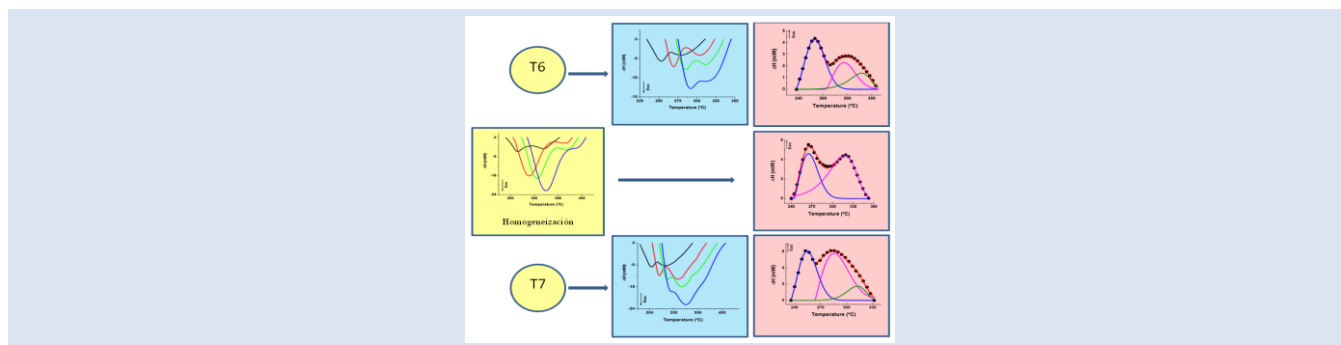


## ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRECIPITACIÓN DE FASES EN UNA ALEACIÓN AA7075 SOMETIDA A LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS T6 Y T7

Ney J. Luiggi A.<sup>1</sup>, María del V. Valera M.<sup>1</sup>

1: GFM–Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

nluiggi@udo.edu.ve ; mvalera05@gmail.com



### RESUMEN

Los tratamientos térmicos (TT) T6 y T7 se utilizan para reforzar la resistencia mecánica y la resistencia al agrietamiento bajo tensión de las aleaciones de aluminio de la serie 7000. Esto se logra debido a que dichos tratamientos regulan la precipitación y disolución de diferentes precipitados cuya fracción en volumen varía al interior y en los contornos de los granos. Hasta ahora se ha utilizado medidas de DSC en la caracterización de las diferentes transformaciones exo y endotérmicas asociadas a los procesos de precipitación y disolución de esas fases, recayendo sobre los máximos de dichas reacciones el peso del análisis térmico característico. Si bien esto es cierto en reacciones simples, en reacciones complejas propias de las aleaciones multi-componentes estos máximos son el resultado de numerosos procesos. Hasta ahora en la literatura los picos mejores definidos experimentalmente corresponden a las reacciones de disolución de fases por lo que se han reportado frecuentemente sus parámetros cinéticos, no así para los parámetros de la precipitación. De allí que se propone estudiar la cinética de precipitación de las fases  $\eta'$ ,  $\eta$  y S en una aleación AA7075 sometida a los TT T6 y T7 a través de la deconvolución de sus picos obtenidos por DSC. Se utilizan funciones de transferencia asimétrica de Weibull y el modelo cinético de Sestak–Berggren combinado con el método de isoconversión para determinar los parámetros cinéticos de cada reacción. A través de dichos parámetros se establece que el patrón de precipitación de la fase  $\eta'$  es similar para ambos TT, no así para las fases  $\eta$  y S, siendo el mecanismo físico responsable de la precipitación de dichas fases, predominantemente, la migración de aleantes favorecida por la pre-precipitación inicial de zonas Guinier Preston que sirve de precursoras de los procesos subsiguientes.

*Palabras claves:* Precipitación de fases, Aleación AA7075, Tratamientos T6 y T7, Deconvolución.

### KINETIC STUDY OF PHASE PRECIPITATION OF AN AA7075 ALLOY UNDER T6 AND T7 TEMPER

#### ABSTRACT

T6 and T7 tempers are used to reinforce the mechanical strength and resistance to stress cracking of the aluminum alloys of the 7000 series. This is achieved because such treatments regulate the dissolution and precipitation of various precipitates which varies the volume fraction inside and the grain boundaries. Hitherto have been used DSC measurements to characterize the different exo and endothermic transformations, which are associated With precipitation and dissolution of phases that Occur during that process, relapsing on the reaction peak values the principal weight of the characteristic thermal analysis. While this is true on simple reactions, on typical complex reactions of multicomponent alloys these peaks are the result of numerous processes. So far in the literature best experimentally defined peaks correspond to phase dissolution reactions, being frequently reported their kinetic parameters, but not for the parameters of the precipitation reaction. Hence it aims to study the kinetics of precipitation of phases  $\eta'$ ,  $\eta$  and S on an AA7075 alloy subjected to the T6 and T7 tempers through deconvolution of the peaks obtained by DSC. Asymmetric transfer functions of Weibull and the Sestak–Berggren kinetic model combined with the isoconversion method to determine the kinetic parameters of each reaction are used. Through these parameters it is established that the pattern of precipitation of the  $\eta'$  phase is similar for both temper, but not for the  $\eta$  and S phases, being the physical mechanism responsible of precipitation of these phases predominantly the migration of alloying elements favored by the initial pre-precipitation of Guinier Preston zones, serving as precursor of subsequent processes.

*Keywords:* Phase precipitation, AA7075 alloy, T6 and T7 treatments, deconvolution.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de la serie 7000 son aleaciones de forja cuyas propiedades mecánicas pueden ser potenciadas al ser tratadas térmicamente. Su utilidad es incuestionable tanto a nivel civil como militar [1, 2] debido a su elevada resistencia mecánica y por su resistencia a la corrosión bajo tensión obtenida bajo los tratamientos térmicos específicos de dos pasos T6 y T7 [3–8]. Estos tratamientos al ser integrados en uno de tres pasos (RRA) [9–14] permite la obtención de una aleación con cualidades mecánicas óptimas. Numerosos trabajos, a través de diferentes técnicas, han caracterizado micro-estructuralmente a estas aleaciones, evidenciando, dependiendo de la concentración de aleantes, una serie de reacciones que pudiesen resumirse como sigue [5, 15–17]:

Solución Sólida → Zonas Guinier Preston I →  
Zonas Guinier Preston II → Fase  $\eta'$  → Fase  $\eta$   
→ Fase T → Fase S

La fase metaestable  $\eta'$ -Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> [18]- MgZn [5,8] cristaliza en una estructura hexagonal con parámetros de red  $a = 0.496$  nm y  $c = 1.40$  nm [19, 20, 21]. La fase  $\eta$ -MgZn<sub>2</sub> [18] también es hexagonal con parámetros  $a = 0.5221$  nm y  $c = 0.8567$  nm [19], mientras que la fase S-Al<sub>2</sub>CuMg [18] cristaliza en una estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a = 0.431$ ,  $b = 0.956$ , and  $c = 0.747$  nm [22], y la fase T-Al<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>[23]- AlMg<sub>4</sub>Zn<sub>11</sub>[18]- se presenta bajo una estructura cristalina cúbica [16].

La presencia de diferentes tipo de dispersoides, también, ha sido detectada [24, 25], lo que sin duda reduce la explicación de propiedades generales, en particular las mecánicas, a un problema de cantidad y distribución de precipitados y de defectos, todos regulados por el tratamiento o los tratamientos termo-mecánicos aplicados. Los cambios micro-estructurales, tanto isotérmicos como no isotérmicos, responsables de las propiedades del material pueden ser ponderados a través del estudio de la cinética de reacción de fases y los parámetros propios de esa cinética.

Gómez *et al.* [26] presentan un resumen general sobre los diferentes enfoques que teóricamente se han utilizado para el estudio de reacciones en estado sólido y donde resalta la teoría de reacción química como el esquema de mayor uso en la evaluación de los parámetros cinéticos. En esta teoría los

mecánicos físicos responsables de la reacción son introducidos a través de una función cinética, cuya unicidad es cuestionable ya que para una misma data experimental se pueden obtener diferentes parámetros cinéticos dependiendo del modelo usado; dicho en otras palabras, los parámetros cinéticos se hacen modelo-dependiente. Con la intención de corregir estas debilidades, y tener en cuenta no solo la etapa de crecimiento de precipitados en el proceso de formación de las fases sino también la etapa de nucleación, se han realizado modificaciones tendientes a obtener una mejor información de la data experimental [27, 28]. Por otro lado la teoría de isoconversión [29–31], independientemente del modelo cinético utilizado, permite determinar la energía de activación aparente de la reacción, reduciendo de esta manera la ambigüedad generada por la teoría de reacción. Evaluada la energía de activación, el rango de ambigüedad de los otros parámetros cinéticos disminuye.

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se ha constituido en una herramienta básica para el estudio de la cinética de reacción en el estado sólido, en particular muchos trabajos han sido publicados en aleaciones de la serie 7000 [3, 5, 15, 32–33], debido a la sensibilidad mostrada por esta técnica a los cambios de energía medibles asociados a las transformaciones microestructurales. Sin embargo y a criterio de los autores, se deben tener en cuenta ciertas consideraciones interpretativas sobre muchos estudios realizados: 1. Para reacciones simples, donde solo una reacción es dominante, el análisis térmico reflejado en la literatura es robusto y no queda duda en su interpretación. 2. Pero para reacciones complejas donde coexisten numerosas reacciones tal análisis debe ser tomado con precaución. En el caso particular de las aleaciones comerciales de aluminio, compuesta de muchos elementos de aleación, ocurre simultáneamente la precipitación de diferentes fases conjuntamente con la redistribución y aniquilación de defectos estructurales, y del desplazamiento de las juntas de granos reguladores de la difusión atómica, conduciendo, obviamente a una respuesta calorimétrica compleja [7, 34–36]. Los termogramas en esos casos reflejan variaciones de flujo de calor también complejas caracterizadas por una reacción “envolvente” que recibe la contribución de cada una de las reacciones particulares participantes.

Más allá de lo útil e interesante que resulta poder correlacionar las propiedades mecánicas con la distribución y propiedades de precipitados, en este trabajo queremos visualizar los cambios en los parámetros cinéticos en la medida que se ejecutan los diferentes pasos de los TT T6 y T7. DeIasi *et al.* [3, 4] simulan la evolución del flujo de calor mediante una reacción de primer orden y evalúan los parámetros cinéticos, entalpía y entropía de disolución de fases, de una aleación AA7075 sometidas a los TT T651 y T751. Ghost *et al* [37] determinan los parámetros cinéticos de una aleación AA7150 sometida al tratamiento T7, focalizándose en la cinética de disolución de las Zonas Guinier–Preston y de las fases  $\eta'$ ,  $\eta$  y S. Utilizan el modelo cinético de Johnson–Melh–Avrami con valores de  $N = 1, 3/2$  y  $2$  con el fin de seleccionar el mecanismo físico que permite la reproducción de su data. Un similar análisis es realizado por Wei *et al.* [38] en una aleación Al–Zn–Mg–Cu–Li sometida a los tratamientos T6 y T7. En cada caso se utiliza la temperatura del pico de reacción como la temperatura a la cual la máxima razón de la reacción es alcanzada, criterio objetable en procesos complejos de reacción donde el máximo de la reacción envolvente es la suma de procesos individuales.

El objetivo de este trabajo consiste en separar la reacción envolvente obtenida por DSC en una aleación AA7075 sometida a los TT T6 y T7 y caracterizar de manera individual cada reacción participante mediante la evaluación de sus parámetros cinéticos. El trabajo está organizado como sigue: en la sección 2 se expondrá la base teórica y metodología de cálculo, en la sección 3 los aspectos experimentales y finalmente en la sección 4 se mostrarán los resultados y discusión.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1 Teoría Cinética

La evolución isotérmica de la extensión de conversión  $\alpha$  durante una reacción, en la teoría de reacción química aplicada al estado sólido [39–41], viene dada por la relación

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)F(\alpha) = \frac{\Delta H}{A} \quad (1)$$

Donde  $K$  es la constante de reacción y la función  $F$  se asocia con los mecanismos físicos que generan la reacción. El término a la derecha de la ecuación 1

establece la relación entre los aspectos propios de la rapidez de reacción y las medidas experimentales de calorimetría, siendo  $\Delta H$  el flujo de calor y  $A$  represente el área bajo la curva de flujo de calor medida en unidades de flujo de calor por tiempo. La evolución no-isotérmica o en temperatura de  $\alpha$  se obtiene de la expresión (1) considerando la razón de calentamiento ( $\Phi = \frac{dT}{dt}$ ), de tal forma que:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{K(T)F(\alpha)}{\Phi} = \frac{\Delta H}{A'} \quad (2)$$

donde  $A'$  se mide en unidades de flujo de calor por temperatura.

Considerando que  $K$  cumple con la relación de Arrhenius, entonces el pre-factor  $K_0$ , la energía de activación  $Q$  y el mecanismo físico definido por  $F(\alpha)$  definen el triplete cinético que caracteriza la reacción.

$$K = K_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (3)$$

La literatura reporta una amplia variedad de modelos cinéticos que cubren las reacciones que ocurren en estado sólido [42–44]. Diferentes mecanismos conducen a diferentes funciones  $F$ . El punto de partida para el estudio de la cinética de formación de una nueva fase debería involucrar la consideración adecuada del proceso de nucleación; sin embargo, la mayoría de estos modelos cubren principalmente la etapa de crecimiento, donde de forma particular se incluyen los efectos propios de la reacción. En tabla 1 se presenta de manera resumida las funciones cinéticas asociadas a los diferentes mecanismos que ocurren con mayor frecuencia durante los cambios de fases. Todas esas funciones, excepto  $A_N$  y  $M_{nm}$ , establecen una dependencia fija con  $\alpha$  lo que se traduce en una forma funcional única, en cambio  $A_N$  es el producto de dos funciones, una fija  $(1-\alpha)$  decreciente y una función logarítmica dependiente de  $N$ . Este modelo conocido como modelo de Johnson–Mehl–Avrami–Erofeev–Kolmorokov [45–47] es de uso frecuente; sin embargo, su rango de validación y realidad de parámetros obtenidos ha sido cuestionado en ciertos casos. El esquema mixto  $M_{nm}$ , llamado modelo de Sestak–Berggren combina también dos funciones variables, una decreciente y otra creciente cuya forma funcional depende de los

exponentes  $n$  y  $m$  [48–50]. La valoración de los parámetros  $m$  y  $n$  permite reproducir la mayor cantidad de cinéticas consideradas en la literatura [34]. Es importante reseñar que las expresiones AN y Mnm presentan un rango común de existencia para valores particulares de sus parámetros  $N$ ,  $m$  y  $n$  [50].

Los mecanismos de reacción reseñados en la tabla 1 se asocian con la siguiente simbología:

R2: Reacción controlada por los contornos de la fase (área de contracción).

R3: Reacción controlada por los contornos de la fase (volumen de contracción).

F1: Nucleación aleatoria seguida por un crecimiento instantáneo de núcleos (Ecuación de Avrami–Erofeev  $n = 1$ ).

AN: Nucleación y crecimiento aleatorio de los núcleos a través de diferentes modelos de nucleación y el crecimiento (Ecuación de Johnson–Melh–Avrami–Erofeev–Kolmogorov  $n \neq 1$ ).

D2: Difusión bidimensional.

D3: Difusión tridimensional (Ecuación de Jander).

D4: Difusión tridimensional (Ecuación de Ginstling–Brounshtein).

L2: Escisión aleatoria de cadena de polímero.

Mnm: Esquema mixto de Sestak–Berggren.

## 2.2 Deconvolución

El análisis global de señales en sistemas con respuestas múltiples conlleva muchas veces a conclusiones que enmascaran los verdaderos resultados individuales. Tal es el caso del análisis térmico diferencial en aleaciones multi-componentes donde la señal medida abarca una serie de efectos particulares solamente separables siguiendo técnicas matemáticas de deconvolución. La deconvolución es una herramienta de gran importancia en el tratamiento y procesamiento de señales, basado en el principio de linealidad e invariancia temporal de dicha señal. La integral de convolución define la señal de salida generada por uno o varios impulsos de entradas  $X(t)$  debido a una función de transferencia  $g(t)$  [51, 52]:

$$Y(t) = X(t) * g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(\tau)g(t - \tau)d\tau \quad (4)$$

El problema opuesto de la convolución es la deconvolución, donde conocida la salida  $Y(t)$  y la

función de transferencia  $g(t)$  se logra determinar las posibles funciones de entrada que generan dicha salida. La deconvolución puede interpretarse como un problema inverso, esto es, conocida la salida y en principio, también la respuesta al impulso, se busca estimar la señal de entrada [51]. En nuestro caso la señal de salida la constituye el flujo de calor medido por DSC, y disponemos de amplio grupo de funciones de transferencia, de tal forma que los impulsos particulares de entrada pueden ser determinados.

Como en nuestro previo trabajo [34], la deconvolución se hace a través del software PeakFit (Systat Software Inc.) y hemos seleccionado como función de transferencia la función de Weibull cuya asimetría permite abarcar una mayor extensión de conversión  $\alpha$ . La función de Weibull [53] está definida por

$$W = W_0 \left( \frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1-W_3}{W_3}} \left( \frac{T - W_1}{W_2} + \left( \frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3 - 1} \exp \left[ - \left( \frac{T - W_1}{W_2} + \left( \frac{W_3 - 1}{W_3} \right)^{\frac{1}{W_3}} \right)^{W_3} + \frac{W_3 - 1}{W_3} \right] \quad (8)$$

Donde  $W$  y  $T$  se asocian a la data medida de flujo de calor y temperatura y los cuatro parámetros de ajuste corresponden a la amplitud del pico ( $W_0$ ), anchura del pico ( $W_1$ ), forma y extensión de la curva ( $W_2$ ) y asimetría del pico ( $W_3$ ).

## 3. ASPECTOS EXPERIMENTALES

### 3.1 Muestras estudiadas

En este trabajo fueron usadas muestras de la aleación AA7075 suministradas por Kaiser Aluminum, of Foothill Ranch, California, USA, cuya composición es presentada en la tabla 2.

### 3.2 Tratamientos Térmicos (TT)

Las muestras son homogeneizadas y luego, para minimizar su evolución estructural, son templadas en agua fría (3°C). A continuación se aplican los tratamientos térmicos T6 (envejecimiento artificial) y T7 (estabilización por sobre envejecimiento) [53]. En la figura 1 se muestran los pasos seguidos en la aplicación de estos tratamientos.

**Tabla 1.** Funciones cinéticas  $F(\alpha)$ , derivadas de  $F'(F(\alpha))$ , e integral del inverso de  $F$ ,  $g(\alpha) = \int (1/F(\alpha)) d\alpha$ , para diferentes modelos cinéticos [42–44].

Símbolo	$F(\alpha)$	$F'(\alpha)$	$g(\alpha) = \int (1/F(\alpha)) d\alpha$
R2	$(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	$-\frac{1}{2(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}}$	$2 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}]$
R3	$(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$-\frac{2}{3(1 - \alpha)^{\frac{5}{3}}}$	$3 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$
F1	$(1 - \alpha)$	$-1$	$-\ln(1 - \alpha)$
$A_N$	$(1 - \alpha) \cdot [\ln(1 - \alpha)]^{1 - \frac{1}{N}}$	$N \cdot \ln(1 - \alpha) + N - \frac{1}{[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{N}}}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{N}}$
D2	$-\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}$	$-\frac{1}{[(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)]^2}$	$(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	$\frac{[3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}]}{2[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]}$	$\frac{\frac{1}{2} - (1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}}}{[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
D4	$\frac{3}{2[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]}$	$-\frac{(1 - \alpha)^{-\frac{4}{3}}}{2[(1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^2}$	$(1 - \frac{2\alpha}{3}) - (1 - \alpha)^{-\frac{4}{3}}$
L2	$2(\alpha^{1/2} - \alpha)$	$\frac{1}{\alpha^{\frac{1}{2}}} - 2$	$-2 \ln(\alpha^{\frac{1}{2}} - 1)$
$M_{nm}$	$(1 - \alpha)^n \alpha^m$	$(1 - \alpha)^n \alpha^m \left[ \frac{m}{\alpha} - \frac{n}{1 - \alpha} \right]$	$\frac{\alpha^{m+1} (1 - \alpha)^n}{m + n + 1} + \frac{n}{n + m + 1} \int \alpha^m (1 - \alpha)^{n-1} d\alpha$

**Tabla 2.** Composición nominal de la aleación AA7075 (% peso).

Al	Zn	Mg	Cu	Fe, Si, Mn, Cr, Ti
Balance	5.1 – 6.1	2.1 – 2.9	1.2 – 2.0	0.44

En concordancia con lo reportado en la literatura [3–8] para estos TT pudiésemos prever los cambios microestructurales en cada paso como sigue:

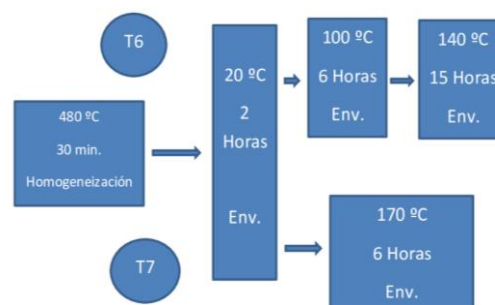
1. El tratamiento de homogeneización diluye gruesos precipitados y defectos creados durante la preparación de la aleación. En nuestro caso se realiza a 480°C durante 30 minutos, pero en la literatura se han considerado diferentes

temperaturas y tiempos de homogeneización. Luego la aleación se temple en agua refrigerada (3°C). Las medidas de DSC luego de este tratamiento permiten visualizar toda la secuencia de formación y disolución de fases. La velocidad de temple controla la cantidad de defectos de temple y los efectos de pre-precipitación que pudiesen ocurrir. Cuando se inicia el calentamiento de la muestra en el calorímetro se tiene una distribución inicial de defectos y agregados atómicos los cuales van a reaccionar al aumento de la temperatura, de allí que se debería detectar: la reagrupación de sitios vacantes y su disolución, formación de zonas Guinier Preston y su disolución, formación de la fase  $\eta'$  y su disolución, formación de la fase  $\eta$  y

su disolución, todo esto para temperaturas por debajo de 450°C y por encima de esta temperatura, dependiendo principalmente de la concentración de Cu y de la relación Zn:Mg la formación y disolución de las fases S y T.

- Mantener la muestra 2 horas a temperatura ambiente, permite estabilizar térmicamente la aleación, regulando la cantidad y distribución de los sitios vacantes de temple, propiciando el inicio de la difusión de los elementos de mayor difusividad como el Zn y el Mg los cuales tienden a formar zonas Guinier–Preston. De allí que la condición inicial luego de este envejecimiento natural debe conducir a termogramas ligeramente diferentes a los de la condición anterior, debido al efecto de los sitios vacantes de temple y a la distribución casi homogénea de una incipiente formación de zonas Guinier–Preston.
- Las 6 horas de envejecimiento en el TT T6 a 100°C refuerza la aniquilación de defectos y profundiza la precipitación de zonas Guinier–Preston, pero ahora con una incipiente formación de precipitados  $\eta'$ , de tal forma que el termograma luego de este paso debería resaltar la disolución de las zonas Guinier–Preston y reforzar la formación de la fase  $\eta'$  ya iniciada y su posterior disolución; a mayores temperaturas el termograma debe manifestar un comportamiento similar al obtenido en las muestras homogeneizadas.
- Finalmente, la última etapa del TT T6, 15 horas a 140°C propicia la precipitación abundante de  $\eta'$  y su transición a la fase  $\eta$ .
- Mientras que en el sobre–envejecimiento a 170°C aplicado en el TT T7 propicia la disolución más expedita tanto de sitios vacantes residuales del paso previo como formación y disolución violenta de zonas Guinier–Preston, precipitación, redistribución y disolución de precipitados  $\eta'$  y precipitación o reconversión de precipitados  $\eta'$  en precipitados  $\eta$ . El sobre–envejecimiento de 6 horas a 170°C permite que una fracción de átomos de Cu dejen la solución sólida y regulen la presencia de la fase  $\eta$  especialmente en los contornos de grano. El termograma para muestras bajo esta condición debe mostrar un gran pico endotérmico para los procesos disolutivos bajo

100°C y una amplia reacción exotérmica que abarca las reacciones que involucran la transición  $\eta' \rightarrow \eta$  y la precipitación de  $\eta$ . A temperaturas superiores ocurren reacciones donde el Cu se incorpora al proceso de precipitación.



**Figura 1.** Esquema de los tratamientos térmicos T6 y T7.

### 3.3 Medidas del flujo de calor

Las medidas de flujo de calor se realizaron en un equipo Perkin Elmer TAC 7/DX DSC entre 20°C y 600°C a diferentes razones de calentamiento. El equipo es calibrado siguiendo el método estándar propuesto por la Perkin Elmer, tanto en temperatura como energía, utilizando Zinc e Indio como materiales de referencia y exigiendo un apartamiento menor al 0.5 % tanto en la temperatura de fusión como en la entalpía. Se usó aluminio de alta pureza como línea base. Los termogramas obtenidos muestran completa concordancia con las reportadas por otros autores y en particular con los resultados de Valera *et al* [55]. Como estamos interesados en la precipitación de fases que ocurren luego del pico de disolución de las zonas de Guinier–Preston, este estudio será restringido a ese rango de temperatura.

Una breve acotación debe ser hecha en torno a la participación de cada reacción en las cinéticas que pretendemos analizar. Los picos y valles de los termogramas son indicativos de que la reacción o combinación de reacciones alcanzan un equilibrio entre las fuerzas impulsoras de la precipitación (o disolución) y el empobrecimiento de la matriz en el caso de precipitación (o de los precipitados en caso de disolución del material que soportaba dicho proceso). Si en la reacción participa un solo elemento, sin duda que la reacción se asocia a dicho máximo; pero la participación de muchos elementos

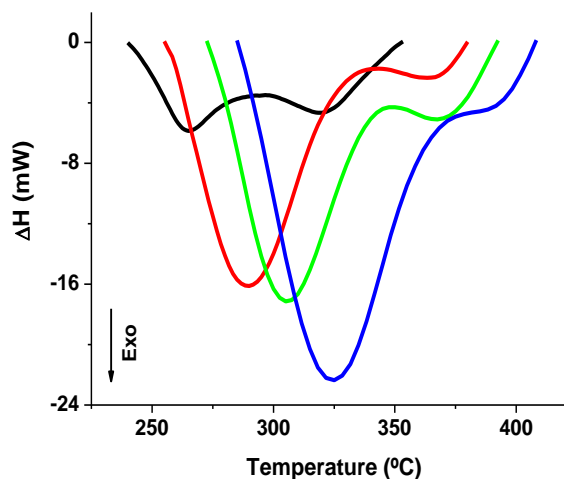
puede dar lugar a muchas reacciones haciendo muy complicado asignar el máximo a una de esas reacciones. La nitidez de los picos de disolución en los termogramas reportados en la literatura ha conllevado a que los estudios cinéticos se focalicen con preferencia en las reacciones de disolución de fases, dedicando poca atención a la etapa de precipitación; Es por ese motivo que en el presente estudio es dedicado, principalmente, a obtener información de la cinética de precipitación de dichas fases. Se propone separar estas reacciones, que se muestran en los termogramas como una función envolvente compleja, en sus reacciones individuales, y analizarlas a la luz de la teoría cinética expuesta en el capítulo anterior.

Otro aspecto interesante y motivo de polémicas es como limitar el fin de una reacción y el inicio de la otra. Consideramos que tal límite debe estar fijado por la inflexión de la curva de flujo de calor con temperatura. Dicho de otra forma, la derivada segunda del flujo de calor respecto a la temperatura genera el criterio más aconsejable para definir dichos límites. La naturaleza discreta de la data pudiese complicar este criterio. No obstante, el suavizado de la curva ayuda en la obtención del punto de inflexión.

### 3.3.1 Etapa de homogeneización

En la figura 2 se muestra el resultado correspondiente a la etapa de homogeneización, común a ambos TT, en la región de temperatura posterior a la disolución de las zonas Guinier–Preston y enmarcada en la región de temperatura ubicada entre el punto de inflexión a la derecha de la reacción endotérmica correspondiente a la disolución de las zonas Guinier–Preston y el punto de inflexión a la derecha de la reacción endotérmica correspondiente a la disolución de fases  $\eta$  y S. Entre estos dos puntos se fija la línea base que hace horizontal la data de flujo de calor. En ella se manifiesta dos reacciones exotérmicas bien demarcadas que se desplazan hacia temperaturas más elevadas en la medida que el valor de  $\Phi$  es más alto.

Igualmente se observa el incremento del área bajo la curva o entalpía producto del efecto térmico introducido cuando  $\Phi$  crece. Sin embargo, la razón entre el flujo de calor y  $\Phi$  no muestra tal incremento.



**Figura 2.** Termograma mostrando el flujo de calor vs temperatura de la aleación AA7075 luego de la etapa de homogeneización del TT T6, a diferentes razones de calentamiento: — 50°C/min, — 100°C/min, — 150°C/min, — 200°C/min.

### 3.3.2 Etapas intermedias del tratamiento T6

Luego de la homogeneización la aleación se deja 2 horas a temperatura ambiente, lo cual permite una reorganización microestructural, eliminando los sitios vacantes de temple y propiciando el inicio de la precipitación de las zonas Guinier–Preston. El próximo paso es un envejecimiento a 100°C que hace profusa la precipitación de las zonas Guinier–Preston y su transición a la fase  $\eta'$ .

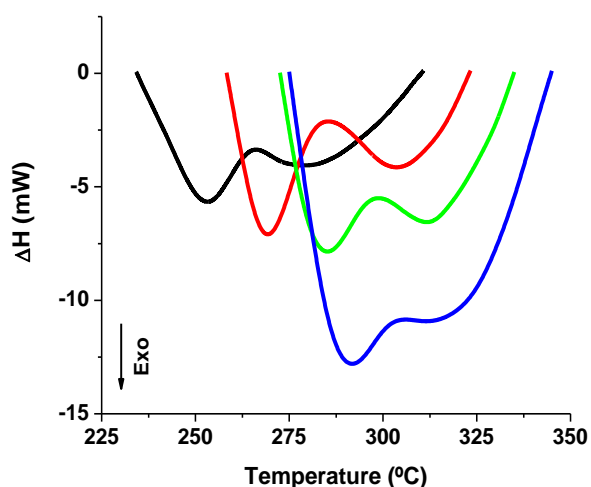
### 3.3.3 Envejecimiento artificial a 140°C (T6)

La etapa final del tratamiento térmico T6 es el envejecimiento de las muestras por 15 horas a 140°C. El termograma correspondiente a esta etapa es mostrado en la figura 3. Se observan dos reacciones exotérmicas diferentes a las obtenidas en la primera etapa de este TT, siendo la primera reacción dominante y de mayor entalpía que la segunda. Es entorno a esta primera reacción que está asociada la gran resistencia mecánica reportada en esta aleación cuando es sometida a este TT y literalmente debe corresponder a la precipitación de la fase  $\eta'$ , mientras que en la segunda reacción estaría involucrada la fase  $\eta$ .

### 3.3.4 Etapa de sobre envejecimiento a 170°C (T7)

En cuanto al TT T7, este tiene un paso inicial de homogeneización como el tratamiento T6 seguido

de un sobre-envejecimiento a 170°C por 6 horas. Este envejecimiento es suficiente para propiciar la transición  $\eta' \rightarrow \eta$ , siendo en principio esta última la fase dominante en la microestructura. La figura 4 muestra el termograma correspondiente al TT T7. Se muestran dos reacciones exotérmicas, siendo la segunda de ella de mayor entalpía que la primera, lo cual sin duda corrobora la mayor presencia de precipitados asociados con la segunda reacción que los obtenidos en el TT T6. Igualmente se observa una ligera inflexión luego del pico de precipitación de la fase  $\eta$ , debido a la incorporación de Cu en el proceso de precipitación.



**Figura 3.** Termograma mostrando el flujo de calor vs temperatura de la aleación AA7075 obtenido después de la etapa final del TT T6, a diferentes razones de calentamiento: — 50°C/min, — 100°C/min, — 150°C/min, — 200°C/min.

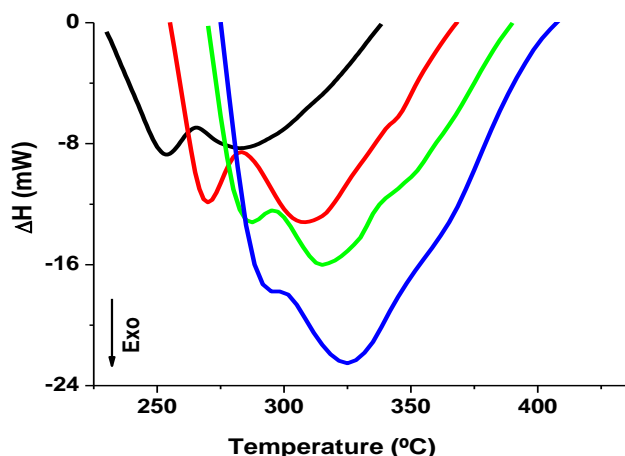
Los resultados experimentales acá obtenidos al ser examinados en correspondencia con los resultados reportados en la literatura nos permiten corroborar la secuencia de precipitación que sigue la aleación AA7075 al ser sometida a los TT T6 y T7.

La identificación de fases y su reproducibilidad en un sistema multi-componentes, como lo es la aleación AA7075, es sumamente compleja e incorpora una combinación de fases de equilibrio y de fases metaestables; por lo tanto muy pequeñas variaciones de las condiciones en las que se producen y sintetizan afectan la distribución atómica de sus diferentes componentes y por lo tanto introduce cambios en su microestructura. La velocidad de enfriamiento así como la relación entre

los aleantes principales Zn: Mg: Cu han llevado a numerosos investigadores a identificar para la misma aleación diferentes tipos de fases, compuestos intermetálicos y dispersoides. De allí que se requeriría la suma de diferentes técnicas experimentales para identificar las fases presentes bajo determinadas condiciones. Se recurre en primer lugar al diagrama de fase del sistema Al-Mg-Zn-Cu, donde tres dominios de soluciones sólidas continuas son formados por las fases identificadas a partir del ternario Al-Mg-Zn hasta el ternario Al-Cu-Mg [56] y donde todas las fases de interés en el presente estudio tienen cabida:  $\eta'$  ( $Mg_2Zn_{11}$ ),  $\eta$  ( $MgZn_2$ ), T ( $Al_2Mg_2Zn_3$ ) y S ( $Al_2CuMg$ ). Lim et al [23] usando microscopía electrónica de transmisión y DSC, para un grupo de aleaciones dentro de los límites de la AA7175, establecen que la formación de estas fases dependen de la constitución de los elementos aleantes y de la razón de enfriamiento. Reportan la desaparición del pico exotérmico que caracteriza la fase T en sus medidas de DSC cuando la razón Zn/Mg es mayor a 2.8 y velocidad de enfriamiento desde la homogeneización relativamente baja ( $0.67 \text{ Kmin}^{-1}$ ). Li et al [16] usando las mismas técnicas establecen que la fase T solo aparece para aleaciones de la serie 7xxx con concentraciones de Mg superior a 3,2% peso y que solo bajo condiciones particulares (límite de Mg en la aleación AA7075) y una concentración de Zn 8,6% de Zn a 460 °C esta fase podría detectarse. Otras fases estables y metaestables, en la región de interés, son reportadas por Saunders [57] mediante técnicas de modelado termodinámico, dependiendo su presencia de las condiciones aplicadas. Zhang et al [58] usando SEM y DSC demostraron que en la aleación Al-Zn-Mg-Cu AA7150 hay al menos tres tipos de fases inducida por temple en rangos de temperatura diferentes en una amplia gama de velocidades de enfriamiento continuo. Este estudio identificó una reacción de alta temperatura en un rango de velocidad enfriamiento de aproximadamente 0.005 a 2 K/s de aproximadamente 450 °C hasta 350 °C, que corresponde al crecimiento de la fase S ( $Al_2CuMg$ ). Es basado en estos antecedentes y considerando que nuestra aleación contiene una concentración en peso de Mg menor a 3% y además que el temple es realizado en agua refrigerada, las reacciones mostradas se asocian las fases metaestable  $\eta'$ , a la estable  $\eta$  y a la fase estable S, la cual se forma a temperaturas superiores a las temperaturas de



formación de las anteriores.



**Figura 4.** Termograma mostrando el flujo de calor vs temperatura de la aleación AA7075 obtenido después de la etapa final del TT T7, a diferentes razones de calentamiento: — 50°C/min, — 100°C/min, — 150°C/min, — 200°C/min.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Deconvolución de los resultados experimentales

Considerando la complejidad de la reacción global o función envolvente generada por la medida experimental del flujo de calor, donde coexisten numerosas reacciones, procedemos primeramente a separarlas en funciones o reacciones simples mediante deconvolución. Se seleccionan a las funciones de Weibull como función de transferencia y se fija el número de picos para una deconvolución aceptable a partir del coeficiente de correlación  $R^2$ . En este trabajo, como en previos trabajos, el número de picos estará fijado por la condición  $R^2 > 0.99$ . La ventaja de usar funciones de Weibull radica en la consideración de la asimetría de la misma, la cual es controlada por un parámetro de ajuste que se anula en casos de funciones simétricas tipo funciones de Gauss.

En la figura 5 se muestra el resultado de la deconvolución para muestras homogeneizadas. Para diferentes valores de  $\Phi$ , donde se observa claramente el efecto de la velocidad de calentamiento sobre la variación del flujo de calor. Con solo dos reacciones individuales se logra cubrir la reacción total y que en concordancia con la literatura deben corresponder a la precipitación de las fases  $\eta'$  y  $\eta$ .

Para bajos valores de  $\Phi$  ambas fases presentan entalpías similares con una importante región de coexistencia, la cual disminuye en la medida que  $\Phi$  crece, siendo la entalpía asociada a la fase  $\eta'$  dominante sobre la de la fase  $\eta$ .

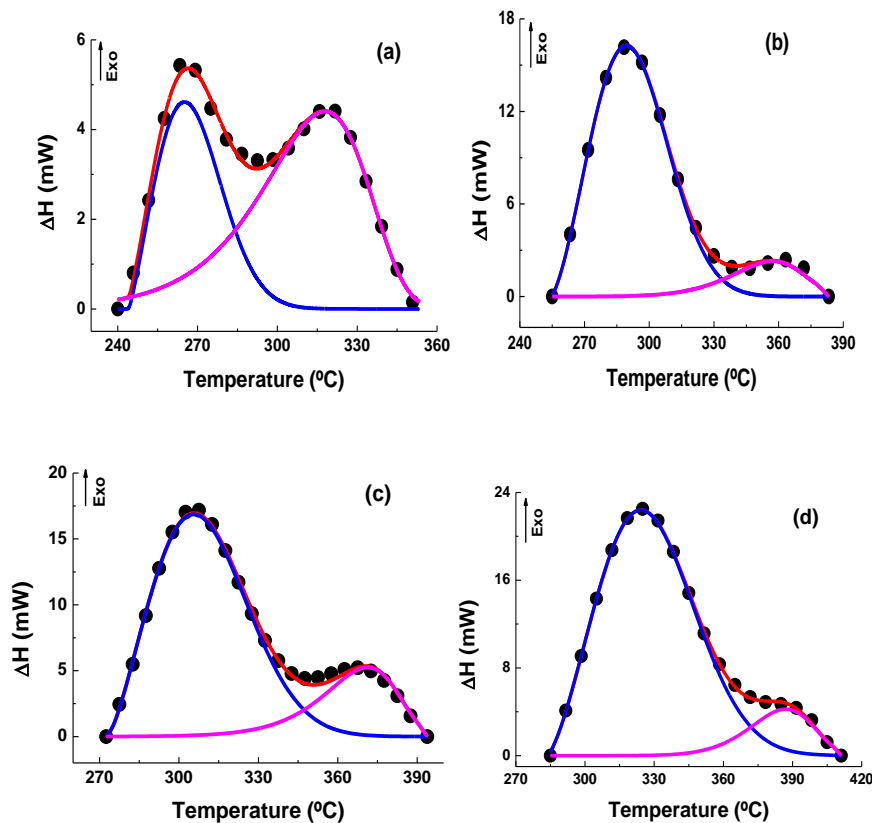
En la figura 6 se muestran los resultados de la deconvolución para el TT T6. Nuevamente dos importantes reacciones exotérmicas son observadas, tradicionalmente asociadas con la precipitación de las fases  $\eta'$  y  $\eta$ ; sin embargo, la deconvolución muestra tres reacciones necesarias para cumplir con la condición  $R^2 \geq 0.99$ . Sin duda la primera reacción debe ser asociada a la precipitación de la fase  $\eta'$ , la segunda a la precipitación de la fase  $\eta$  y la última a la precipitación de una fase que contiene Cu en su estequiometría (Fase S). A nivel de entalpía, la primera reacción es dominante sobre la segunda y ésta sobre la tercera. El incremento de  $\Phi$  refleja un importante efecto sobre el segundo pico global, mostrando como dominante la precipitación de la fase  $\eta'$  representada por la primera reacción.

En la figura 7 se muestran los resultados de deconvolución para muestras sometidas al tratamiento T7. Nuevamente la reacción global presenta dos picos, pero en este caso la segunda de ellas es dominante sobre la primera. La deconvolución muestra tres reacciones individuales que se asocian con las fases  $\eta'$ ,  $\eta$  y S, respectivamente. La segunda de estas reacciones correspondiente a la precipitación de la fase  $\eta$  aparece como dominante para todos los valores de  $\Phi$ .

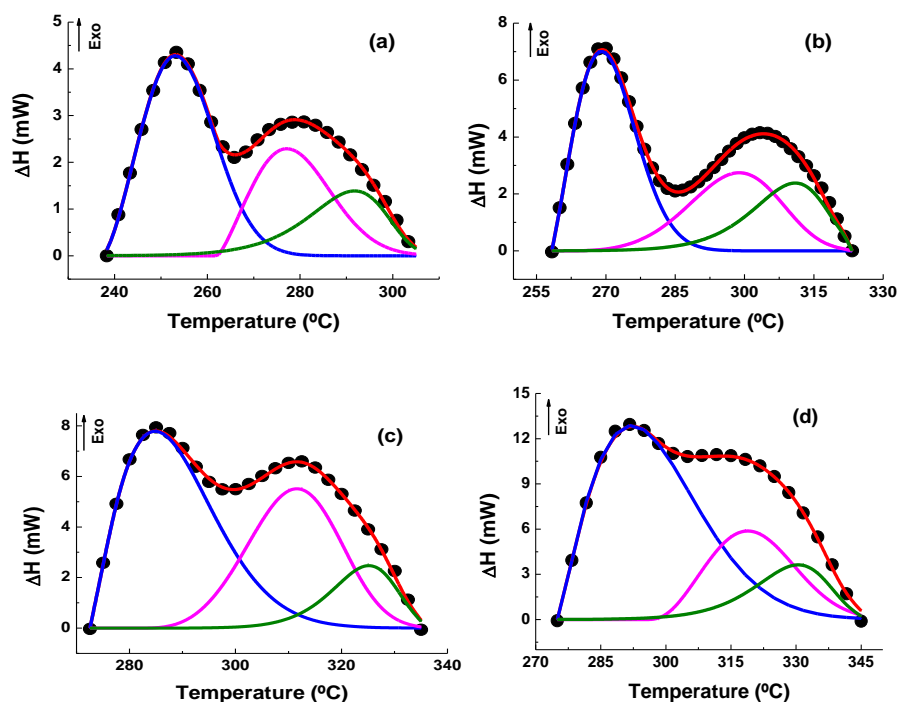
En la tabla 2 se muestran los parámetros de deconvolución para cada muestra considerada. Se incorporan en esta tabla, además de los parámetros  $W_i$  ( $i = 0,3$ ), el área total  $A'$  (total), las áreas particulares de cada reacción  $A_R$  y el valor de  $R^2$ . El parámetro  $W_0$  define la altura del pico,  $W_1$  genera su posición en  $^{\circ}\text{C}$ ,  $W_2$  es el parámetro de escala y está relacionado con la anchura de la reacción y  $W_3$  define la asimetría de la función, de tal forma que la información contenida en tabla 2 nos permite establecer de manera comparativa la predominancia de una reacción sobre otra. El carácter difusivo de cada reacción particular es también verificado del comportamiento creciente de  $W_1$  cuando  $\Phi$  se incrementa. Un análisis sucinto de esta tabla refleja la respuesta dominante de la precipitación de la fase  $\eta'$  sobre la fase  $\eta$  en las muestras homogeneizadas

con una amplia presencia de  $\eta$  en todo el rango de temperatura estudiado y deducido del hecho que  $W_2$  de la segunda reacción es dominante sobre el  $W_2$  de la primera reacción e igualmente su factor de asimetría  $W_3$ . También el área  $A_R$  de la segunda reacción se muestra dominante sobre la primera, excepto para  $\Phi = 50^\circ\text{C}/\text{min}$  cuyas magnitudes son comparables. El TT T6 genera tres reacciones de precipitación de intensidad  $W_0$ .  $W_1$  para este TT se desplaza hacia las temperaturas elevadas con  $\Phi$  creciente,  $W_2$  indica la presencia de la tercera reacción en todo el rango de temperatura siendo esta la reacción más asimétrica de las tres. El área  $A_R$  de la primera reacción es dominante sobre las otras dos.

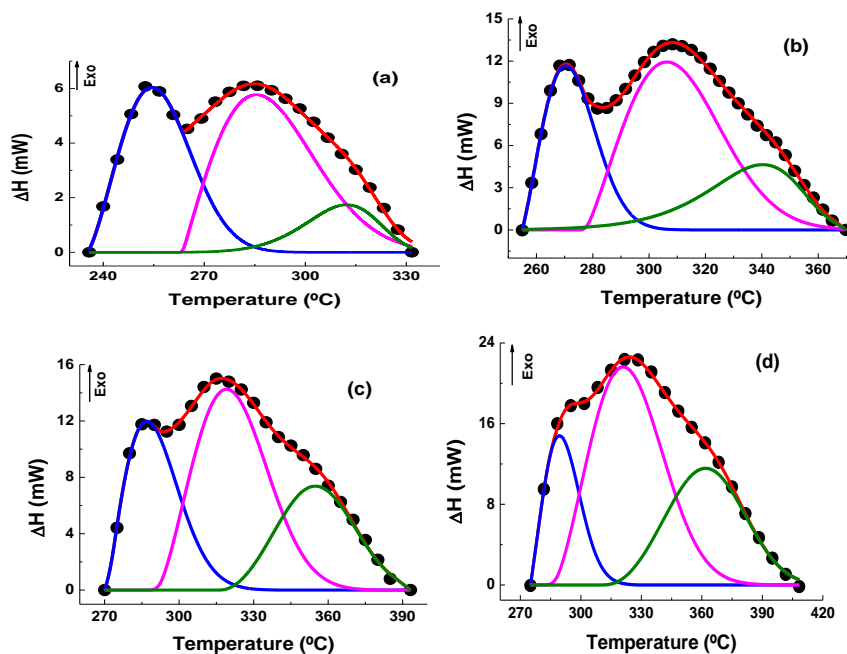
Este comportamiento paramétrico de las reacciones confirman lo que experimentalmente ha sido evidenciado: una fase  $\eta'$  (primera reacción) dominante sobre la fase  $\eta$  (segunda reacción) y sobre la fase que contiene Cu (tercera reacción). En cuanto al TT T7 se observa una variación paramétrica diferente, siendo la segunda reacción correspondiente a la precipitación de la fase  $\eta$  la reacción dominante, con una amplia coexistencia de las fases  $\eta$  y S para todos los valores de  $\Phi$  (intercepción de las reacciones 2 y 3).



**Figura 5.** Deconvolución del flujo de calor para muestras de la aleación AA7075 sometida al tratamiento de homogeneización (Primer paso de los TT T6 y T7), a diferentes valores de  $\Phi$ : a)  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , b)  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , c)  $150^\circ\text{C}/\text{min}$ , d)  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ . ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico. — Primera y — segunda reacción de deconvolución usando funciones de transferencia de Weibull.



**Figura 6.** Deconvolución del flujo de calor para muestras de la aleación AA7075 sometida al TT T6 a diferentes valores de  $\Phi$ : a)  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , b)  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , c)  $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , d)  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico. — Primera, — segunda y — tercera reacción de deconvolución usando funciones de transferencia de Weibull.



**Figura 7.** Deconvolución del flujo de calor para muestras de la aleación AA7075 sometida al TT T7 a diferentes valores de  $\Phi$ : a)  $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , b)  $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , c)  $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , d)  $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . ● Flujo de calor medido, — Ajuste teórico. — Primera, — segunda y — tercera reacción de deconvolución usando funciones de transferencia de Weibull.

**Tabla 2.** Parámetros de deconvolución correspondientes a las figuras 5, 6 y 7.

$\Phi$ (°C/min)	$A'$ (Total)	$R^2$	Reacción	$W_0$	$W_1$	$W_2$	$W_3$	$A_R$
<b>50</b>	365.181	0.9947	1	4.61596	265.079	27.481	2.2201	137.550
<b>Hom</b>			2	4.40640	317.879	4730.541	244.122	227.630
<b>100</b>	802.243	0.9989	1	16.2646	289.348	43.232	2.4640	704.348
<b>Hom</b>			2	2.2953	357.297	160.764	10.1952	97.896
<b>150</b>	935.505	0.9966	1	16.9122	305.546	41.359	2.2845	742.632
<b>Hom</b>			2	5.2754	371.272	1103.683	82.0519	192.873
<b>200</b>	1302.906	0.9989	1	22.4796	324.173	50.403	2.4120	1154.074
<b>Hom.</b>			2	4.2805	387.131	110.201	8.5543	148.832
<b>50</b>	160.163	0.9982	1	4.2832	253.115	19.386	2.4994	82.241
<b>T6</b>			2	2.2926	277.142	19.306	2.2688	47.233
			3	1.3896	291.782	261.970	32.2286	30.689
<b>100</b>	227.884	0.9972	1	7.0735	269.028	14.297	2.1794	111.143
<b>T6</b>			2	2.7579	298.862	42.581	4.6093	67.514
			3	2.4013	311.023	158.266	20.9618	49.227
<b>150</b>	328.856	0.9978	1	7.8782	284.711	17.547	1.8227	170.567
<b>T6</b>			2	5.5838	311601	31.169	3.8209	119.235
			3	2.5456	325.304	76.428	13.5035	39.054
<b>200</b>	612.725	0.9980	1	12.894	292.140	24.547	1.8573	386.314
<b>T6</b>			2	5.976	318.821	24.860	2.5415	145.201
			3	3.731	330.685	229.800	28.6836	81.210
<b>50</b>	408.714	0.9976	1	6.043	254.464	24.391	2.3383	153.757
<b>T7</b>			2	5.771	285.475	30.793	2.0071	206.696
			3	1.743	312.291	71.392	6.9311	48.261
<b>100</b>	957.366	0.9992	1	11.719	270.405	20.419	2.1789	263.013
<b>T7</b>			2	11.953	306.284	38.027	2.2089	494.706
			3	4.650	340.408	565.215	35.772	199.647
<b>150</b>	1113.306	0.9984	1	12.070	286.937	22.205	1.9824	314.255
<b>T7</b>			2	14.313	319.124	35.148	2.3741	518.731
			3	7.408	354.860	43.755	2.9437	280.320
<b>200</b>	1818.138	0.9994	1	15.136	289.309	19.104	2.1584	319.981
<b>T7</b>			2	21.731	320.946	43.034	2.4143	951.843
			3	11.629	361.877	56.838	3.1013	546.314

**4.2 Determinación de la energía de activación por el método de isoconversión**

Haciendo uso de la relación de isoconversión [31]:

$$\ln\left[\frac{\Phi}{T^N}\right] = C - \frac{Q}{RT} \tag{9}$$

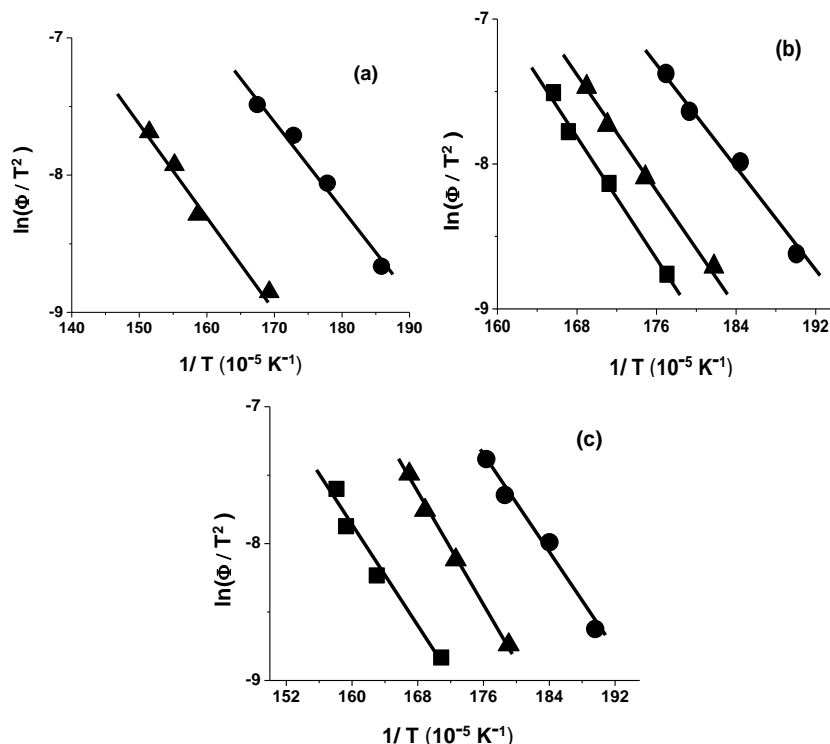
Y considerando la columna 1 ( $\Phi$ ) y la columna 6 ( $W_1$  en grados Kelvin) de la tabla 2 procedemos a determinar los parámetros involucrados en la ecuación. Conociendo  $\Phi$  y T se pudiese realizar una regresión lineal exigiendo como valor de N aquel que linealiza la ecuación previa, sin embargo procedemos a utilizar el valor de N habitualmente usado en la literatura es  $N = 2$  (Ecuación de

Kissinger). Los resultados para la muestra homogeneizada y los TT T6 y T7 se muestran en la figura 8.

Un buen comportamiento lineal para cada reacción es obtenido, lo que confirma un comportamiento tipo Arrhenius de nuestra cinética. Los parámetros de isoconversión para cada reacción se presentan en la tabla 3. En ella se indica entre paréntesis el margen de error estimado sobre cada parámetro así como el coeficiente de determinación o correlación  $R^2$ . El valor más alejado al comportamiento lineal esperado es el correspondiente a la tercera reacción del TT T7. En general los valores de Q reportados en este trabajo muestran que para muestras

homogeneizadas tanto la fase  $\eta'$  como  $\eta$  requieren similar energía para activarse, de allí que la transición  $\eta' \rightarrow \eta$  ocurra de manera natural mediante la redistribución de átomos de Zn de la fase metaestable  $\eta'$  en torno a los átomos de Mg en la fase estable  $MgZn_2$ . En esta transición solo se modifican los parámetros de la red manteniendo su estructura cristalina hexagonal. La energía de

activación para la precipitación de la fase  $\eta'$  (reacción 1), para ambos TT T6 y T7, muestran similares valores; mientras que Q para la segunda reacción (fase  $\eta$ ) es mayor en el TT T7 que en el TT T6. Un valor ligeramente superior de la energía de activación para la tercera reacción es obtenido con el TT T6.



**Figura 8.** Gráficos de isoconversión para la determinación de Q en cada una de las reacciones deconvolucionadas. a. Muestras homogeneizadas b. TT T6 c. TT T7. ● Primera reacción, ▲ Segunda reacción, ■ Tercera reacción.

**Tabla 3.** Parámetros de isoconversión para cada TT considerado.

R	TT	Pendiente	C	R <sup>2</sup>	Q (kJ/mol)
1	H	- 6521.3853 (559)	3.4973 (0.98)	0.980	54.220 (4.65)
2	H	- 6571.188 (612)	2.23744 (0.97)	0.970	54.635 (5.09)
1	T6	- 9179.6246 (671)	8.86533 (1.227)	0.984	76.322 (5.58)
2	T6	- 9529.837 (401)	8.5978 (0.700)	0.995	70.234 (3.33)
3	T6	- 10575.312 (648)	9.9613 (1.104)	0.989	87.926 (5.39)
1	T7	- 9003.062 (781)	8.48747 (1.42)	0.978	74.854 (6.49)
2	T7	- 10105.640 (415)	9.3434 (0.713)	0.995	84.021 (3.45)
3	T7	- 9118.600 (1061)	6.7115 (1.738)	0.961	75.815 (8.81)

### 4.3 Evaluación de los parámetros cinéticos

Tomando el logaritmo natural de las ecuaciones 2 y 3 se obtienen la siguiente relación:

$$\ln \left[ \frac{\Delta H (1 - \alpha)^n}{A' (1 - \alpha)^n \alpha^m} \right] = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad (10)$$

Conocido el valor de Q, se hacen variar los valores de n y m hasta conseguir el par (n, m) que hace lineal la ecuación previa. El valor de Q obtenido por isoconversión en la tabla 3 viene afectada por el error señalado entre paréntesis, por lo tanto, cualquier par (n, m) que genere un valor de Q en ese rango será considerado como válido. En la tabla 4 se muestran los parámetros cinético obtenidos por regresión lineal.

El análisis detallado de esta tabla nos permite establecer:

1. Los valores del par (n, m) de cada reacción fluctúan en torno a un valor lo que hace pensar en una función cinética única para cada reacción.
2. Si bien el valor de Q de la primera y segunda reacción de las muestras homogeneizadas son similares, el par (n, m) para la precipitación de  $\eta'$  se ubica en torno a (1.005, 0.434) mientras que para la precipitación de  $\eta$  se ubica en (0.709, 0.681), lo cual es indicativo de funciones cinéticas diferentes.
3. La primera reacción en el TT T6 se caracteriza por el par (1.006, 0.430) mientras que en T7 es (1.006, 0.438), en completo acuerdo con el par (n, m) de la muestra homogeneizada. Esto nos indica que la precipitación de la fase  $\eta'$  en cualquier condición de las estudiadas sigue un mismo patrón de precipitación.
4. La segunda reacción en el TT T6 se caracteriza por el par (0.876, 0.561) mientras que la segunda reacción de T7 muestra el par promedio (1.094, 0.354). De estos valores se puede inferir que la fase  $\eta$  sigue patrones cinéticos diferentes para cada TT considerado.
5. En cuanto a la tercera reacción para T6 el par promedio es (0.711, 0.753) y para T7 (0.831, 0.533), indicativo de un patrón de precipitación ligeramente diferente para ambos TT.
6. Otro parámetro a considerar es la frecuencia promedio de salto atómico, representada por el valor  $K_0$ , el cual para la fase  $\eta'$  es del mismo

orden de magnitud para ambos TT T6 y T7, pero dos órdenes de magnitud inferior para la muestra homogeneizada. La segunda reacción presenta valores inferiores dos y un orden de magnitud para las muestras homogeneizadas y para el TT T6 respecto al valor de  $K_0$  para el TT T7. Igualmente hay hasta dos órdenes de magnitud de  $K_0$  para la tercera reacción para ambos TT.

### 4.4 Discusión

La buena definición de las reacciones endotérmicas obtenidas a través de los estudios calorimétricos ha permitido determinar la energía de activación para la disolución de fases previamente formadas. No ocurre así con las reacciones de precipitación de fases en la aleación AA7075, debido a lo complejo de las mismas. Ambas energía de activación, para la disolución y para la precipitación de fases, se definen como la energía necesaria para vencer la barrera de energía entre dos estados del sistema, en un caso para formar exotérmicamente las fases y en otro para disolverlas de manera endotérmica. Una breve revisión bibliográfica, para aleaciones de la serie 7000, revela que la energía de activación para la disolución de una fase es generalmente superior a la energía de activación para la precipitación de la misma fase. Para estas aleaciones la energía de activación para la disolución de la fase  $\eta'$  ha sido ubicada entre 88 y 116 kJ/mol para el TT T6 [3, 4, 22, 56], siendo la diferencia mostrada consecuencia de la composición de la aleación y de los detalles diferentes en el TT, mientras que para la disolución de  $\eta$  para este TT se reportan valores entre 52 y 67 kJ/mol [3, 4]. En el caso del TT T7 la disolución de  $\eta'$  requiere una energía de activación entre 68 y 86 kJ/mol [3, 4] aunque Donoso *et al* [60] reportan en una aleación Al-Zn-Mg un valor de 119 kJ/mol, mientras que para este TT la disolución de  $\eta$  requiere entre 46 y 63 kJ/mol. Ghosh *et al* [37] en una aleación 7150 reportan en muestras homogeneizadas valores de 96.42 y de 174.67 kJ/mol para la disolución de las fase  $\eta'$  y de la fase S'. En cuanto a la precipitación de estas fases solo conseguimos información en el trabajo de Cordovilla *et al* [59] quienes, dependiendo de la concentración de Cu en muestras sometidas al TT T6, obtienen valores de la energía de activación para la precipitación de la fase  $\eta'$  entre 50.8 y 69.3 y valores muy similares (59 – 69 kJ/mol) son

reportados por Valera *et al* [55] para la precipitación de la fase  $\eta$  en muestra homogeneizadas. En una aleación Al–Zn–Mg–Zr, Yannacopoulos *et al* [61] obtienen un valor de 56.95 kJ/mol para la precipitación de la fase  $\eta'$  en muestras homogeneizadas, mientras que Afyfy *et al* [62] en

una aleación Al–Zn–Mg reportan valores de energía de activación de  $(82 \pm 9)$  kJ/mol para la precipitación de la fase  $\eta'$  y de  $(118 \pm 18)$  kJ/mol para la fase  $\eta$ .

**Tabla 4.** Parámetros cinéticos deducidos de la combinación del método de isoconversión y del modelo de Sestak–Berggren para los diferentes TT usados. QISO Corresponde al valor medido por isoconversión. QSB corresponde al valor ajustado de Sestak–Berggren.

Q <sub>SB</sub> (kJ/mol)	$\Phi$ (°C/min)	TT/ Reacción	n	m	Q <sub>ISO</sub> (kJ/mol)	K <sub>0</sub> (10 <sup>8</sup> ) (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
53.952	50		0.980	0.450		0.073100	0.9996
54.201	100	Hom	1.005	0.440	54.220	0.064668	0.9993
54.209	150	1	1.015	0.420		0.067323	0.9994
54.062	200		1.020	0.425		0.053568	0.9992
54.560	50		0.720	0.545			0.016547
54.610	100	Hom	0.740	0.680	54.635	0.022048	0.9999
54.881	150	2	0.645	0.765		0.031554	0.9991
54.827	200		0.730	0.735		0.035566	0.9998
76.548	50		0.940	0.490			2.684345
75.954	100	T6	0.955	0.490	76.322	3.434265	0.9996
76.632	150	1	1.050	0.400		2.480346	0.9961
76.052	200		1.080	0.340		1.627411	0.9985
70.095	50		0.940	0.475			0.278369
69.948	100	T6	0.835	0.645	70.234	0.286287	0.9998
70.548	150	2	0.860	0.630		0.512329	0.9948
70.259	200		0.870	0.495		0.324840	0.9910
87.810	50		0.700	0.710			8.369562
87.981	100	T6	0.665	0.730	87.926	9.884447	0.9990
87.784	150	3	0.755	0.810		18.22847	0.9921
87.584	200		0.725	0.760		10.02289	0.9992
75.172	50		1.005	0.435			1.389245
74.513	100	T7	0.995	0.445	74.854	1.634220	0.9995
74.655	150	1	1.050	0.415		1.312644	0.9980
75.044	200		0.975	0.455		2.207328	0.9962
84.355	50		1.095	0.305			2.476262
84.299	100	T7	1.120	0.335	84.021	2.889113	0.9985
83.792	150	2	1.060	0.410		2.633961	0.9988
84.050	200		1.100	0.365		2.869661	0.9951
76.143	50		0.760	0.640			0.3115817
75.537	100	T7	0.745	0.575	75.815	0.1713725	0.9997
75.551	150	3	0.875	0.465		0.1933541	0.9952
75.497	200		0.945	0.450		0.1819594	0.9976

La interpretación de estos resultados, generalmente, se ha realizado dentro del marco de la teoría de difusión; sin embargo, considerando que los aleantes

principales Zn, Mg y Cu tienen una energía de difusión de 116.7 [63], 118 [64] y entre 122 y 135 kJ/mol [65], respectivamente, se puede prever que el

proceso difusivo que acompaña la disolución de fases debe ser un proceso asistido por otros mecanismos capaces de reducir hasta en un 50% su capacidad difusiva, tal como ocurre en los procesos de disolución de las fase  $\eta'$  y  $\eta$  en muestras homogeneizadas y de la fase  $\eta$  en muestras sometidas a los TT T6 y T7, cuyas energías de activación son muy bajas.

Los defectos en el material, principalmente los sitios vacantes, dislocaciones y juntas de grano, sirven de vehículos para aligerar la difusión atómica. En la literatura se han reportado mecanismos capaces de asistir la difusión y que permiten aumentar la difusividad de los aleantes, tal es el caso de la pipe difusión, la cual cortocircuita la trayectoria atómica permitiendo un desplazamiento a través de tubos de dislocaciones de borde con una energía de activación para la difusión de 0.6 veces la energía de activación en el volumen [66, 67]. También la difusión a través de juntas de granos reduce la energía de activación hasta 0.5 la energía de activación del "bulk", como es el caso de metales FCC [68] y hasta 0.7 en otros casos [69]. De igual forma en aleaciones de aluminio, luego de un temple, ocurre una sobresaturación de sitios vacantes, las cuales son aprovechadas por aleantes como el Zn, el Mg y el Cu para promover un proceso de pre-precipitación [70, 71] capaz de aligerar los procesos cinéticos posteriores. En estos casos la energía de activación del proceso, conformada por un término energético para la creación del defecto más un término de migración [72], solo requerirá del último, quedando la energía de activación para el proceso representada solo por la energía de migración. De esta manera se explica la muy baja energía de activación para la formación y disolución de zonas Guinier-Preston en estas aleaciones, la cual se ubica en el rango de 28 a 33 kJ/mol [37]. Algunos resultados para la energía de migración de los aleantes mayoritarios en las aleaciones de la serie 7000 son los siguientes:

- Mg y Cu en Al 62.5 y 66.5 kJ/mol [72].
- Zn y Mg en Al 53 y 59.9 kJ/mol [73].

Note que ambos autores reportan valores muy parecidos para la energía de migración del Mg en Al.

En este trabajo el valor de energía de activación calculado para la precipitación de la fase  $\eta'$  de (76  $\pm$  6) kJ/mol están en perfecto acuerdo con el reportado

por García-Cordovilla *et al.* [59] utilizando el modelo de Johnson-Mehl-Avrami, mientras que el valor de Valera *et al.* [55] obtenido por isoconversión muestra una buena concordancia con el acá reportado de (55  $\pm$  5) kJ/mol para la precipitación de la fase  $\eta$ . Todos los valores de energía de activación para la precipitación de las diferentes fases  $\eta'$ ,  $\eta$  y S obtenidos en el presente trabajo son menores a los reportados en la literatura para la disolución de dichas fases. Los valores similares de la energía de activación en muestras homogeneizadas para las dos fases parece estar en concordancia con el hecho de una pre-precipitación de zonas Guinier-Preston que sirven de precursores a dichas fases. Para el TT T6, los respectivos envejecimientos borran el efecto de la pre-precipitación siendo la energía de activación hasta 20 kJ/mol superior para ambas fases ya que el mismo tiene la virtud de propiciar la precipitación en gran volumen de la fase metaestable  $\eta'$  con una transición menos dispendiosa a la fase estable  $\eta$ . La tercera reacción muestra un valor superior debido a la participación del Cu en la formación de tal fase. Para el TT T7, la fase  $\eta'$  mantiene una energía similar a la obtenida en T6, no así la energía para la precipitación de la fase  $\eta$  que es 10 kJ/mol superior, gracias al sobre-envejecimiento en dicho TT que propicia un proceso difusivo asistido por la difusión a través de las juntas de grano, lugar preferencial para la locación de esta fase.

De forma general se puede afirmar que los proceso de precipitación de fases en una aleación AA7075 sometida a TT T6 y T7 obedecen principalmente a la migración de los aleantes Zn, Mg y Cu, los cuales aprovechan la distribución inicial de lagunas de temple para generar una distribución inicial de precipitados que sirven como precursores de las fases subsiguientes en la secuencia de precipitación. Las diferencias obtenidas con previos resultados son consecuencias del tipo de aleación y de los detalles propios del temple, pero además del tipo de análisis matemático implementado en el presente trabajo.

## 5. CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio sobre los parámetros cinéticos de las fases  $\eta'$ ,  $\eta$  y S de una aleación AA7075 sometida a los TT T6 y T7. Las medidas de DSC son deconvolucionadas usando funciones de transferencia de Weibull y son analizadas a través de la teoría de rapidez de reacción combinada con el



método de isoconversión y con funciones cinéticas de Sestak–Berggren, llegándose a las siguientes conclusiones:

1. La deconvolución permite separar en reacciones individuales la gran reacción compleja generada por la data experimental.
2. Para los TT T6 y T7, aunque en el rango de temperatura estudiado posterior a la disolución de las zonas Guinier–Preston donde la data experimental muestra dos grandes reacciones exotérmicas, la deconvolución genera tres reacciones individuales que asociamos a las fases  $\eta'$ ,  $\eta$  y S.
3. El comportamiento de los parámetros cinéticos para la fase  $\eta'$  en ambos TT muestran un único patrón de precipitación, no así la fase  $\eta$  ni la fase S.
4. Los bajos valores de energía de activación en muestras homogenizadas, aproximadamente 0.5 la energía de difusión del Zn/Mg en aluminio se puede explicar por un proceso migratorio asistido por la pre-precipitación de Zn y Mg luego del temple.
5. En los TT T6 y T7 los valores de energía son relativamente más elevados pero no suficientes para alcanzar los valores de la energía de difusión de los aleantes principales, de allí que cobra importancia la consideración que las zonas Guinier–Preston actúen como precursores para la fase  $\eta'$ , promoviendo a partir de dichas zonas la captación de aleantes para transformarse en partículas  $\eta'$ . Mientras que los precipitados  $\eta$ , cuya ubicación preferencial son las vecindades de los límites de granos, se forman por difusión asistida o migración a través de las juntas de grano de allí los valores obtenidos de la energía de activación para la precipitación de esa fase.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo recibido de la Universidad de Oriente para el desarrollo de este trabajo a través del proyecto POA PN 5.5/2010.

## 7. REFERENCIAS

- [1]. Cantor B, Assender H, Grant P. (Eds.) (2001). *Aerospace Materials*. (Graduate Student Series in Materials Science and Engineering). IOP Publishing Ltd., 2001.
- [2]. Warner T. *Mater Sci. Forum* 2006; 1271: 519–521.
- [3]. DeIasi R, Adler PN. *Metall. Trans. A*. 1977; 8A: 1177- 1183.
- [4]. Papazian JM, DeIasi RJ, Adler PN. *Metall. Trans. A*. 1980; 11A: 135-140.
- [5]. LLoyd DJ, CHaturvedi MC. *J. Mat. Sci.* 1982; 17: 1819-1825.
- [6]. Marlaud T, Deschamps A, Bley F, Lefebvre W, Baroux B. *Acta Materialia*. 2010; 58: 4814–4826.
- [7]. Nicolas M, Deschamps A. *Acta Materialia*. 2003; 51: 6077–6094.
- [8]. Emani SV, Benedyk J, Nash P, Chen D. *J Mater Sci.* 2009; 44: 6384–6391.
- [9]. Cina B, Ranish B. *Aluminum Industrial Product*, Pittsburgh Chapter, American Society for Metals. Metals Park, OH. 1974.
- [10]. Talianker M, Cina B. *Metall. Trans. A*. 1989; 20A:2087- 2092.
- [11]. Es-Said OS, Frazier WE, Lee EW. *JOM*. 2003: 45-48.
- [12]. Wu XJ, Raizenne MD, Chen WR, Poon C, Wallace W. *ICAS 2002 - PROCEEDINGS Toronto-Canada*. 2002: 1-11.
- [13]. Baldantoni A. *Mat. Sci. and Eng.* 1985; 72: L5-L8.
- [14]. Viana F, Pinto AMP, Santos HMC, Lopes AB, J. *Mat. Process.Techno.* 1999; 92-93: 54-59.
- [15]. Ryum N. Z. *Metallkde.* 1975; 66: 338–345.
- [16]. Li X, Starink MJ. *Mater. Sci. Forum*. 2000; 331-337: 1071-1076.
- [17]. Buha J, Lumley RN, Crosky AG. *Mat. Sci. Eng. A*. 2008; 492: 1–10.
- [18]. Naeem HT, Mohammed KS. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2013; 8(4): 1621 – 1632.
- [19]. Berg L, Gjønnnes J, Hansen V, Li X, Knutson-Wedel M, Waterloo G, Schryvers D, Wallenberg L. *Acta Materialia* 2001; 49(17): 3443–3451.
- [20]. Li X, Hansen V, Gjønnnes J, Wallenberg L. *Acta Materialia*. 1999; 47(9): 2651–2659.
- [21]. Wolverton C. *Acta Materialia*. 2001; 49(16): 3129–3142.
- [22]. Gao M, Feng CR, and Wei RP. *Met. Mat. Trans. A*. 1998; 29A: 1145-1151.
- [23]. Lim ST, Eun IS, Nam SW. *Mat. Trans.* 2003; 44(1): 181 – 187.
- [24]. Rometsch PA, Zhang Y, Knight S. *Trans. Nonferrous Met. Soc.China*. 2014; 24: 2003–2017
- [25]. Zhang Y, Yang S, Ji H. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2012; 22: 2087–2091.
- [26]. Gómez M, Luiggi N. *JCMSE*. 2014; 14 (1-3): 179-194.

- [27]. Starink MJ, Zahra AM. *Phil. Mag. A.* 1998; 77: 187-199.
- [28]. Nicolas M, Deschamps A. *Acta Materialia.* 2003; 51: 6077-6094.
- [29]. Vyazovkin S, Wight CA. *Thermochim. Acta.* 1999; 340/341: 53-68.
- [30]. Vyazovkin S, Burnham AK, Criado JM, Pérez-Maqueda LA, Popescu C, Sbirrazzuoli N, *Thermochim. Acta* 2011; 520 (1): 1-19.
- [31]. Luiggi N. *Metall. Mater. Trans. A.* 2003; 34A: 2679-2681.
- [32]. DeIasi R, Adler PN. *Metall. Trans. A.* 1977; 8A: 1185-1190.
- [33]. Tankins ES, Frazier WE. *Mat. Performance.* 1987; 26 (6): 37-44.
- [34]. Luiggi N. *Metall. Mat. Trans. B.* 2015; 46(3): 1376-1399.
- [35]. Xigang F, Daming J, Qingchang M, Li Z. *Mat. Letters.* 2006; 60: 1475-1479.
- [36]. Piela K, Błaz L, Sierpinski Z, Forys T. *Arch. Metall. Mat.* 2012; 57(3): 703-709.
- [37]. Ghosh KS, GAO N. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2011; 21: 1199-1209.
- [38]. Wei F, Zhao ZK, Liu PY, Zhou TT. *Mat. Forum.* 2004; 28:75-84.
- [39]. Sesták J, Sativa V, Wendlandt WW. *Thermochim. Acta,* 1973;7: 333-556.
- [40]. Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, ed. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier, Amsterdam 1980; 22(340): 72-251.
- [41]. Flynn JH. "The Historical Development of Applied Nonisothermal Kinetics", *Thermal Analysis*, Vol. 2, Schwenker RF Jr. and Garn PD. (Eds.), Academic Press, New York. 1969: 1111-1126.
- [42]. Christian JW. *The theory of transformation in metals and alloys.* Oxford: Pergamon Press 2 edn. 1975.
- [43]. Gallagher PK. Editor, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Series.* Department of Chemistry, Ohio State University USA Elsevier-Amsterdam, 1998.
- [44]. Haines PJ. Editor *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Oakland Analytical Services, Farnhurn, Surrey, U K. The Royal Society of Chemistry 2002.
- [45]. Johnson WA, Mehl RF. *Trans AIME.* 1939; 135: 416-442.
- [46]. Avrami M. *J. Chem. Phys.* 1939; 7 (12): 1103-1112.
- [47]. Erofeev BV. Dispersity of solid phases in connection with the kinetics of their formation. In: *Collected Works of the Belorussian Academy of Sciences, Institute of Chemistry.* Academy of Sciences Press, Minsk, 1956: 13
- [48]. Sesták J, Berggren G. *Thermochim. Acta.* 1971; 3: 1-12.
- [49]. Sesták J. "Science of Heat and Thermo physical Studies: a generalized approach to thermal analysis" Elsevier, Amsterdam. 2005.
- [50]. Sesták J, kozmidis-petrović A, Živković Ž. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* 2011; 47 (2B): 229 - 239.
- [51]. Oppenheim AV, Schafer R. *Discrete-Time Signal Processing.* Prentice Hall, 1989.
- [52]. Mendel J, Burrus CS. *Maximum-Likelihood Deconvolution: A Journey into Model-Based Signal Processing.* Springer-Verlag, New York, 1990.
- [53]. Abernethy RB. *The New Weibull Handbook*, 3rd ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1999.
- [54]. Hatch JE. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, USA: American Society for Metals*, 1984.
- [55]. Valera M, Luiggi N, Maclellan L, Prin JL. *Rev. Fac. Ing. UCV.* 2013; 28(1): 115-122.
- [56]. Belov NA, Eskin DG, Aksenov AA. *Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys*, 1st Edition, Elsevier Science. 2005:199
- [57]. N. Saunders. *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminum Alloys.* Australia 2004.
- [58]. Zhang Y., Milkereit B., Kessler O., Schick C. & Rometsch P. *AJ. Alloys Compd.* 2014; 584:581-589.
- [59]. García-Cordovilla C, Louis E. *Metall. Trans. A.* 1990; 21 A: 2277 -2280.
- [60]. Donoso E. *Mat. Sci. Eng.* 1985; 74: 39-46.
- [61]. Yannacopoulos S, Kasap SO, Hedayat A, Verma A. *Can. Metall. Quart.* 1994; 33 (1): 51-60.
- [62]. Afify N, Gaber AF, Abbady G. *Mat. Sci. Appl.* 2011; 2: 427-434.
- [63]. H. Ullmaier ed. *Atomic Defects in Metals, Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series / Condensed Matter.* Springer, Berlin.1991 Group III (25).
- [64]. Fujikawa SI, Takada Y. *Defect Diff. Forum* 1997;143-147: 409-414.
- [65]. Mantina M, Wang Y, Chen LQ, Liu ZK, Wolverton C. *Acta Materialia* 2009; 57:4102-4108
- [66]. Balluffi RW. *Phys. Stat. Solid A.* 1970; 42: 11-34.

- [67]. Jannot E, Mohles V, Gottstein G, Thijsse B. Defect Diff. Forum 2006; 249: 47-54.
- [68]. Brown AM, Ashby MF, Acta Metall. 1980; 28: 1085–1101.
- [69]. Doherty RD, Hughes DA, Humphreys FJ, Jonas JJ, Jensen DJ, Kassner ME, King WE, McNelley TR, McQueen HJ, Rollett AD. Mater. Sci. Eng. A. 1997; 238: 219-274.
- [70]. Federighi T. Le Journal de Physique et le Radium, 1962; 23: 795-806.
- [71]. Ferragut R, Somoza A, Torriani I, Mat. Sci. Eng. A. 2002; 334: 1 – 5.
- [72]. Callister WD. Materials Science and Engineering, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1991; 105.
- [73]. Ramanarayanan P, Srinivasan B, Cho K, Clemens BM. J. Appl. Phys. 2004; 96(12): 7095-7107.