición inicial de 5 días de preenvejecimiento natural; se incluye en el inserto la evolución de la microdureza Vickers  $H_V$  para el mismo tratamiento térmico. Puede verse, también, cómo es la evolución de los parámetros  $\tau$  y  $H_V$  durante el reenejecimiento a TA luego de 8 min ( $2\text{ min}^{1/3}$ ) de envejecimiento artificial (ver texto). A la izquierda se muestra el comportamiento de  $\tau$  durante el preenvejecimiento, luego del solubilizado y templado.

La Fig. 2 (f) muestra una micrografía TEM para el estado señalado en la Fig. 1 con el punto 4, para el cual el tiempo de vida alcanza nuevamente un valor de  $\sim 212$  ps, después de  $\sim 2.5$  horas ( $5.37\text{ min}^{1/3}$ ) de envejecimiento artificial a  $150^\circ\text{C}$ . En la micrografía se observan claramente partículas tipo A y tipo B de tamaños entre 8.5 nm y 15 nm, sin embargo, no se observa un contraste similar al de la micrografía de la Fig. 2 (a). Las partículas tipo B comienzan a mostrar bordes facetados, particularmente las de mayor tamaño.

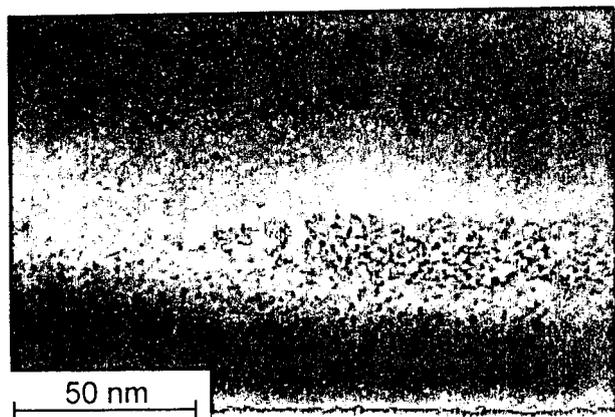
Por otra parte, se obtuvieron micrografías TEM para el punto 5 de la Fig. 1, que indica el máximo valor alcanzado para el parámetro  $\tau$ , que no se incluyen para no desviar la atención respecto al tema central de este trabajo; en ellas se observa un contraste similar a la micrografía de la Fig. 2 (f), pero la densidad de las partículas tipo A y tipo B y sus tamaños son mayores y se acentúa el facetado de los precipitados.

#### IV. DISCUSIÓN

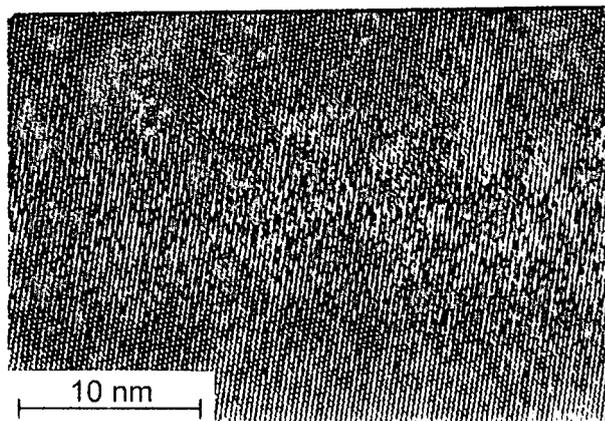
El contraste que se observa en las micrografías TEM y HRTEM de la Fig. 1 (a) y (b), para muestras solamente envejecidas a temperatura ambiente, se debería a la presencia de zonas de GP. En general, se acepta que en aleaciones del sistema Al-Zn-Mg existen dos tipos de zonas, las zonas de GPI, básicamente constituidas por Zn, que se forman en aleaciones con bajo contenido de Mg [4], y las zonas de GP II, que contienen Zn, Mg y vacancias. En aleaciones termoendurecibles, el mecanismo de formación de zonas de GP es la migración de átomos de soluto, este proceso es asistido por

vacancias [15]; por su parte las vacancias retenidas por templado migran rápidamente en Al, pero una parte de ellas son atrapadas por átomos de Mg; este hecho se relaciona con la disminución de  $\tau$  durante el preenvejecimiento [9] (parte izquierda de la Fig. 1). En un trabajo previo pudo determinarse, que en la aleación 7012 la especie dominante en la difusión sería el par formado por un átomo de Mg y una vacancia (Mg-V) [8]. Estos pares forman aglomerados de soluto ricos en vacancias (zonas de GP II); en estas condiciones, los positrones se aniquilan preferentemente con electrones dentro de las vacancias de estas zonas [5] con un tiempo de vida de  $\sim 212$  ps, que caracteriza el estado del punto 1 de la Fig. 1.

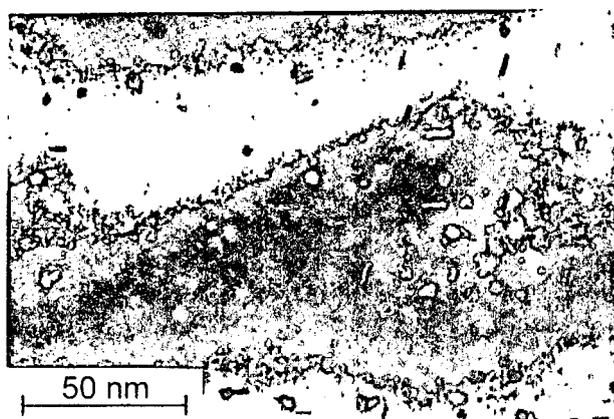
Durante los primeros minutos del envejecimiento artificial, decae significativamente el tiempo de vida de los positrones (siguiendo un comportamiento similar al de la microdureza Vickers), este comportamiento se atribuyó a la disolución parcial de zonas de GP II [8], de forma tal, que los positrones se estarían aniquilando en parte en las zonas de GP II y en parte en la matriz de Al que posee un tiempo de vida menor ( $\sim 164$  ps [5]). La disminución de  $\tau$  puede correlacionarse con la menor densidad de zonas de GP que se observa en la micrografía de la Fig. 2 (c) respecto a la correspondiente de la Fig. 2 (a); las micrografías de la Fig. 2 (c) y (d) muestran que las zonas de GP no disueltas coexisten con precipitados  $\eta'$  incipientes. La densidad de precipitados  $\eta'$  en la matriz es baja, de forma tal, que la probabilidad de aniquilación de los positrones en trampas asociadas a estos precipitados sería pequeña. Si una vez alcanzado el



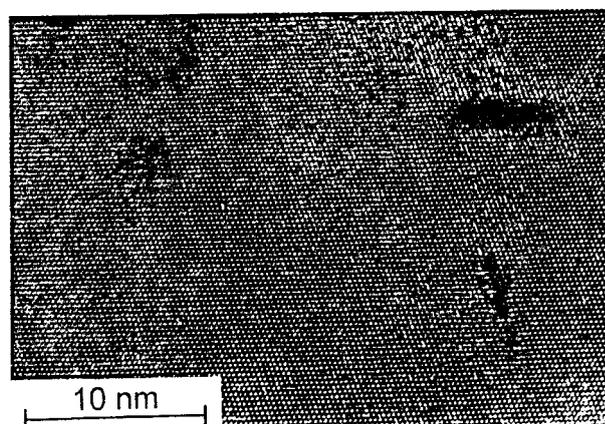
(a)



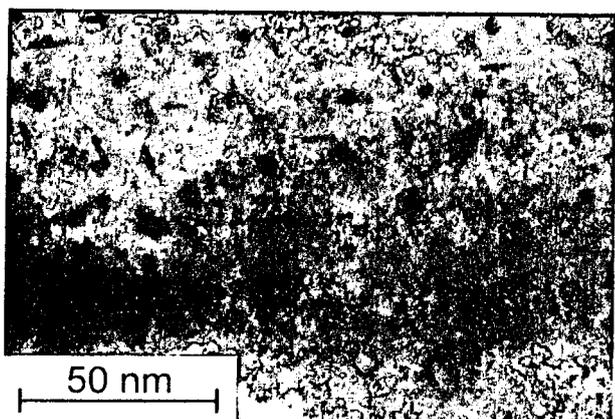
(b)



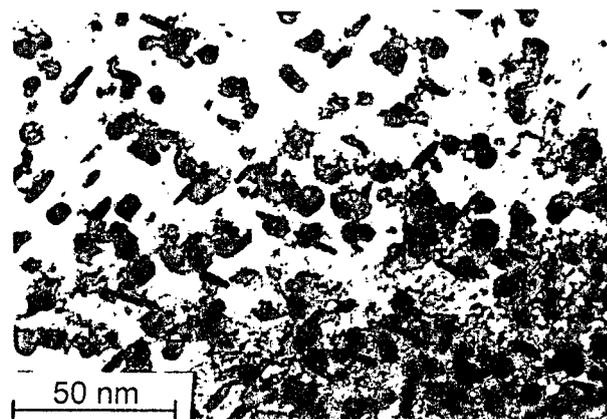
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 2:** Micrografías electrónicas de la aleación 7012 obtenidas para un eje de zona [110] de la red fcc. (a) Micrografía TEM de una muestra preenvejecida 5.5 meses a TA, luego del solubilizado y templado. (b) Micrografía HRTEM con igual tratamiento térmico que en (a). (c) Micrografía TEM obtenida de una muestra envejecida artificialmente 8 min a 150° C (punto 2 de la Fig. 1). (d) Micrografía HRTEM con igual tratamiento térmico que en (c). (e) Micrografía TEM de una muestra reenvejecida 5 meses a TA (punto 3 de la Fig. 1, ver texto). (f) Micrografía TEM obtenida de una muestra envejecida artificialmente a 150° C por 2.5 horas (punto 4 de la Fig. 1).

mínimo de tiempo de vida, las muestras son reenviejadas a TA, por un período de 3 meses como mínimo,  $\tau$  recupera su valor. Este proceso podría atribuirse al crecimiento de las partículas que se observan en la Fig. 2 (e). En este caso, el mecanismo de difusión de soluto durante el reenviejamiento, sería el mismo que para la formación de las zonas de GP, pero el proceso es más lento debido a que en el material ahora no hay vacancias en exceso [8].

En las muestras envejecidas artificialmente a 150° C aparecen otras partículas, que aquí han sido denominadas tipo A y tipo B. Las de tipo A corresponden a precipitados de la fase  $\eta'$  que tienen forma de disco [16], del análisis de las micrografías se encuentra que su cara es paralela a dos planos del tipo {111}, resultado que concuerda con el de ref. [17]; estos precipitados se han formado en los planos {111} perpendiculares al plano de la micrografía (paralelos al eje de zona [110]). Dado que los precipitados  $\eta'$  se forman también en los planos del tipo {111} que están inclinados con respecto al eje de zona, se estima que éstos deberían verse con forma aproximadamente circular, como los precipitados de tipo B. En este trabajo se ha encontrado que la densidad de precipitados tipo B es mayor a la de tipo A, mostrando que entre los precipitados de tipo B puede haber también otra estructura que presenta un contraste similar. Si sólo existieran precipitados  $\eta'$  se esperaría que la densidad de ambos tipos fuese similar, ya que cada uno se correspondería con precipitados formados en dos de las cuatro familias de planos {111}. Las partículas de tipo B que no son precipitados  $\eta'$  podrían ser zonas de GP formadas a RT que hubieran crecido con el tiempo de envejecimiento a 150° C; debe tenerse en cuenta que la temperatura estimada de disolución de las zonas de GP, para las concentraciones de Zn y Mg de la aleación 7012 (sin considerar los aleantes secundarios), es ~145° C [1], de forma tal, que las zonas podrían no persistir para largos tiempos de envejecimiento a 150° C. Otra posibilidad, según lo sugerido por varios autores, es que hubiera otro tipo de estructura como zonas de GP ordenadas o los denominados precipitados  $\eta''$  [2, 3].

En la interfaz entre la fase  $\eta'$  y la matriz de Al existe un desajuste debido a la incoherencia parcial de esta fase; los positrones se aniquilan en el volumen libre de la interfaz [5]. A partir del mínimo indicado con el punto 2 de la Fig. 1, el tiempo de vida de los positrones aumenta su valor debido al incremento en la densidad de precipitados  $\eta'$  con el envejecimiento artificial, como puede observarse en las micrografías de la Fig. 2. El máximo de la curva indicaría que la aniquilación se produce bajo un régimen de saturación, en donde los positrones serían atraídos por una única trampa y se aniquilarían ahí [6].

## V. CONCLUSIÓN

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo del análisis de la aleación 7012, pueden enumerarse las siguientes conclusiones:

1. Durante el envejecimiento natural, a partir del templado, se forman zonas de GP esféricas.
2. En muestras preenviejadas no se observa la formación de la fase  $\eta'$ .
3. En los primeros estadios del envejecimiento artificial habría disolución de zonas de GP.
4. Cuando las muestras son envejecidas artificialmente a 150° C se forman precipitados  $\eta'$ , que crecen con el tiempo de envejecimiento. Aparecen otras partículas, aún no identificadas, que coexisten con estos precipitados.
5. Durante el reenviejamiento crecen los precipitados  $\eta'$  y las otras partículas presentes en la microestructura.

La descripción microestructural presentada en este trabajo, confirma, en parte, hipótesis de anteriores trabajos. Por otro lado, se abre paso a una discusión sobre la naturaleza de diferentes zonas o estructuras, aquí denominados precipitados tipo B, siendo necesario un criterio de distinción para un relevamiento cuantitativo más exhaustivo.

## VI. REFERENCIAS

- [1]- Löffler, H. Kovacs, Y. and Lendvai, J. *Mat. Sci.*, **18**, 2215 (1983).
- [2]- Bartges, C. W. *Scripta Metall. Mater.* **28**, 1039 (1993).
- [3]- Lyman, C. E. and Vander Sande, J. B. *Met. Trans.* **7A**, 1211 (1976).
- [4]- Dlubek, G. Krause, R. Brümmer, O. and Plazaola, F. J. *Mat. Sci.* **21** 853 (1986).
- [5]- Dlubek, G. Brümmer, O. Krause, R. Baranowski, A. and Rozenfeld, B. *phys. stat. sol. (a)* **78**, 217 (1983).
- [6]- Abis, S. Biasini, M. Dupasquier, A. Sferlazzo, P. and Somoza, A. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1** 3679 (1989).
- [7]- Dupasquier, A. Folegati, P. Rolando, A. Somoza, A. and Abis, S. *Mat. Sci. Forum* **175-178** 351 (1995).
- [8]- Ferragut, R. Somoza, A. and Dupasquier, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 8945 (1996).
- [9]- Ferragut, R. Somoza, A. and Dupasquier, A. A consideración *J. Phys.: Condens. Matter*.
- [10]- Gayle, F. W. Heubaum, F. H. Pickens, J. R. *Scripta Metall. Mater.* **24** 79 (1990).
- [11]- Mukhopadhyay, A. K. Yang, Q. B. and Singh, S. R. *Acta Metall. Mater.* **42** 3083 (1994).
- [12]- Karlik, M. and Jouffrey, B. *Acta Mater.* **45** 3251 (1997).
- [13]- Di Russo, E. and Buratti, M. *Metallurgia Italiana* **10** 449 (1979).
- [14]- Kirkegaard, P. Pedersen, N. J. and Eldrup, M. "PATFIT-88 Program", Risoe National Laboratory, M2790, (Roskilde, Dinamarca, 1989).
- [15]- Löffler, H. and Fabian, H.-G. in "Structure and Structure Development of Al-Zn Alloys", Löffler H. ed., 1995, (Akademie Verlag, Berlin) p. 19.
- [16]- Kelly, A. and Nicholson, R. B. *Prog. Mat. Sci.* **10**, 216 (1963).
- [17]- Park, J. K. and Ardell, A. J. *Metall. Trans. A* **14**, 1957 (1983).