



TERMOENVEJECIMIENTO Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE ALEACIONES Al-Zn-Mg

Tesis de Doctorado

SEBASTIÁN JODRA

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la
Universidad Nacional de La Plata
Como requisito para acceder al grado académico de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de Tesis: Dr. Ricardo Romero

Representante por la FI-UNLP: Ing. Carlos Llorente

Jurado de Tesis: Dr. Ing. Hernán G. Svoboda

Dr. Marcelo Stipcich

Dra. Ing. Kyung Won Kang

La Plata, 27 de septiembre de 2023

Agradecimientos

Habiendo terminado la escritura del trabajo, respiro profundamente, pienso en el camino recorrido y no puedo más que agradecer a todas las personas que me han acompañado durante este largo trayecto.

A Adela Cuniberti y Ricardo Romero, por recibirme amablemente aquel día en que me acerqué por primera vez al IFIMAT. Como hilos del destino, luego fueron mis directores. El agradecimiento no entra en ningún párrafo, sin embargo:

A Adela, por su acompañamiento incondicional, por enseñarme y guiarme en mis inicios en el trabajo experimental, por compartirme el entusiasmo y la curiosidad que hoy distingo como una de las características más hermosas que puede tener quien se dedique a esta particular y dedicada tarea. Fue ella una de las personas a quien más le importaba la concreción de este trabajo. A ella, mi directora, muchísimas gracias.

A Ricardo, por aceptar el compromiso de dirigirme durante la finalización del doctorado, por la paciencia, el acompañamiento, las dedicadas discusiones, la predisposición para recibir mis ideas, conversar y discutir “todo”. Por ayudarme a aprender a volver sobre los propios pasos, repensar y discutir tanto como fuese necesario los resultados obtenidos. Realmente siento que he aprendido muchísimo en este tiempo. Muchas gracias.

Al grupo de Propiedades Mecánicas y Transformaciones de Fase del IFIMAT, Ricardo, Marcelo, Fernando, Diego, Victoria, Juan, Alejandro y Facundo, por estar siempre dispuestos a ayudarme y ser tan compañeros. A Osvaldo, Dora y Emanuel, integrantes del IFIMAT, por acompañar, con la mejor predisposición, el trabajo experimental.

A Carlos Llorente, quien fue mi profesor durante la carrera de “Ingeniería en Materiales” y en esta instancia me ha brindado su acompañamiento, facilitando el vínculo con la Facultad de Ingeniería, pese a la distancia. Gracias.

A los organismos de promoción de la investigación, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Nacional de Promoción

Científica y Tecnológica (ANPCYT), Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), y a la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología (Secat-UNICEN), que brindaron el financiamiento para la realización de este trabajo.

Al IFIMAT, al LIMF, a la Facultad de Cs. Exactas de la UNCPBA, a la Facultad de Ingeniería de la UNLP por brindar el marco formativo e institucional para que este trabajo haya sido posible. En particular, agradezco al IFIMAT por haberme permitido la utilización de las facilidades comunes (taller, metalografía, microscopía, etc.) para la realización del trabajo experimental.

Agradezco enormemente a mis amigos y amigas, por su cariño y comprensiva espera. Y a mi hermosísima familia, por acompañarme, alentarme y tenerme tanta pero tanta paciencia. Decía Margarita: “Cuando papá dice voy en un ratito, tarda un montón” y tenía razón. Especialmente a Ana, Margarita y Luci, gracias por los rulos que me convidan y embellecen la vida.

Por último, agradezco haber tenido la posibilidad de estudiar en la Universidad pública y acompañe estas palabras con el deseo sincero de poder brindarme a nuestro pueblo, tanto como sea posible.

Índice

Agradecimientos.....	2
Índice.....	4
Resumen.....	8
Nomenclatura.....	10
1 Introducción.....	15
1.1 El aluminio y sus aleaciones.....	16
1.1.1 Clasificación.....	18
1.1.2 Tratamientos.....	20
1.1.3 Sustentabilidad.....	21
1.2 Termoendurecimiento y transformaciones de fase.....	24
1.3 Aleaciones Al-Zn-Mg-(Cu), serie 7xxx.....	36
1.3.1 Diagramas de fase.....	37
1.3.2 Desarrollo en aleaciones de aluminio 7xxx.....	42
1.3.3 Aleaciones de aluminio 7x75.....	45
1.4 Trabajo de Tesis.....	49
2 Aspectos experimentales.....	51
2.1 La aleación.....	51
2.2 Tratamientos térmicos.....	53
2.3 Análisis metalográfico.....	55
2.4 Determinaciones de microdureza.....	58
2.5 Ensayos mecánicos de tracción y compresión.....	62
2.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	67

2.7	Resistometría eléctrica	72
3	Microestructura	76
3.1	Introducción	76
3.2	Detalles experimentales	78
3.3	Microestructura del material	79
3.3.1	Tamaño de grano	80
3.3.2	Partículas de segunda fase	82
3.4	Conclusiones	91
4	Transformaciones de fase.....	93
4.1	Introducción	94
4.2	Detalles experimentales	97
4.3	Precipitación en el calentamiento continuo.....	98
4.4	Conglomeraciones.....	101
4.4.1	Conglomeración durante el calentamiento	101
4.4.2	Conglomeración a temperatura ambiente.	115
4.4.3	Conclusiones acerca de la conglomeración	131
4.5	Transformaciones durante envejecimiento artificial (EA).....	133
4.5.1	Análisis de termogramas con distintos pre-EA.....	133
4.5.2	Tratamientos isotérmicos combinados	138
4.5.3	Análisis del envejecimiento mediante RE.....	144
4.5.4	Energía de activación para la formación de las fases η' y η	156
4.5.5	Conclusiones.....	159
4.6	Secuencia de precipitación durante envejecimiento.....	161
4.7	Síntesis y conclusiones del capítulo	171
5	Propiedades mecánicas, resultados	175
5.1	Detalles experimentales	176
5.2	Envejecimiento natural, EN	178

5.2.1	Propiedades mecánicas, esfuerzos de tracción y compresión	183
5.2.2	Efectos de la direccionalidad microestructural	186
5.2.3	Comportamiento plástico.....	191
5.2.4	μ HV, Termoendurecimiento durante EN	201
5.3	Envejecimiento artificial (EA)	205
5.3.1	Envejecimiento artificial a 80°C.....	205
5.3.2	Envejecimiento artificial a 120°C.....	212
5.4	Curvas de endurecimiento para diferentes envejecimientos	218
5.4.1	Curvas μ HV vs t_{env} para distintas T_{iso}	219
5.5	Comparación de curvas σ - ϵ convencionales y reales.....	223
5.6	Conclusiones del capítulo.....	228
6	Propiedades mecánicas, análisis	231
6.1	Comentarios iniciales.....	231
6.2	Análisis del comportamiento mecánico del material con distintos TT	233
6.2.1	Comportamiento plástico.....	239
6.2.2	Presencia de fluencia discontinua /serraciones en la tensión.	248
6.3	Contribuciones a la tensión de fluencia	255
6.3.1	Estimación de la tensión de fluencia para el estado SSS	255
6.3.2	Evolución de la tensión de fluencia con t_{env} a partir de la SSS.....	262
6.4	Análisis de las transformaciones durante el EN	278
6.5	Deformación plástica, ecuaciones constitutivas del EPD	286
6.5.1	La ecuación de Voce y el modelo KME	287
6.5.2	Ajustes de los resultados experimentales	289
6.5.3	Análisis de las ec. constitutivas del EPD en gráficos θ vs σ	294
6.6	Estimación de σ - ϵ para el material con pre-envejecimiento.....	297
6.6.1	EPD con pre-EN.....	299
6.7	Síntesis y conclusiones del capítulo	302

7	Síntesis y conclusiones.....	307
7.1	Continuidad de la investigación	313
	Bibliografía	315

Resumen

Las aleaciones termoenvejecibles base aluminio se caracterizan por alcanzar muy buenas prestaciones mecánicas, que combinadas con su baja densidad las vuelven de gran utilidad para su empleo como materiales estructurales. De entre ellas, las aleaciones del sistema Al-Zn-Mg-Cu (serie 7xxx), se sitúan dentro de las de mayor resistencia mecánica junto con otras aleaciones del sistema Al-Cu-Li y Al-Li-Mg. Por tal motivo, recae sobre todas estas, un notable interés tecnológico.

Tal es así, que la serie 7xxx se utiliza extendidamente desde hace décadas en la construcción de aeronaves, siendo hoy día el sistema metálico por excelencia seleccionado para tal fin. Pese a ello, aún no se ha logrado una descripción acabada de los sucesos físico-metalúrgicos que conducen a estos materiales a modificar sus propiedades, ni tampoco se considera agotada la posibilidad de continuar mejorando las propiedades de interés. Puede que estas sean algunas de las razones por las que las aleaciones Al-Zn-Mg-Cu permanecen siendo fuertemente investigadas.

En este contexto se encuadra esta Tesis, en la que se investigan específicamente los procesos de termoenvejecimiento y su influencia sobre las propiedades mecánicas del sistema Al-Zn-Mg-Cu. El trabajo de investigación, de fuerte impronta experimental, se realizó particularmente sobre una aleación que puede considerarse una de las más representativas de su serie, la 7075.

La labor desarrollada comprendió tres ejes centrales. Una caracterización microestructural del material, que permitió revelar la heterogeneidad del mismo, analizar la estructura de granos, evaluar las partículas de segunda fase visibles por microscopía óptica y examinar la estabilidad microestructural frente a los TT empleados.

En segundo lugar, un estudio detallado de las transformaciones de fase sólido-sólido durante distintos tratamientos térmicos de envejecimiento, a partir del que se obtuvo información de relevancia para conocer y comprender los efectos de los tratamientos térmicos de envejecimiento sobre el material, permitiendo realizar una descripción de las transformaciones, proponer las secuencias de precipitación características de distintos TT isotérmicos y adquirir las nociones fundamentales para dar curso a la investigación del comportamiento mecánico del material.

Seguidamente se realizó un amplio relevamiento de las propiedades mecánicas del material a T_{amb} , en distintas condiciones de envejecido, que permitió analizar la anisotropía mecánica, la respuesta para distintos tipos de esfuerzos (tracción y compresión) y la evolución de las propiedades durante diferentes TT. El conjunto de resultados se examinó en detalle, se compararon las propiedades obtenidas para los distintos TT estudiados y se identificaron los aspectos destacados del comportamiento mecánico observado.

Finalmente, el conjunto de resultados experimentales obtenidos se integró al estudiar detalladamente las propiedades mecánicas del material, permitiendo distinguir y analizar los diferentes mecanismos de endurecimiento involucrados y desarrollar estimaciones acerca del comportamiento mecánico de la aleación 7075 en distintas condiciones de envejecido. La estimación de la evolución de la tensión de fluencia durante envejecimiento complementada con una descripción fenomenológica del endurecimiento por deformación, permitió predecir en determinadas condiciones el comportamiento mecánico del material para tratamientos de pre-envejecimiento seguido de deformación plástica.

El conocimiento adquirido es de utilidad para diversos usos tecnológicos de la aleación objeto de estudio y también para el conocimiento fundamental de la misma.

Nomenclatura

CRSS	Tensión crítica resuelta de corte
DL	Dirección longitudinal, coincidente con la dirección de laminado
DSA	Envejecimiento dinámico por deformación
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DT _M	Dirección transversal mayor, definida relativa a la dirección de laminado
DT _m	Dirección transversal menor, definida relativa a la dirección de laminado
EA	Envejecimiento artificial
EN	Envejecimiento natural
EPD	Endurecimiento por deformación
FCC	Estructura cristalina cúbica centrada en las caras
GP I	Guinier-Preston tipo uno
GP II	Guinier-Preston tipo dos
HCP	Estructura cristalina hexagonal compacta
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
KME	Kocks, Mecking y Estrin (modelo, $\rho_{dis} = f(\varepsilon)$)
PLC	Efecto Portevin-Le Chatelier
RE	Resistometría eléctrica o resistencia eléctrica (según contexto)
SAXS	Dispersión de rayos X a bajos ángulos
SCC	Corrosión bajo tensión.
SFE	Energía de falla de apilamiento
SS	Solución sólida
SSS	Solución sólida sobre saturada
S-V	Soluto-Vacancia
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TT	Tratamiento térmico
VRC	Conglomerados ricos en vacancias
ZGP	Zonas Guinier-Preston
ZLP	Zona libre de precipitados

b	Magnitud del vector de Burgers
c_i	Concentración de cada elemento químico(i) en la solución sólida
C_v	Concentración de vacancias
$-d\theta/d\sigma$	Parámetro operacional determinado en curvas θ vs σ (recuperación dinámica)
E	Módulo de Young
e	Deformación ingenieril (convencional)
ε	Deformación (real)
ε_0	Deformación en el límite elástico
E_a	Energía de activación
E_D	Energía de activación para la difusión de solutos.
ε_e	Deformación elástica
ε_p	Deformación plástica
ε_p^{\max}	Deformación plástica máxima
ε^*	Deformación a partir del límite elástico
$\dot{\varepsilon}$	Velocidad de deformación
f_0	Fracción en volumen máxima
f_v	Fracción en volumen
G	Módulo elástico de corte
K	Coefficiente de endurecimiento (ec. de Ludwik)
k_1	Término de acumulación de dislocaciones en la evolución de ρ_{dis} (KME)
k_2	Término de recuperación dinámica en la evolución de ρ_{dis} (KME)
L	Distancia media entre obstáculos de morfología esférica
l_0	Longitud útil (probeta de tracción)
M	Factor de Taylor
M_p	Peso molecular o masa molar de precipitados
n	Exponente de endurecimiento por deformación (ec. de Ludwik)
Q	Calor de transformación por unidad de masa
Q_{dis}	Calor de disolución de precipitados por unidad de masa
R	Constante universal de los gases ideales
r_{crit}	Radio promedio de precipitados para el cual se vuelven no cortables
\bar{r}	Radio promedio de precipitados
RE_0	Resistencia eléctrica en estado SSS a 25°C
RE^*	Resistencia eléctrica (a T_{ISO}) corregida por fluctuaciones de temperatura
T_{amb}	Temperatura ambiente

T_{iso}	Temperatura de tratamiento isotérmico
T_{EA}	Temperatura isotérmica de envejecimiento artificial.
α	Fracción transformada
γ	Energía de falla de apilamiento
$\Delta\epsilon\sim$	Segmento de ϵ en el cual se suceden las serraciones
θ	Tasa de endurecimiento por deformación
θ_{II}	Tasa de endurecimiento por deformación durante etapa II
θ_{max}	Parámetro operacional determinado en curvas θ vs σ (acumulación de dislocaciones)
λ_p	Espaciado entre partículas
λ_s	Distancia superficial promedio de separación entre partículas
μHV	Microdureza Vickers
μHV_{max}	Valor máximo de μHV en curvas de termoendurecimiento
μHV^*	Microdureza Vickers expresada en MPa
ΔH	Cambio de entalpía específica del material
ΔH_p	Entalpía molar de formación de los precipitados
ρ	Resistividad
ρ_0	Resistividad residual
$\rho_{at.}$	Densidad atómica
ρ_d	Otras contribuciones a la resistividad (vacancias, dislocaciones y otros defectos)
ρ_{dis}	Densidad de dislocaciones
ρ_F	Contribución de pares S-V y pre-precipitados a la resistividad
ρ_p	Contribución fonónica a la resistividad
$\rho_{solutos}$	Contribución de solutos a la resistividad
ρ_{Tot}	Resistividad total
σ	Tensión (real)
σ_{ing}	Tensión ingenieril (convencional)
σ_0	Tensión de fluencia plástica en el límite elástico
σ_{Al}	Tensión de fluencia del aluminio puro
σ_{dis}	Contribución de la interacción entre dislocaciones <i>a la</i> σ_0
σ_{gb}	Contribución de bordes de grano a la σ_0
σ_{max}	Tensión máxima.
σ_p	Aumento en la tensión de fluencia durante la deformación plástica (contribución EPD)
σ_{ppt}	Contribución de partículas de 2da fase a la σ_0

$\sigma_{ppt}^{\#}$	Contribución precipitados formados durante el envejecimiento a la σ_0
σ_{sat}	Tensión máxima o de saturación (ec. de Voce)
σ_{ss}	Contribución de solutos a la σ_0
τ	Tensión de corte
ϕ_c	Ángulo crítico de corte o de ruptura para sobrepasar obstáculos
Φ	Velocidad de calentamiento / enfriamiento.

Capítulo 1

Introducción

1 Introducción

La demanda creciente de materiales para uso estructural en un contexto mundial donde las condiciones de cambio climático y crisis energética comprometen cada vez más la sostenibilidad de nuestro desarrollo como especie; ha llevado a que la utilización de aleaciones metálicas livianas (aleaciones base Al, Mg, Ti, etc.) se vuelva cada vez más extendida. Las ventajas que estas presentan explican su empleo, desde hace ya varias décadas, en el sector aeroespacial y más recientemente su incorporación gradual a los sectores automotriz y de la construcción [1]–[3].

En tanto, desde el área de Ciencia e Ingeniería de los Materiales, se investiga esta categoría de materiales persiguiendo el desarrollo de nuevas aleaciones y el mejoramiento de los sistemas metálicos ya conocidos, además del estudio de las diferentes propiedades de interés para potenciar alguna de ellas o bien propiciar un balance óptimo de las mismas [4]–[6].

Sin duda, el avance en el conocimiento sobre aleaciones de aluminio termoenviejecibles, desde su descubrimiento hasta la actualidad, es notable y se ha visto gradualmente potenciado por el desarrollo tecnológico en técnicas experimentales para la investigación. Estas han permitido profundizar a un punto impensado la investigación en ciencia de materiales.

Sin embargo, habiendo comenzado a utilizarse hace más de un siglo, las aleaciones de aluminio termoenviejecibles se continúan investigando activamente y el interés tecnológico sobre estas se mantiene vigente con énfasis en optimizar el comportamiento de los distintos sistemas metálicos [7], [8]. Radica allí la importancia y la necesidad de continuar profundizando el conocimiento de base en física metalúrgica, dando sustento para nuevos desarrollos tecnológicos tendientes a explotar el potencial de este tipo de materiales. Cabe mencionar que se trata de sistemas metálicos cuya

complejidad sigue generando nuevos interrogantes que desafían a continuar el trabajo por correr la frontera del conocimiento.

A continuación, con la intención de contextualizar el tema de investigación, se describen brevemente aspectos generales del aluminio y sus aleaciones, con especial atención sobre aleaciones termoestables. Además, se presenta el marco teórico general vinculado al contenido del trabajo, necesario para facilitar la lectura y acompañar los resultados, análisis y discusiones que lo componen. Luego, en los distintos capítulos, se profundizan aspectos más específicos y se contextualizan los resultados obtenidos con información actualizada disponible en la literatura científica.

1.1 El aluminio y sus aleaciones

El aluminio es sin duda uno de los elementos metálicos más extendidamente utilizados y destacado en el área de ingeniería en materiales, tal es así que se emplea actualmente en una variedad enorme de aplicaciones, desde utensilios de cocina, envases, usos estructurales, elementos de máquinas, partes automotrices, y finalmente, en aplicaciones aeroespaciales, en las que se busca optimizar al máximo los diseños, situación que ubica a estos materiales en la frontera tecnológica actual.

Esta condición se debe al menos, a dos factores principales: su abundancia en la corteza terrestre en forma de minerales que pueden procesarse electroquímicamente para la obtención del aluminio primario “puro”; y a la gran versatilidad de sus propiedades que habilita a, mediante procesos metalúrgicos, obtener combinaciones destacadas entre distintas propiedades físicas y químicas de interés tecnológico.

Algunas de sus propiedades a destacar son [4]:

- ❖ Excelente trabajabilidad
- ❖ Resistencia a la corrosión
- ❖ Baja densidad (~1/3 de la del acero, cobre o latón)
- ❖ Elevada relación resistencia mecánica/densidad

- ❖ Buena conductividad eléctrica (~ el doble de la del cobre bajo un peso equivalente).
- ❖ Buena conductividad térmica (~ la mitad de la del cobre).

A continuación en la Tabla 1.1 se detallan algunas de las principales propiedades fisicoquímicas del aluminio.

Tabla 1.1 Propiedades fisicoquímicas del aluminio

Número atómico	13
Peso atómico	26,981
Radio atómico promedio	1,43 Å
Estructura cristalina	FCC (25°C, $a = 4.049\text{Å}$)
Densidad (20°C)	2,69 g/cm ³
Temperatura de fusión	660,4°C
Temperatura de ebullición	2480°C
Calor de fusión	387 J/g
Calor específico (C_p a 20°C)	930 J/kg K
Cambio de volumen al solidificar	6,7%
Resistividad (20°C)	2,63 $\mu\Omega\text{cm}$
Conductividad térmica (25°C)	244 W/mK
Coefficiente de dilatación térmica lineal	$\sim 23 \times 10^{-6}$ (20°-100°C)
Módulo de Young	65-72 GPa (según pureza)
Coefficiente de Poisson	0,31-0,33
Tensión de fluencia plástica	10 MPa
Tensión máxima o de rotura	50 MPa

Datos obtenido de [5], [6].

En su estado no aleado, de alta pureza ($\text{Al} \geq 99,99\%p$), o comercialmente puro (hasta 1%p de impurezas), encuentra aplicaciones en el campo químico, eléctrico y como disipador de calor aprovechando su excelente resistencia a la corrosión, alta conductividad térmica y eléctrica, sus

propiedades mecánicas presentan una débil resistencia mecánica ($\sigma_{\max} \sim 50 \text{MPa}$) y gran ductilidad y maleabilidad (elongación de hasta $\sim 50\%$), que permite forjarlo, trefilarlo en hilos delgadísimos y laminarlo hasta obtener chapas delgadas (papel aluminio).

Para el resto de las aplicaciones el aluminio debe ser necesariamente aleado para incrementar su resistencia mecánica, lo que permite su utilización en diversas aplicaciones. A tal fin, los elementos químicos de mayor importancia para la formulación de aleaciones, debido a su efecto sobre las propiedades del material, son: Cobre (Cu), silicio (Si), zinc (Zn), magnesio (Mg), manganeso (Mn), litio (Li). Otros elementos como níquel (Ni), titanio (Ti), hierro (Fe), cromo (Cr), zirconio (Zr), vanadio (V), cobalto (Co) y plata (Ag) también se presentan usualmente en aleaciones de aluminio, en algunos casos su presencia es deliberada (como el Cr y Zr) y en otros se consideran impurezas (como el Fe, Pb, V y Si). El Si en particular se considera de central importancia en algunas aleaciones (Al-Si y Al-Mg-Si) y perjudicial en otras donde se intenta acotar su presencia, por ejemplo en aleaciones Al-Cu y Al-Zn-Mg.

1.1.1 Clasificación

Las aleaciones de aluminio pueden separarse en dos categorías: aleaciones para fundición "*cast alloys*" y aleaciones para trabajado mecánico "*wrought alloys*". Cada una de estas categorías contiene en sí misma una gran variedad de sistemas metálicos que son clasificados en distintas familias (también referidas como series o grupos) según sus aleantes.

Particularmente, para la categoría de aleaciones para trabajado mecánico, existe una nomenclatura extendidamente aceptada en diversos países y por la comunidad científica, esta es "International Alloy Designation System" (IADS) [7], recomendada por "The Aluminum Association" adoptada asimismo por el instituto Argentino de Normalización (IRAM). En tal sistema, las aleaciones se identifican con una nomenclatura numérica de cuatro dígitos, mediante los cuales quedan definidos los elementos aleantes y los límites de composición de cada uno de ellos, incluyendo los límites de concentración para los elementos de impureza. El primer dígito de la nomenclatura define la serie según los aleantes mayoritarios incorporados, los dos últimos dígitos indican

las diferentes aleaciones en la serie y el segundo dígito suele referir a aleaciones con pequeñas modificaciones sobre la aleación “original”, previamente especificada [4].

En la tabla a continuación se presentan las series de aleaciones de aluminio:

Tabla 1.2 Nomenclatura de aleaciones para trabajado mecánico según aleantes mayoritarios [7].

Aleantes	Nomenclatura
Sin agregados (Al \geq 99%p)	1xxx / x
Cobre (Al-Cu)	2xxx / envejecibles
Manganeso (Al-Mn)	3xxx / x
Silicio (Al-Si)	4xxx / x
Magnesio (Al-Mg)	5xxx / x
Magnesio y Silicio (Al-Mg-Si)	6xxx / envejecibles
Zinc (Al-Zn-Mg-(Cu))	7xxx / envejecibles
Otros (Ej: Litio (Al-Li))	8xxx / envejecibles
--- sin uso ---	9xxx / x

A excepción de la serie 1xxx, en el resto no se especifica la concentración de aluminio, elemento aleante mayoritario, por tratarse en cualquier caso de aleaciones diluidas de base aluminio.

De entre las distintas familias de aleación, las series 2xxx, 6xxx, 7xxx y algunas aleaciones de la serie 8xxx presentan la ventaja de mejorar notablemente sus propiedades mecánicas mediante tratamientos de endurecimiento por precipitación también denominados tratamientos de envejecimiento. Por lo que a todas estas aleaciones se las denomina aleaciones termoendurecibles o termoenvejecibles. Por otra parte las series 3xxx y 5xxx son utilizadas en aplicaciones que requieren alta trabajabilidad, mejoran su resistencia mecánica principalmente por endurecimiento por deformación (también denominado “trabajado mecánico”), la serie 3xxx se

emplea en la fabricación de latas de bebidas, utensilios de cocina, intercambiadores de calor, entre otras. La serie 5xxx permite alcanzar una importante resistencia mecánica, compite en algunas aplicaciones con las series termoenvejecibles. La serie 4xxx presenta muy buena colabilidad ya que el Si reduce la temperatura y acota el intervalo de fusión, son aleaciones no termotratables, cuya principal ventaja es su bajo coeficiente de expansión térmico y buena resistencia al desgaste, se emplea en procesos de forjado para la elaboración de componentes de motores entre otros [8].

1.1.2 Tratamientos

Como se mencionó anteriormente, el aluminio puro presenta, si se lo compara con otros metales, una resistencia mecánica pobre, i.e. baja dureza, tensión de fluencia, tensión máxima, rigidez, etc. Por ello es necesario, luego de la obtención de las diferentes aleaciones de aluminio, realizar distintos tratamientos que les permitan adquirir las propiedades finales deseadas.

Para poder definir las distintas condiciones en las que se encuentra el material, durante los procesos de fabricación, o bien en su condición final, se emplea un sistema de designación de tratamientos o “temple” también recomendado por “The Aluminium Association” y extendidamente aceptado. La designación de los diferentes tratamientos se presenta en la tabla a continuación:

Tabla 1.3 Tratamientos básicos [4]

Designación	Descripción
F	Sin tratamiento específico, condición “de fabricación”
H	Tratamiento de endurecimiento por deformación, puede acompañarse por algún tratamiento térmico posterior al endurecimiento.
O	Tratamiento de recocido. Se obtiene baja resistencia y gran ductilidad. Buena conformabilidad “annealed”.
T	Tratamientos de envejecimiento (para series termoenvejecibles). Pueden involucrar trabajado mecánico.
W	Tratamiento de envejecimiento, inestable, las propiedades del material continúan evolucionando a T_{amb} .

La nomenclatura de tratamientos se incorpora como sufijos a los cuatro dígitos con los que se identifican las distintas aleaciones de aluminio (Tabla 1.2). Particularmente los tratamientos de endurecimiento por deformación “H” y endurecimiento por envejecido “T” tienen subcategorías que detallan los distintos tratamientos específicos, y se indican mediante uno o más dígitos que acompañan al sufijo Ej: H1, H2, H3, etc.; T1, T2, T3, etc. Una descripción detallada de los diferentes tratamientos puede encontrarse en cualquier manual general de metalurgia donde se trate el aluminio y sus aleaciones, [4], [5], [9].

Algunas aleaciones de aluminio (principalmente de las series 2xxx, 5xxx y 7xxx) al ser adecuadamente tratadas adquieren muy buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, en general, las aleaciones de aluminio presentan limitaciones para ciertas aplicaciones donde se tienen grandes exigencias mecánicas, resistencia al desgaste o resistencia a altas temperaturas [4], [5]. Además, algunas aleaciones presentan dificultades para ser soldadas [10] o cierta susceptibilidad a la corrosión bajo tensión [11], [12]. No obstante, como se describirá en adelante, son de notable importancia como material de uso estructural, compitiendo en muchas aplicaciones con otros sistemas metálicos de gran relevancia tecnológica.

1.1.3 Sustentabilidad

Acerca de la sustentabilidad en el empleo de materiales de base aluminio, existen al menos dos aspectos centrales necesarios de mencionar:

Por un lado, es indudable que existe gran interés en la reducción del peso de los materiales de uso estructural. En este aspecto, se tiene quizás la mayor virtud de las aleaciones de aluminio en materia de sostenibilidad. Algunas de ellas (Ej. 2xxx, 5xxx, 6xxx, 7xxx) presentan muy buena relación entre densidad y propiedades mecánicas, y a la vez buena resistencia a la corrosión lo que les confiere durabilidad. Por ello, se emplean habitualmente para la construcción de vehículos de transporte, otorgándoles una notable mejora en su eficiencia energética, además de una ventaja tecnológica al permitir optimizar la relación peso/potencia de los vehículos.

Por otra parte, la producción de aluminio primario (a partir del mineral) implica un consumo de energía notablemente mayor que el de otros metales, aspecto que puede verse comparativamente en la siguiente Figura:



Figura 1.1 Energía promedio (kWh/kg) incorporada en la producción primaria y en la producción a partir de chatarra metálica de aluminio, hierro y cobre [3].

Es evidente que la producción de aluminio primario conlleva un consumo de energía que es muy superior al de otros metales de uso habitual, siendo por ejemplo la energía incorporada para la obtención de 1kg de acero (~10kWh/kg), seis veces menos que la necesaria para obtener 1 kg de aluminio (~60kWh/kg).

De modo que, en un contexto de crisis energética como el actual, continuar con la producción convencional de aluminio pareciera resultar poco viable, tal como se refleja en algunas noticias (año 2022): “Alcoa pierde 761 millones por el elevado coste de la energía y las materias primas”¹, “El sector del aluminio ve peligrar su producción y más de 2.000 empleos por la crisis de la energía”² y “Europe’s Energy Crisis Risks Slashing Aluminum Production Further”³ por citar algunos títulos. Esto sin mencionar que la producción

¹ <https://www.lainformacion.com/empresas/alcoa-pierde-761-millones-elevado-coste-energia-materias-primas/2875478/>

² <https://www.europapress.es/comunicados/empresas-00908/noticia-comunicado-aea-sector-aluminio-ve-peligrar-produccion-mas-2000-empleos-energia-20220311170346.html>

³ <https://www.bloomberg.com/news/articles/2022-07-22/hydro-warns-of-huge-risk-to-aluminum-supply-during-energy-crisis?leadSource=verify%20wall>

primaria tiene un consumo de carbón de alrededor del 65% de la masa de metal obtenido, generando emisiones de CO₂ (gas de efecto invernadero) de ~12 kg por cada kg de metal producido [13].

Según lo expuesto, es claro que la producción de aluminio a partir del mineral, no resulta ser una opción sustentable. Sin embargo, representa actualmente ~70% de la producción total [3], con ~67 millones de toneladas métricas anuales según datos de International Aluminum Institute (IAI) del 2021, enmarcados en una producción de tendencia creciente y sostenida.

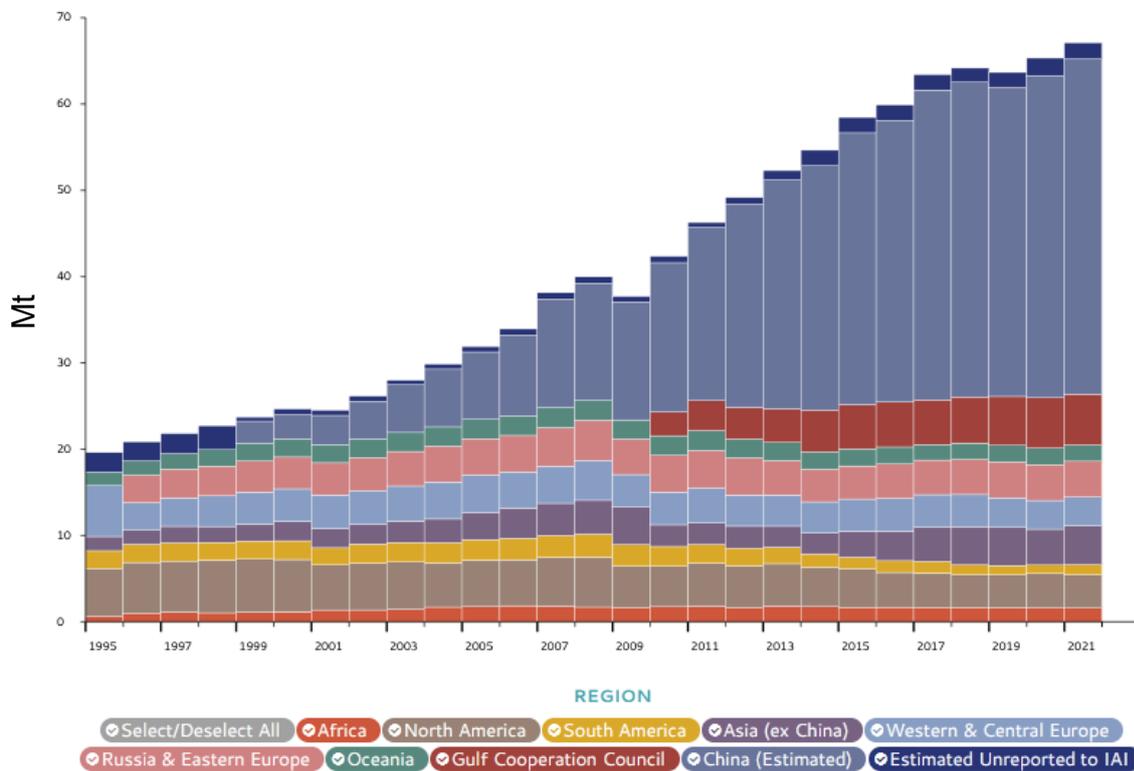


Figura 1.2 Producción total anual de aluminio primario, millones de toneladas métricas (Mt). Los colores refieren a las distintas regiones de producción. Fuente: International Aluminum Institute (IAI), [14].

En este escenario, incrementar la recuperación de chatarra de aluminio pareciera ser una alternativa [2], [3]. La refusión de la chatarra requiere tan solo el ~5% de la energía empleada para la obtención primaria del aluminio, y reduce las emisiones de gases de efecto invernadero en un 95% [3], [13].

Sin duda, la fabricación de aleaciones de aluminio a partir de chatarra, procurando además, que estas mantengan las propiedades habituales que las

caracterizan, representa un gran desafío para los metalurgistas, y a la vez una opción muy promisoría para mejorar la sustentabilidad del aluminio y sus aleaciones, [2], [13].

1.2 Termoendurecimiento y transformaciones de fase

Para que las aleaciones de aluminio puedan endurecer mediante la precipitación de una dispersión de partículas de segunda fase, deben reunirse al menos tres aspectos de central importancia: los aleantes incorporados a tal fin deben presentar cierta solubilidad en la red FCC de la fase matriz; la solubilidad de alguno/s elementos químicos presentes en el material debe reducirse notablemente al disminuir la temperatura; y las partículas de segunda fase que se formen a temperatura baja o intermedia, a raíz de la sobresaturación de soluto, deben generar un efecto significativo en las propiedades mecánicas del material. Este último aspecto dependerá exclusivamente de las características de la población de precipitados formadas: su estructura, composición, distribución, dimensiones, comportamiento mecánico, grado de coherencia, etc.

A continuación puede observarse la solubilidad en aluminio de algunos elementos químicos de interés:

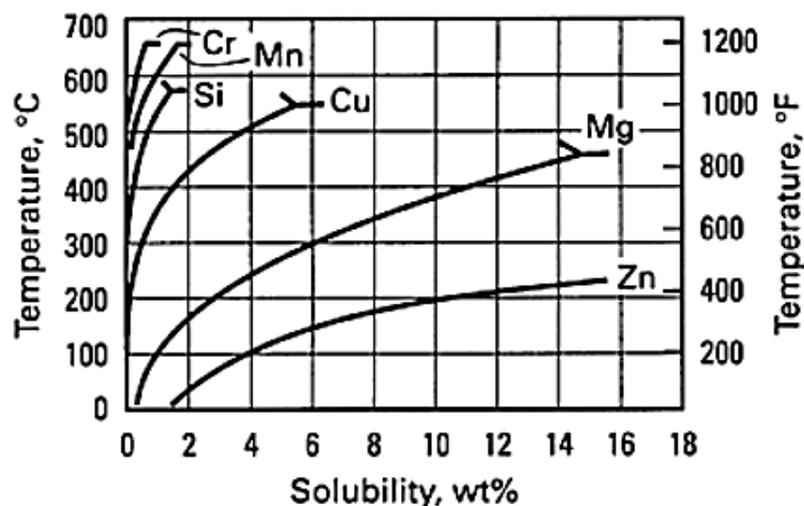


Figura 1.3 Dependencia de la solubilidad con la temperatura para algunos aleantes de uso habitual [%p] en la fase matriz de Al [4].

Como puede verse en la Figura 1.3, existe una fuerte dependencia de la solubilidad con la temperatura, una de las condiciones antes referida, de central importancia para que el termoendurecimiento sea posible. Los aleantes de la Figura 1.3 son quizás los de mayor relevancia, definen gran parte de las familias de aluminios presentados en la Tabla 1.2.

En general los tratamientos térmicos empleados para lograr el endurecimiento pueden describirse, en principio, mediante tres etapas básicas, secuenciadas:

- 1°. Tratamiento térmico de solubilizado, se espera la disolución de todas las fases solubles, la solución sólida contiene al finalizar esta etapa la mayor concentración posible de soluto.
- 2°. Enfriamiento brusco, “templado”, preferentemente en agua hasta $T \leq T_{amb}$. En esta etapa, se intenta retener el estado de equilibrio de alta temperatura, conservando así, en la medida de lo posible (dependerá de la velocidad de enfriamiento), la concentración de solutos y de vacancias presentes a la T de solubilizado. Obteniéndose, a la T de templado, lo que se conoce como solución sólida sobresaturada (SSS), inestable.
- 3°. Envejecimiento, en esta etapa se produce la precipitación de partículas de segunda fase endurecedoras. Este tratamiento puede ser isotérmico o no. Si lo es y transcurre a T_{amb} se denomina envejecimiento natural (EN), si transcurre a temperaturas intermedias se denomina envejecimiento artificial (EA).

Las transformaciones de fase que se producen mediante este tratamiento pueden verse esquemáticamente en la siguiente figura [15]:

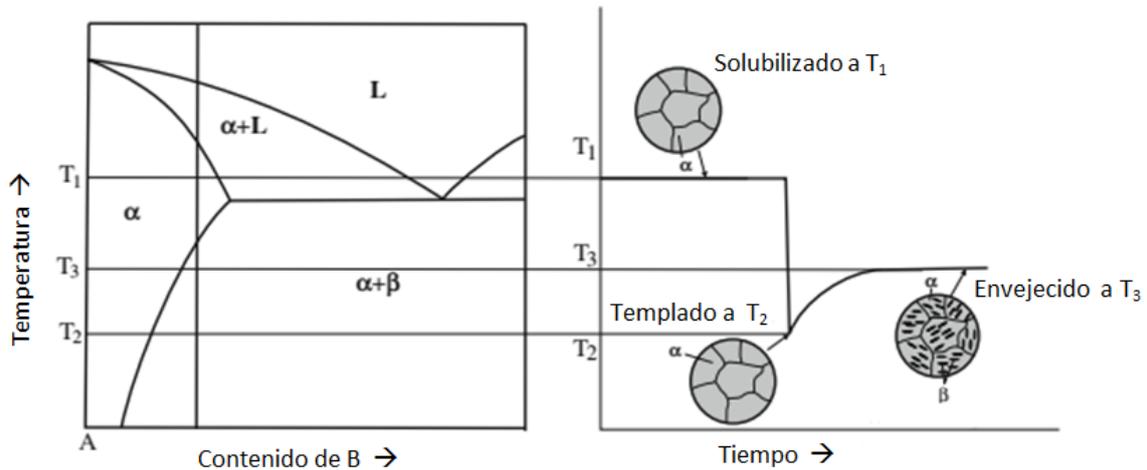


Figura 1.4 Esquema de transformación de fase sólido-sólido durante un TT típico de envejecimiento. La microestructura del material se modifica con la formación de partículas de segunda fase (β), dispersas en la fase matriz (α). (a) diagrama de fase binario A-B, (b) T vs t durante el tratamiento.

Las temperaturas de tratamiento de la Figura 1.4, T_1 , T_2 , y T_3 , se corresponden con las etapas de la secuencia previamente enunciada, típica de TT de envejecimiento. La aleación en estado de sobresaturación, después del templado, es propensa a descomponer vía procesos difusivos. Si las temperaturas seleccionadas son las adecuadas, se espera que las transformaciones microestructurales produzcan modificaciones favorables en las propiedades de interés del material y además que las mismas se presenten estables aunque el material no haya alcanzado su condición de equilibrio termodinámico (lo cual es bastante habitual).

Según el tratamiento descrito, se esperaría que las aleaciones 5xxx (Mg) y en menor medida la 3xxx y 4xxx, puedan ser sensibles a termoendurecimiento, según lo observado en la Figura 1.3. Es decir, como es esperable por la pérdida de solubilidad, ocurrirán transformaciones de descomposición de la SSS. Sin embargo, las microestructuras de partículas de segunda fase que evolucionan en estas familias de aleaciones, no endurecen significativamente el material, [9], [16]. Por ello y otras características que les son propias, las aleaciones Al-Mg son procesadas mayormente mediante tratamientos de endurecimiento por deformación (tratamiento H) con los que se obtienen las propiedades deseadas, que pueden, por cierto, bajo determinados

tratamientos, alcanzar tensiones máximas ~ 800 MPa [17]. Además, valga notar que en un trabajo reciente [18] se encuentra que el agregado de apenas 0,5%p de Cu ($\sim 0,2\%$ at) a una aleación binaria Al-Mg, conduce a un significativo termoendurecimiento ($\Delta\sigma_0 > 100$ MPa). Al parecer, aunque en pequeñas cantidades, la adición de Cu modifica notablemente la microestructura de partículas formadas por envejecimiento en aleaciones Al-Mg, este aspecto ejemplifica, en cierta forma, la complejidad inherente a las transformaciones microestructurales que suceden durante envejecimiento y su efecto sobre las propiedades macroscópicas del material.

A continuación, para establecer una vinculación de los distintos tratamientos con sus respectivas T, y además para acompañar el esquema de la Figura 1.4, se presenta un diagrama de fase binario Al-Cu (de equilibrio), que como se verá no dista mucho de la representación esquemática:

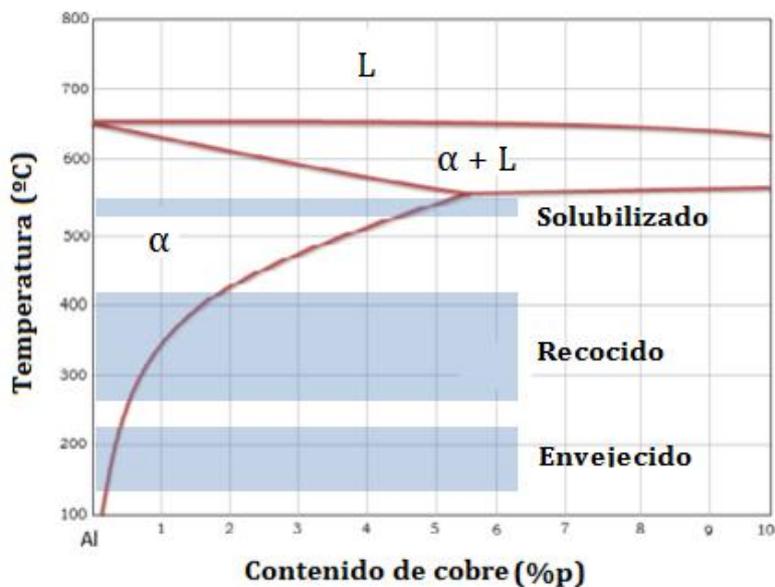


Figura 1.5 Diagrama de fase Al-Cu, extremo rico en aluminio, [10].

Se indican rangos de temperatura característicos de los tratamientos de envejecimiento, solubilizado y recocido. El rango térmico asignado a solubilizado deberá corresponderse necesariamente, para la composición particular del material, con la región monofásica de SS, la cual es conveniente mantener por debajo de la T de transformación eutéctica para evitar alguna posible fusión localizada. Como puede observarse en la Figura 1.5, en tanto mayor sea la cantidad de soluto más acotado se vuelve el rango de

temperatura de tratamiento, por lo que se requerirá un control térmico cuidadoso. En el rango de recocido, el material da lugar rápidamente al crecimiento de precipitados de equilibrio, los cuales estabilizan al material sin gran endurecimiento. La región de envejecimiento, a la que se ha dedicado mayor atención sucede a menores T permitiendo la evolución de diferentes microestructuras de precipitados, aspecto que se introducirá a continuación en la subsección 1.2.1. Este tratamiento, dependiendo de la serie de aleación, también puede efectuarse a T menores a las indicadas en la Figura 1.5, por ejemplo a T_{amb} , envejecimiento natural.

❖ **Reacción de descomposición de la SSS**

Debido al evidente interés sobre la posibilidad de optimizar ciertas propiedades fisicoquímicas en particular, los procesos por los cuales se descompone la solución sólida se continúan estudiando, principalmente en aquellos sistemas metálicos en los que se encontró una respuesta favorable al termoendurecimiento [11], [19]–[21].

La descomposición de la SSS ocurre según la siguiente secuencia, la cual es común a las distintas aleaciones de Al termoenvejecibles:

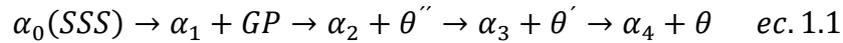
*SSS → conglomerados de soluto y zonas GP → precipitados intermedios
→ precipitados de equilibrio*

La reacción ocurre a través de la evolución de una serie de estructuras tendientes a la minimización de la energía libre del sistema, todas ellas estructuras de transición, metaestables [22]. La secuencia de descomposición culmina con la formación de las partículas de segunda fase de equilibrio a la T del tratamiento.

Los principales sistemas metálicos base Al termoenvejecibles son: Al-Cu; Al-Cu-Mg (Ag, Li); Al-Mg-Si-(Cu); Al-Zn-Mg-(Cu); Al-Li-(Cu); Al-Ag; entre otros [5], [22].

A continuación, con la intención de introducir algunas nociones termodinámicas básicas sobre este tipo de procesos, se presenta un ejemplo clásico correspondiente a la descomposición de la SSS del sistema binario Al-

Cu. En tal sistema la secuencia de descomposición habitualmente aceptada puede escribirse de la siguiente manera:



con GP, θ'' y θ' estructuras metaestables y θ de equilibrio (CuAl_2), de estructura tetragonal compleja centrada en el cuerpo y completamente incoherente con la matriz de Aluminio. α_0 es la SSS y α_1, α_2 , etc, la solución sólida (de distinta composición), asociada a la presencia de las distintas estructuras de transición.

En la siguiente figura, se presenta una representación esquemática que refleja la reacción de descomposición de la SSS (ec 1.1) en un diagrama de energía libre del sistema Al-Cu, involucrando las distintas estructuras de precipitados [22]:

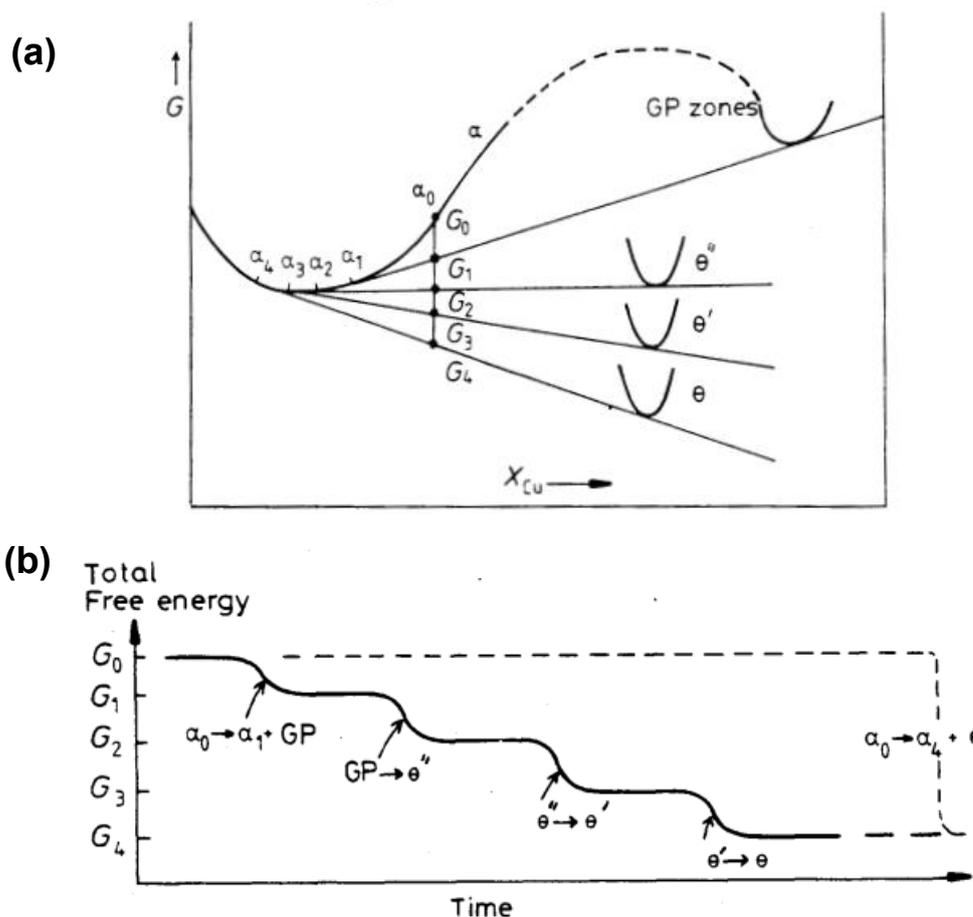


Figura 1.6 Esquemáticamente, (a) diagrama de energía libre del sistema Al-Cu (b) evolución de la energía libre del sistema con el tiempo de envejecimiento.

En la Figura 1.6 (a) puede observarse el sistema en las distintas instancias de la secuencia de la ec.1.1 y como la energía libre total se va minimizando con la evolución de la solución sólida y las estructuras de precipitados de transición formadas, lo cual queda luego representado en la Figura 1.6 (b) en función del tiempo de evolución del proceso.

Pese a que, en cualquier caso, la descomposición de la SSS tiende al equilibrio termodinámico del sistema, existen estados intermedios, metaestables, que dentro de cierto intervalo de T y t permanecen sin modificaciones, por lo que pueden aprovecharse las propiedades obtenidas. Estos estados de metaestabilidad producen una reducción de energía en el sistema menor que la correspondiente a la transformación completa, Figura 1.6(b). Pero, lo interesante es que cada una de estas etapas (reacciones dentro de la secuencia de descomposición) habilita la evolución del sistema con energías de activación para las transformaciones considerablemente menores que la necesaria para la transformación directa. Esquemáticamente [22]:

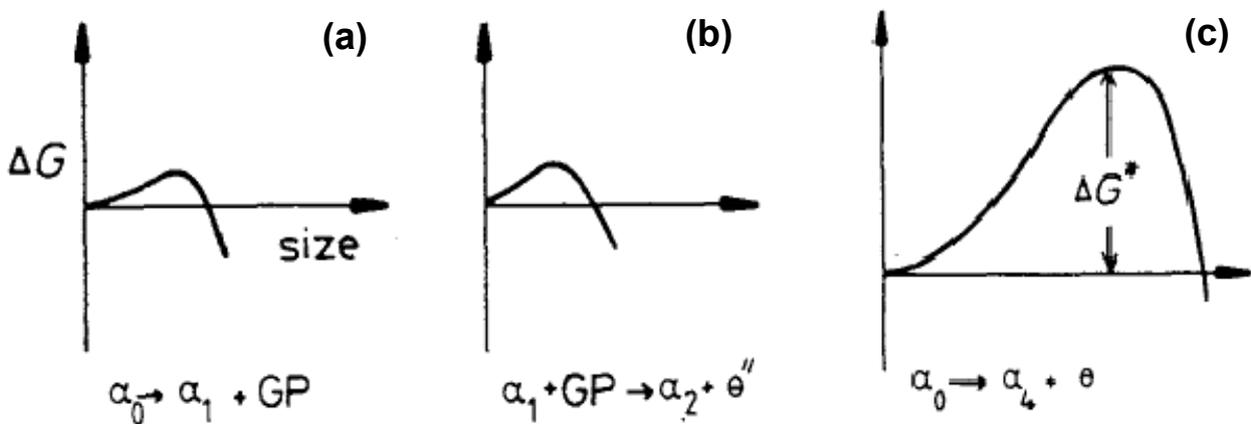


Figura 1.7 Energía libre de activación para la formación de diferentes fases de transición. (a) y (b) reacciones metaestables (c) transformación directa con la formación de precipitados de equilibrio. Ver correspondencia con ec.1.1 y Figura 1.6. La altura de los picos, ΔG^* , representa la barrera energética para la formación de las distintas fases.

Al inicio, la descomposición de la solución sólida en conglomerados/GP, es termodinámicamente favorable posiblemente debido a que su formación presenta una barrera energética o energía de activación, menor que otra

estructuras, lo cual puede que entre otros aspectos esté vinculado a la baja energía de formación de superficie partícula-fase matriz, relacionada con el grado de coherencia de las partículas formadas. Este aspecto puede visualizarse, en la Figura 1.8 mediante tres casos bien diferenciados:

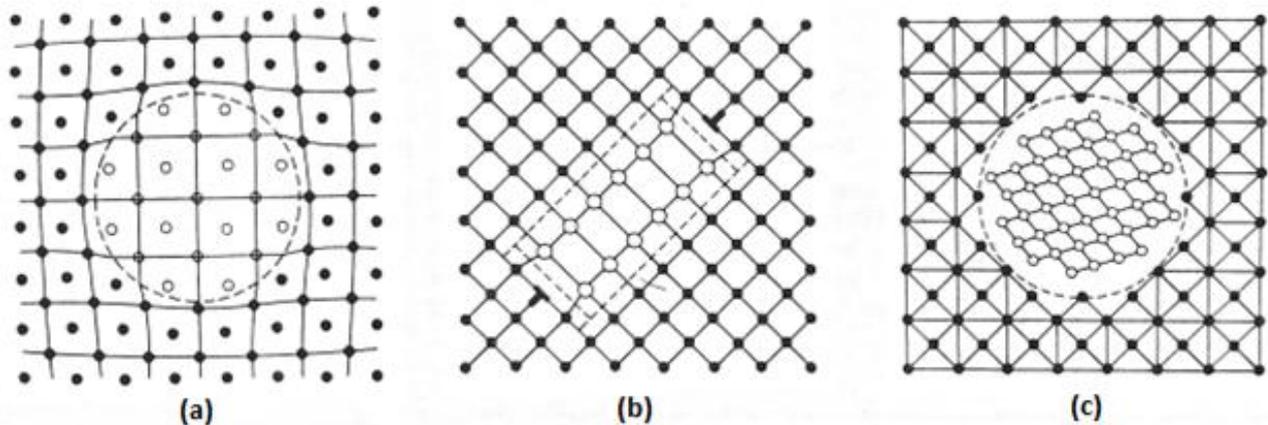


Figura 1.8 Precipitado inmerso en la fase matriz (a) completamente coherente, (b) parcialmente coherente, (c) incoherente,[23].

Cada uno de estos implica a igual volumen de precipitados, diferentes energías de interface. Para la formación de una partícula coherente los parámetros de red de la fase matriz y precipitados deben ser similares, incrementándose la distorsión de las redes (“misfit”) en la medida que la diferencia de parámetros se incrementa (Figura 1.8 (a)). La formación de precipitados semicoherentes suele requerir de algunos defectos que ayuden al acomodamiento entre las diferentes estructuras, puede que como en la Figura 1.8 (b) coincidan en buena medida alguno de los parámetros de red y otros no. En cualquiera de estos dos casos existirá un número limitado de orientaciones relativas entre la fase matriz y los precipitados. En el caso de precipitados incoherentes la energía de interface es mucho mayor y no existe ninguna relación de orientación entre las estructuras, por lo que los precipitados incoherentes suelen presentarse orientados (cristalográficamente) al azar, [23].

Luego en la sección 4.4.1.2, se describe en detalle la variación de la energía libre del sistema y su dependencia con la T, para el caso particular de nucleación homogénea.

❖ Vacancias

Cuando la aleación es templada desde la temperatura (T) de solubilizado, se retienen no sólo los solutos sino también la concentración de vacancias (C_v) de equilibrio a la T de solubilizado. La concentración de este defecto cristalino de equilibrio, es fuertemente dependiente de la T, véase [5]:

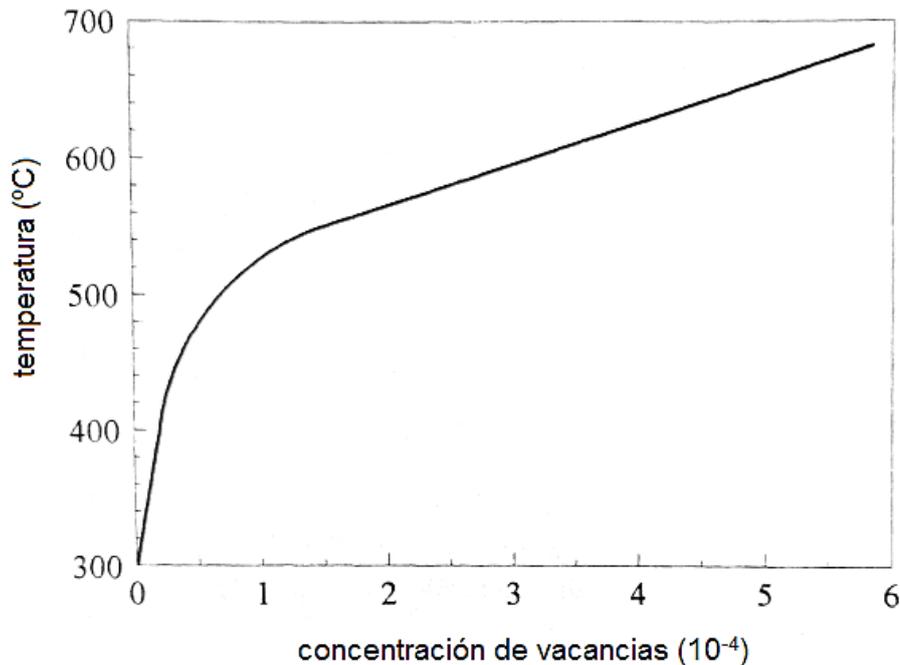


Figura 1.9 Concentración de vacancias de equilibrio en aluminio puro en función de la temperatura. Concentración expresada en N.º de vacancias/N.º de sitios de red (equivalente a concentración atómica) [5].

A temperaturas cercanas a la de fusión del aluminio puro ($T_f \sim 660^\circ\text{C}$) se tiene en equilibrio (Fig 1.9) aproximadamente 5 vacancias cada 10000 átomos. Si se toma como referencia una T característica de los tratamientos de solubilizado de aleaciones termoenvejecibles ($\sim 500^\circ\text{C}$), puede esperarse obtener (fuera de equilibrio) una concentración $C_v \sim 1 \times 10^4$, esto si se realiza un enfriamiento lo suficientemente rápido para inhibir la pérdida de vacancias. En tal caso las vacancias retenidas evolucionarán luego del templado disminuyendo hasta alcanzar su concentración de equilibrio a la correspondiente temperatura (por ejemplo la T del envejecimiento isotérmico), al eliminarse por interacción con dislocaciones o al migrar hacia algún otro sumidero (bordes de grano principalmente y otras interfaces). Hasta que esto

sucedan, su presencia (en exceso) interviene en la formación de las estructuras de transición. Si bien su efecto sobre los procesos dependerá de cada sistema metálico, de las especies atómicas presentes, de la T de envejecimiento y de las estructuras de transición que evolucionen, existen dos aspectos generales a mencionar:

- La concentración de vacancias en exceso incrementa la velocidad de difusión de solutos en la fase matriz. Esto tiene consecuencias directas en la cinética de los procesos de nucleación y crecimiento de partículas de segunda fase [22], [24].
- Las vacancias pueden incorporarse a las estructuras de las partículas metaestables, lo que favorece a su nucleación debido a una posible disminución de la deformación elástica asociada al “acomodamiento” matriz –precipitado (caso precipitados coherentes, ver Figura 1.8(a)). Es decir, la presencia de vacancias permite compensar en cierta medida las diferencias de radio atómico entre los solutos y el Al, [24]–[26].

Valga notar que, llamativamente, esto ocurre aun siendo que la concentración de vacancias retenidas por templado ($\sim 10^{-4}$) es al menos 2 órdenes de magnitud menor que la concentración de solutos ($\sim 10^{-2}$), lo que indica la importancia de estos defectos (dado que contribuyen en el proceso de transporte de soluto) en el reordenamiento del sistema tendiente a recuperar el equilibrio termodinámico.

A continuación, se presenta un fenómeno visible en la microestructura de precipitados obtenida por envejecimiento, este evidencia claramente la relevancia que tiene la presencia de vacancias en exceso sobre las transformaciones de fase.

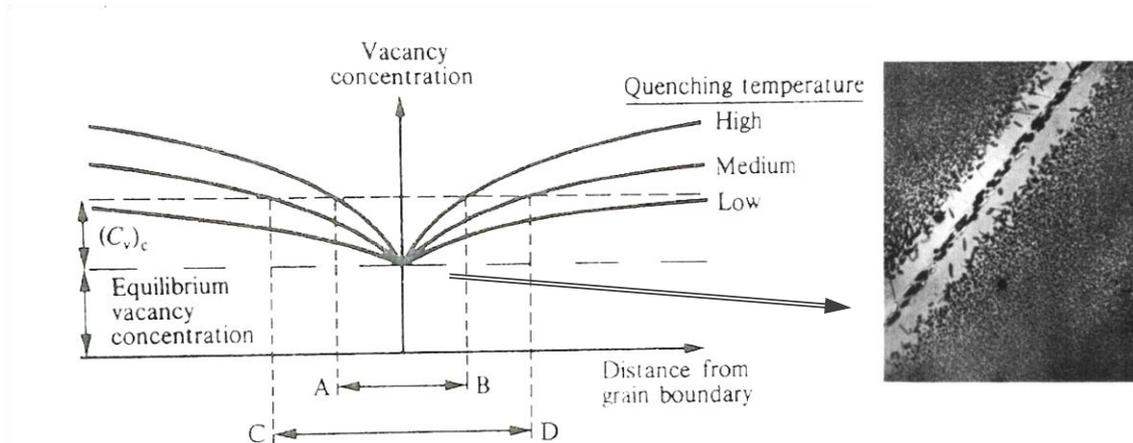


Figura 1.10 Zona libre de precipitados (ZLP) debido a la difusión de vacancias hacia el borde de grano. En (a) esquema del perfil de C_v en la cercanías al borde de grano [23]. En (b) ZLP en una aleación Al-Zn-Mg templada en agua desde 465°C y envejecida 12h a 180°C [24].

Puede observarse que durante el templado se establece un perfil de concentraciones (C_v) en las cercanías al borde de grano (sumidero de vacancias). La concentración será mayor cuanto más elevada sea la T desde la que se realice el templado (“quenching temperature”). En el límite con el borde de grano se establece rápidamente la concentración de vacancias de equilibrio.

La disminución de la concentración de vacancias a niveles por debajo del valor crítico $(C_v)_c$ (ver Figura 1.10 a) en cercanías de los bordes de grano, impide la nucleación de precipitados generando zonas libre de precipitados (ZLP), esta situación puede observarse en la micrografía de la Figura 1.10 b. La presencia de precipitados en borde de grano se debe a que estos son sitios de nucleación heterogénea.

El ancho de las zonas (A-B y C-D en la figura 1.6) es dependiente de la T de “quenching”, ya que en la medida que se retienen una menor cantidad de vacancias en exceso, al establecerse el perfil de concentraciones, la zona afectada (ZLP), $C_v < (C_v)_c$, termina siendo mayor.

De igual forma puede analizarse el efecto de la velocidad de enfriamiento. Si esta es lo suficientemente rápida como para lograr retener gran parte del soluto y de las vacancias de equilibrio a alta temperatura, la ZLP será estrecha, mientras que en la medida que se reduzca la velocidad de

enfriamiento, la concentración de vacancias en exceso obtenida será menor y consecuentemente la ZLP se presentará ensanchada, como sucede para velocidades de enfriamiento lento o intermedio, por ejemplo en templados en aire o en aceite [22], [24].

Queda así introducida la importancia del adecuado control de la temperatura de solubilizado y de la selección del medio adecuado de templado. Ambas variables poseen un rol de central relevancia en los procesos de termoenvejecimiento, por su efecto sobre la concentración de solutos y vacancias.

1.3 Aleaciones Al-Zn-Mg-(Cu), serie 7xxx

Actualmente se emplean aleaciones comerciales termoestables base aluminio de la serie 7xxx en aplicaciones de gran exigencia mecánica en las que el peso de los componentes es un factor de diseño sumamente relevante. Por tal motivo encuentran aplicación, sustituyendo en muchos casos a los aceros, en los sectores aeronáutico, automotriz, tornillería, industria deportiva, armamentística, etc. La amplia variedad de aplicaciones de estas aleaciones radica en que las mismas combinan resistencia a la corrosión con una muy buena relación entre densidad y propiedades mecánicas.

A continuación puede verse la distribución en el uso de materiales, particularmente en el sector de aviación:

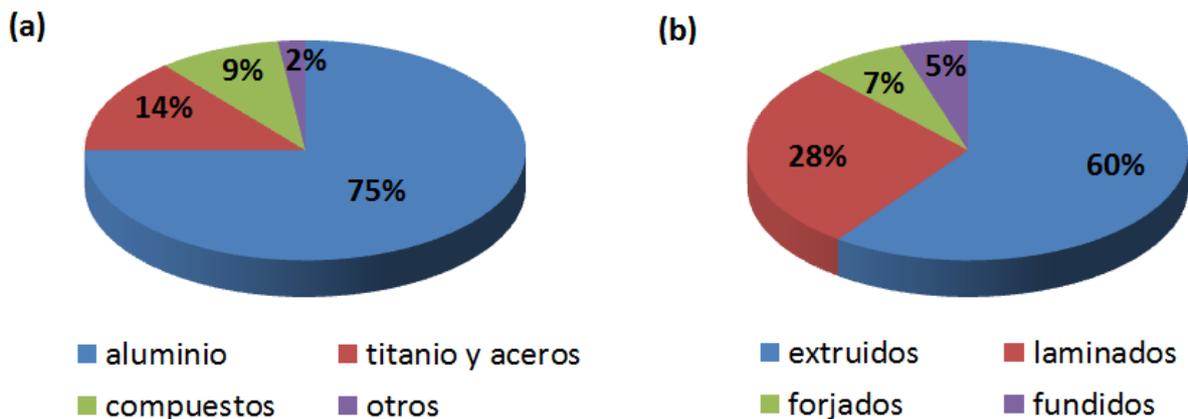


Figura 1.11 Distribución de la utilización de materiales para la construcción de aeronaves en fracción % en masa; (a) según los principales tipos de materiales empleados; (b) en aleaciones de aluminio según los distintos procesos de fabricación [27], [28].

Como surge inmediatamente de la observación de la Figura 1.11 (a), las aleaciones de aluminio son de central relevancia para la construcción de aeronaves. Particularmente, las de alta resistencia mecánica, serie 2xxx y serie 7xxx son las más utilizadas y representan alrededor del 70 % de los materiales de uso estructural en aeronaves [27]. Otras aleaciones de Al del sistema Al-Li y compuestos de matriz metálica también se han ido incorporando, aunque se utilizan en menor proporción.

Por otra parte, en la Figura 1.11 (b), puede observarse la distribución de las aleaciones de aluminio de uso en aviación según los distintos procesos de fabricación (distintos productos). Se distingue que en su gran mayoría (95%) se producen por procesos de conformado plástico, entre los que destacan los procesos de extrusión (60%) y de laminado (28%). Estos dos procesos dan lugar a perfiles y chapas de importantes dimensiones que representan aproximadamente el 65% del peso total estructural de las aeronaves.

Con mismo propósito, la construcción de vehículos livianos, la industria automotriz también ha ido incorporando aleaciones de aluminio en sus diseños, aunque su empleo no está aún muy extendido. El acero sigue siendo el material de uso convencional. Pese a ello, en algunos vehículos livianos, las aleaciones de aluminio representan más del 50% del peso de la carrocería, lo que conlleva una reducción de ~34%p (relativo al uso de aceros) [29]. Principalmente se utilizan aleaciones de la serie 5xxx y 6xxx, reservándose la serie 7xxx para ciertas aplicaciones especiales donde se tengan solicitaciones de gran exigencia mecánica. Persiste el interés por aumentar el uso de aleaciones de aluminio de alta resistencia (7xxx), por ejemplo en autopartes de chapa conformada y otros elementos estructurales [30], [31], aunque se presentan algunas dificultades tecnológicas que desmotivan su uso, como la mayor complejidad en los procesos de soldadura y otros aspectos tecnológicos vinculados a los procesos de fabricación de aleaciones de aluminio de alta resistencia [10], [30], [32].

1.3.1 Diagramas de fase

Considerando que las aleaciones de la serie 7xxx contienen como principales aleantes; Al, Zn, Mg y Cu; a continuación se presentan los diagramas de fase binarios Al-X que permiten adquirir simplifcadamente algunas nociones acerca de este sistema metálico:

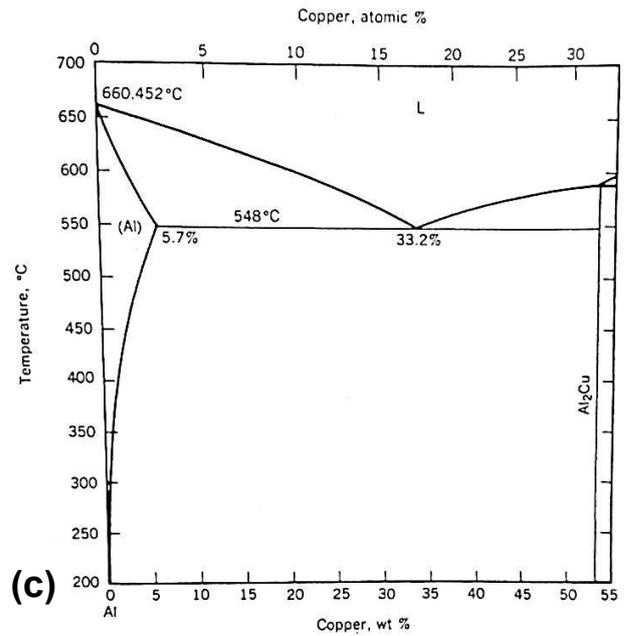
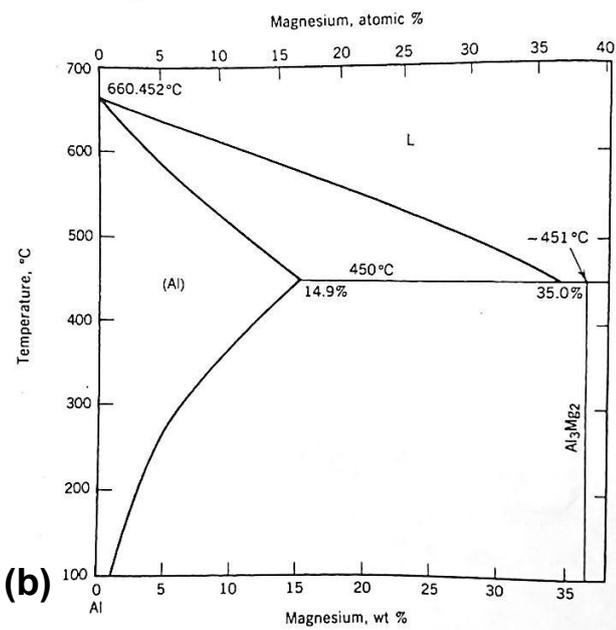
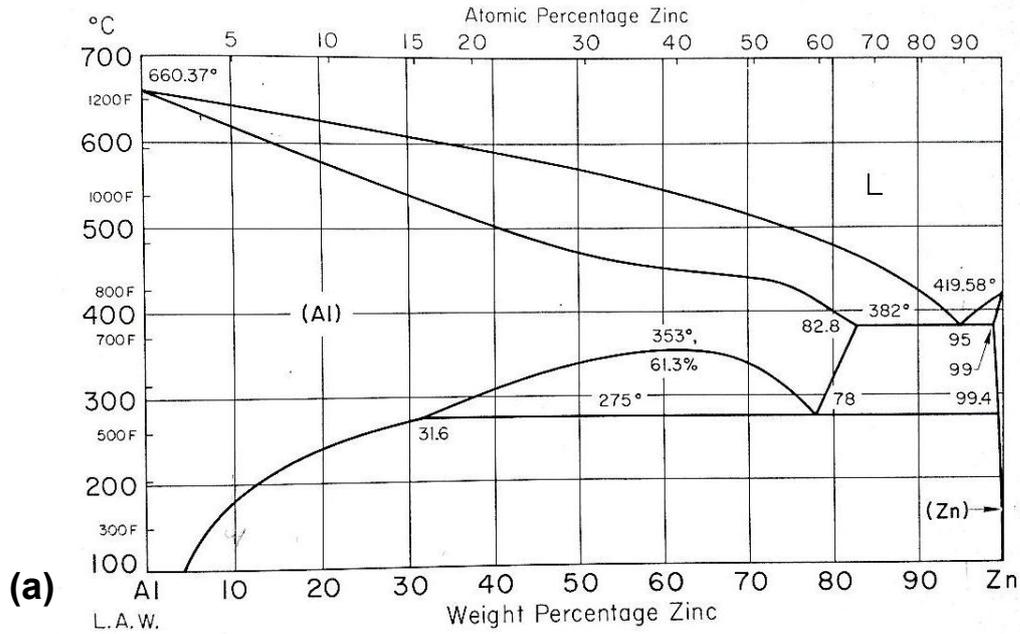


Figura 1.12 Diagramas de fase binarios (a) Al-Zn [33], (b) Al-Mg [5],
(c) Al-Cu [5]

Puede observarse que los tres elementos muestran ser solubles en la fase rica en aluminio de estructura FCC (suele denominarse fase matriz, y se indica como fase α o simplemente (Al)). Estos se incorporan conformando una solución sólida sustitucional, que en su condición de saturación presenta una

composición dependiente de la temperatura, aspecto de central importancia para los TT de envejecimiento, al que se hizo mención previamente en la subsección 1.2.

Particularmente, se puede ver en la Figura 1.12 (a) que el Zn muestra una notable solubilidad, alcanza a los 382°C su valor máximo, 82,8 %p de Zn. Para soluciones ricas en aluminio, la solución binaria satura para un contenido de 4% de Zn a los 100°C y de 31,6% de Zn a los 275°C.

Por otra parte, en la Figura 1.12 (b) y (c) se aprecia que tanto el Mg como el Cu presentan solubilidades bastante menores que las del Zn. A la temperatura eutéctica se tiene la solubilidad máxima: en el caso del sistema Al-Mg, 14,9%p Mg a 450°C y en el caso del sistema Al-Cu, algo menor aún, 5,7%p a 548°C. En todos los casos, por debajo de la temperatura eutéctica la solubilidad se reduce con la disminución de la temperatura. El Cu se presenta prácticamente insoluble en (Al) por debajo de los 250°C, el Mg conserva una solubilidad de ~1%p a 100°C.

Además, a diferencia del sistema Al-Zn tanto el Cu como el Mg forman compuestos intermetálicos con el aluminio: siendo CuAl_2 y Al_3Mg_2 los intermetálicos con mayor contenido de aluminio para cada sistema binario, respectivamente.

Si bien, lo observado en los diagramas de fases binarios ya proporciona algo de información acerca de la afinidad entre las distintas especies químicas y posibles fases presentes en aleaciones 7xxx, a continuación se presentan algunos diagramas de equilibrio del sistema ternario (Al-Zn-Mg) y cuaternario (Al-Zn-Mg-Cu). Como se verá, aparecen otras fases de equilibrio, que son características de cada sistema:

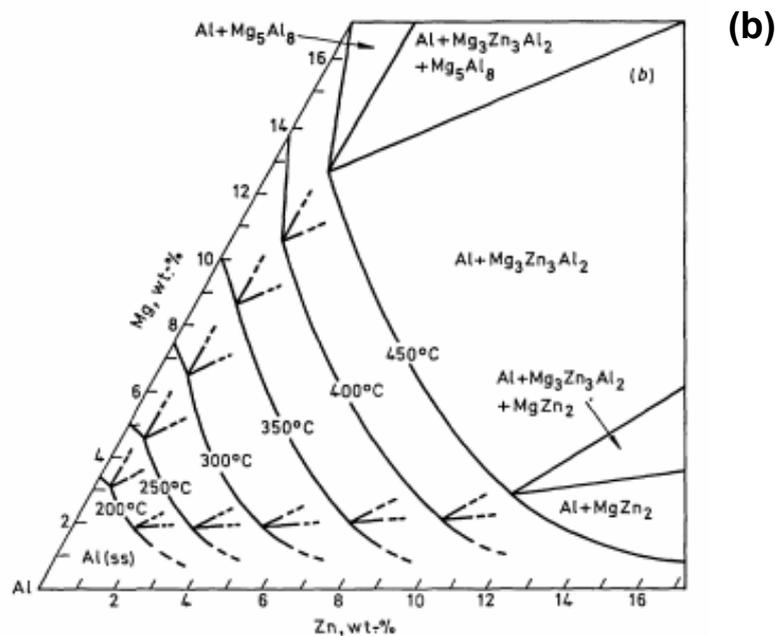
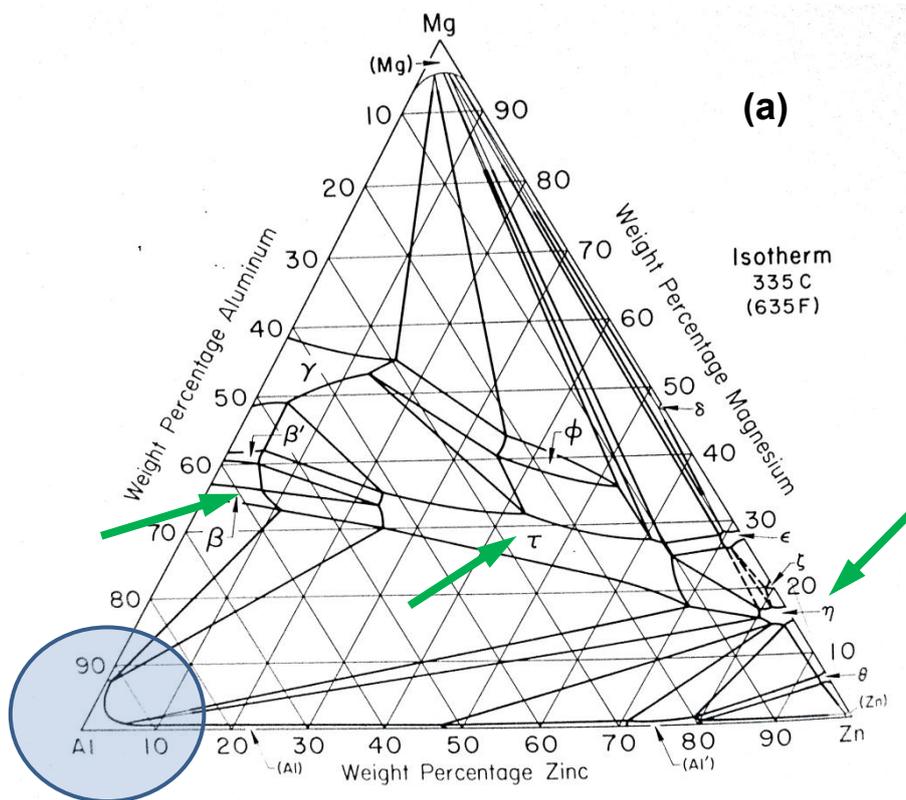


Figura 1.13 Diagrama ternario Al-Zn-Mg (a) corte isotérmico a 335°C [33], (b) esquina rica en aluminio, líneas de solvus a distintas T (límite de la región monofásica (Al)) [34].

En la figura 1.13 (a) se observa un sistema metálico con numerosos campos de fase. Para simplificar la observación, se señalan (flechas verdes) las principales fases intervinientes en aleaciones Al-Zn-Mg para composiciones

ubicadas en la región rica en aluminio. Estas son: η (MgZn_2), fase T o τ ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$) // $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$, β (Mg_5Al_8).

Luego en el diagrama de la Figura 1.13 (b) se observa ampliada la región correspondiente al área sombreada en el diagrama (a) (esquina del Al). Se indican los distintos campos de fases y las curvas del límite de solubilidad (solvus). Dependiendo de la temperatura y de la composición, el material podrá encontrarse en un campo monofásico (Al), bifásico (Al+ intermetálico) o trifásico (Al+ dos intermetálicos).

Y, por último, para el sistema cuaternario, AL-Zn-Mg-Cu:

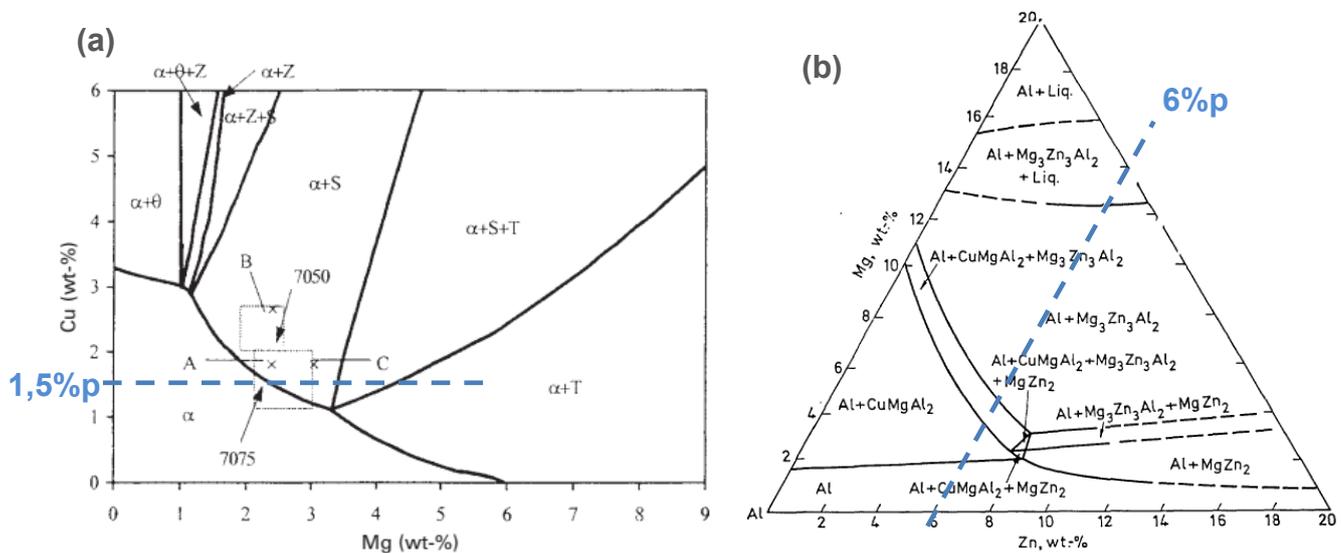


Figura 1.14 Corte isotérmico a 460°C, diagrama de equilibrio del sistema cuaternario Al-Zn-Mg-Cu; (a) con un contenido de 6%p de Zn [35]; (b) con un contenido de 1,5%p de Cu [34].

En la Figura 1.14 se presentan cortes isotérmicos a 460°C del diagrama cuaternario del sistema Al-Zn-Mg-Cu. En estos, se observan las siguientes fases: η (MgZn_2), fase T ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ // $(\text{Al,Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$), S (CuMgAl_2), θ (CuAl_2), Z ($\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$).

Es interesante notar como se modifican los límites de solubilidad del sistema Al-Zn con la adición de Mg y Cu. Por ejemplo, si se considera una composición Al, Zn 6%p, a $T > 120^\circ\text{C}$ se tiene todo el Zn disuelto (ver Figura 1.12 (a)). Al alearlo con Mg, supongamos que se incorpora 2,5%p, el sistema ternario Al-Zn-Mg alcanza la solución sólida (SS) recién a $T \sim 325^\circ\text{C}$ (ver Figura

1.13). Y al incorporarle Cu, obteniendo por ejemplo una aleación de composición Al-6,0 Zn-2,5 Mg- 1,5 Cu (%p), como puede verse en la Figura 1.14(b), a los 460°C (T de corte isotérmico) aún no se alcanza la SS, resta disolverse parcialmente la fase S (CuMgAl₂). Para la composición antes mencionada se espera que la fase S se disuelva completamente por encima de los 470°C [35].

Claramente, este ejemplo vuelve evidente la complejidad que presentan las aleaciones 7xxx, que valga señalarlo, contienen además otros elementos químicos, deseados e impurezas. Estos, dan lugar asimismo a la formación de otras fases de equilibrio, ampliando el abanico de posibles partículas intermetálicas presentes en aleaciones de aluminio 7xxx. En el Capítulo 3, se profundizará sobre las distintas partículas de segunda fase habitualmente presentes en aleaciones 7xxx. Entre ellas se observará la relevancia que presentan los elementos químicos presentes en concentraciones menores (<0,5%p) en la microestructura de estos materiales.

Hasta aquí se han introducido algunos de los diagramas de fase de mayor importancia, fundamentales para la comprensión del sistema Al-Zn-Mg-Cu. Como se ha visto, brindan información de las fases que pueden presentarse según la composición y la temperatura, necesaria para el adecuado diseño de los tratamientos térmicos. Por supuesto, son diagramas de equilibrio, no contienen información alguna de las fases metaestables que evolucionan en esta familia de materiales durante los procesos de envejecimiento, aunque tal como se introdujo previamente, las secuencias de descomposición de la SSS finalizan en las fases de equilibrio a la temperatura del tratamiento térmico.

1.3.2 Desarrollo en aleaciones de aluminio 7xxx

A continuación se presentan comparativamente algunas características y propiedades de las principales aleaciones de la serie 7xxx en vinculación al año de aparición de las mismas. El orden cronológico permite, en cierta manera, dar cuenta del desarrollo tecnológico sobre estos materiales y distinguir aquellas propiedades de relevancia en lo que hace al empleo de aleaciones de

aluminio termoenvejecibles de la serie 7xxx, principalmente en el área aeroespacial.

Comenzando por una de las propiedades de central importancia en materiales de uso estructural, la tensión de fluencia (σ_0), la siguiente figura presenta su evolución según las aleaciones más representativas desarrolladas en cada época.

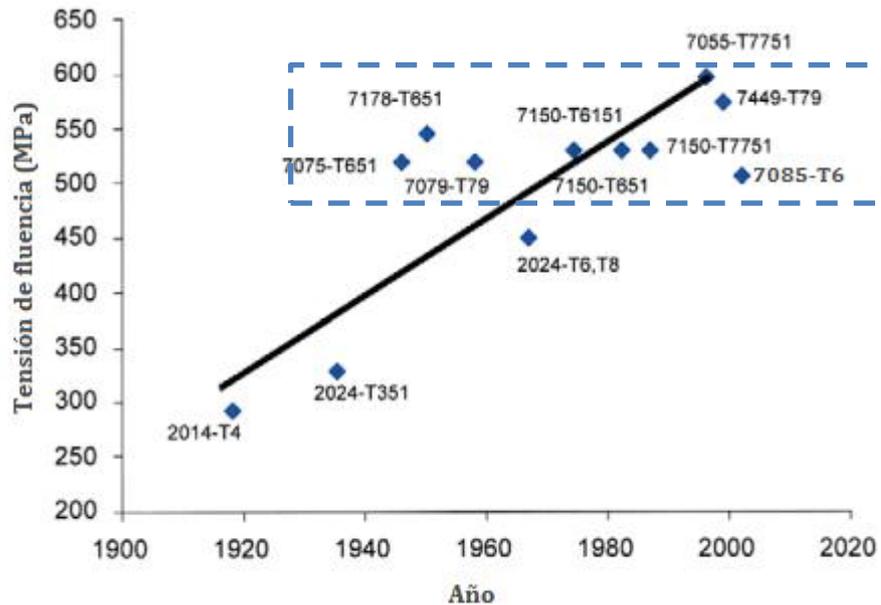


Figura 1.15 Tensión de fluencia de aleaciones termoenvejecibles 2xxx y 7xxx según el año en que fueron introducidas. Fuente: Williams y Starke (2003) [28]. Se incorpora una de las últimas aleaciones desarrolladas, 7085 [36].

Como puede verse en la Figura 1.15, la serie 7xxx permite obtener un notable incremento en la resistencia mecánica de aleaciones termoenvejecibles base Al, superando claramente a sus predecesoras de la serie 2xxx. Sin embargo, al observar solamente el conjunto de aleaciones 7xxx, es evidente que, si bien puede distinguirse un incremento en σ_0 en algunas de las aleaciones (es el caso por ejemplo de la 7178 y la 7055), en general su valor se mantiene acotado ($\sigma_0 \sim 530$ MPa), ver recuadro punteado en la Figura 1.15. La mayor parte de las aleaciones presenta valores $500 \text{ MPa} < \sigma_0 < 550 \text{ MPa}$.

Esto deja claro que existen otras propiedades, además de la resistencia mecánica, que han guiado el desarrollo de estos materiales. En la siguiente figura pueden observarse algunos aspectos de interés:

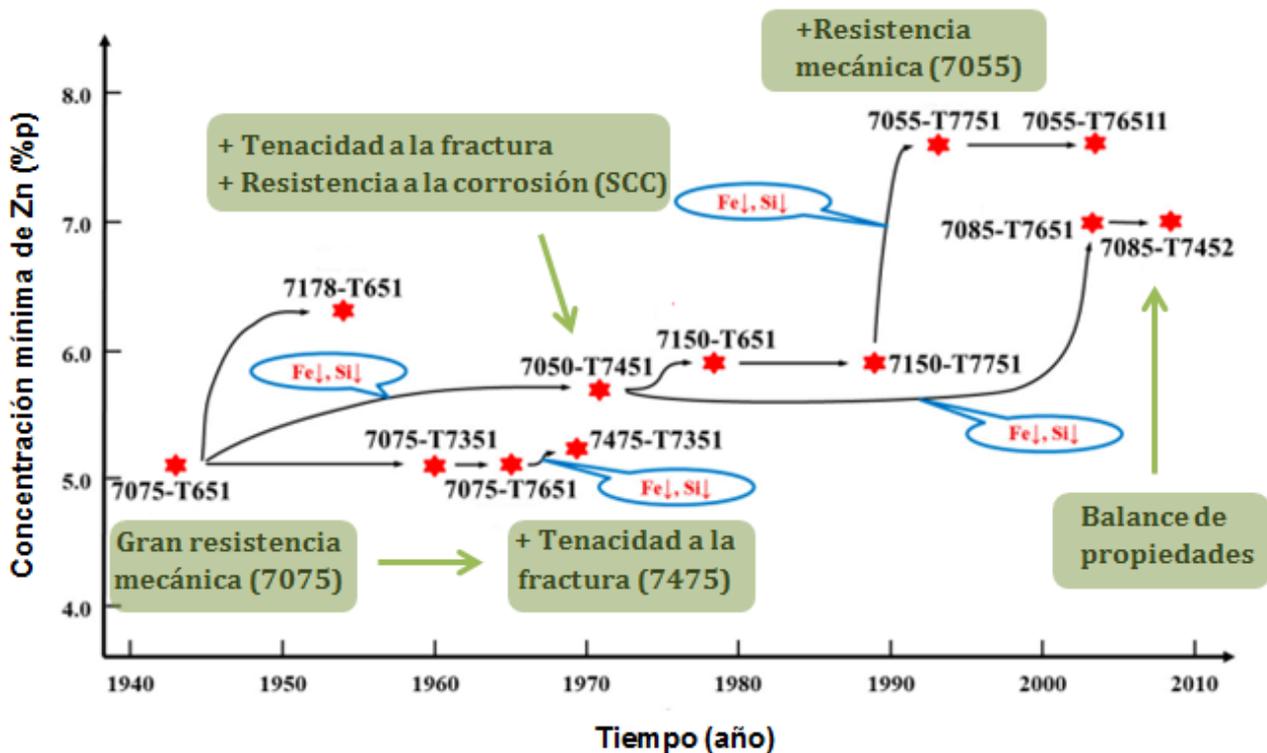


Figura 1.16 Cronología en el desarrollo de aleaciones 7xxx, sus propiedades destacadas y el contenido de Zn (%p), [27].

Puede distinguirse que el desarrollo de aleaciones 7xxx refleja en general una tendencia a un mayor contenido de Zn y una disminución en el contenido de impurezas (como el Fe y Si). Mediante reformulaciones de composición y los adecuados tratamientos térmicos se ha ido optimizando el sistema metálico buscando obtener balances convenientes entre sus propiedades.

Sin entrar en detalles sobre los valores de las distintas propiedades, en general, el desarrollo tecnológico sobre aleaciones de la serie 7xxx se ha enfocado en mejorar algunas propiedades como la resistencia a la fatiga, tenacidad a la rotura, resistencia a la propagación de grietas, resistencia a la corrosión y resistencia a la rotura por corrosión bajo tensión (SCC). De esta forma se tiende a ir incrementando las prestaciones y la durabilidad de estos materiales. Por supuesto manteniendo la resistencia mecánica acotada dentro de los valores característicos de la serie (ver Figura 1.15), [27], [37].

Una de las últimas aleaciones desarrolladas, la aleación 7085 (7,5% Zn, 1,5% Mg, 1,6% Cu), refleja este aspecto, mantiene una buena resistencia mecánica, aunque con valores ligeramente disminuidos $\sigma_0 \sim 500 \text{MPa}$ (ver Figura 1.15) y buena ductilidad (elongación del 14%) [36], siendo una alternativa en remplazo de por ejemplo la 7075, debido a sus ventajas relativas dadas por el incremento en la resistencia a la corrosión, tenacidad a la fractura, resistencia a la fatiga, acompañadas con una baja sensibilidad a la velocidad de templado [38], [39]. Este último aspecto es sin duda de gran importancia tecnológica para los procesos de fabricación.

Por último, es interesante notar que el desarrollo en la serie 7xxx presenta un denominador común: la tendencia a disminuir la concentración de impurezas. En algunas aleaciones, se presentan requerimientos de concentración por debajo del 0,1%p para varios de los elementos usualmente presentes (Fe, Si, Mn, Ti, etc.), ver Figura 1.16 y remitirse a [7] para ver los límites de composición química de cada aleación. Este aspecto, claramente impacta en el costo de las aleaciones y además va en detrimento de la sustentabilidad de estos materiales, ya que las rigurosas especificaciones de composición representan grandes dificultades para la elaboración de aleaciones a partir de la refusión de chatarra de aluminio, por más que esta sea adecuadamente seleccionada [3]

1.3.3 Aleaciones de aluminio 7x75

Dentro de este subgrupo de aleaciones, las 7x75, se encuentra la aleación original (7075) y dos variantes de la misma, estas aleaciones son las denominadas 7175 y 7475. Ambas establecen una composición química más acotada de elementos indeseados tales como el Fe, Mn, Si y Ti, y contienen aproximadamente la misma concentración de aleantes mayoritarios, incluido el Cr.

La composición química de las distintas aleaciones del subgrupo se presenta a continuación en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Composición química de aleaciones 7x75 (%p)

Designación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Otros-cada uno	Otros-todos	Al
7075	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	0.20	0.05	0.15	resto
7175	0.15	0.20	1.2-2.0	0.10	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	0.10	0.05	0.15	resto
7475	0.10	0.12	1.2-1.9	0.06	1.9-2.6	0.18-0.25	5.2-6.2	0.06	0.05	0.15	resto

Las dos versiones modificadas tienden a mejorar algunos de los aspectos más deficientes de la 7075. Particularmente la aleación 7475, de gran importancia tecnológica (ver Figura 1.16), ha sido desarrollada para aplicaciones que requieren una combinación de elevada resistencia mecánica (propia de la 7075), tenacidad a la fractura y resistencia a la propagación de grietas por fatiga [38].

En la siguiente figura pueden verse las diferencias en algunas propiedades de interés entre distintas aleaciones, incluidas la 7075 y la 7475:

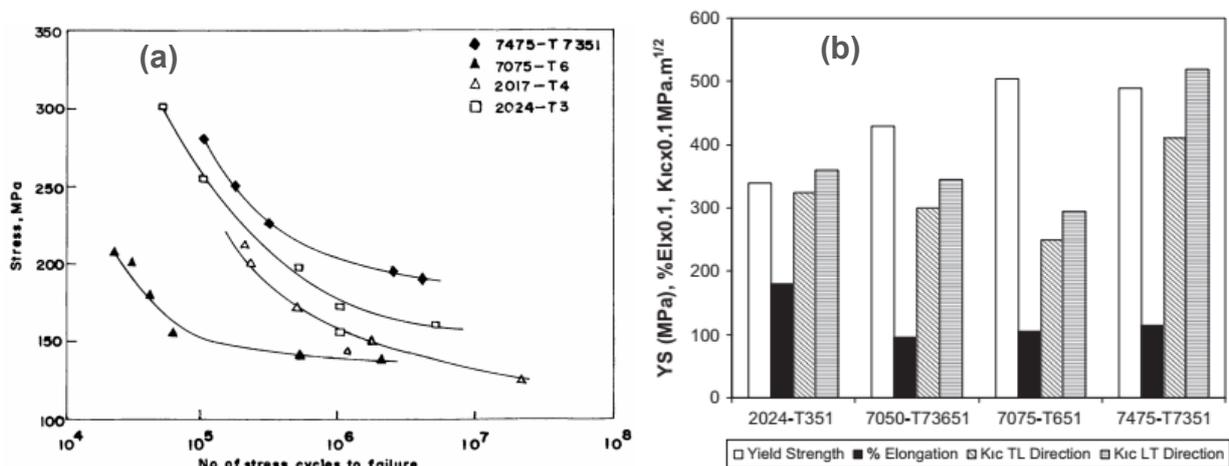


Figura 1.17 Propiedades de aleaciones termoenviejecibles 2xxx y 7xxx entre estas la 7075 y 7074; (a) resistencia a la fatiga, tensión vs N.º de ciclos, [40]; (b) tensión de fluencia, elongación % y tenacidad a la fractura K_{IC} [38].

Es claro que comparativamente la 7475 muestra notables mejoras con respecto a la 7075, tanto en la resistencia a la fatiga como en la tenacidad a la

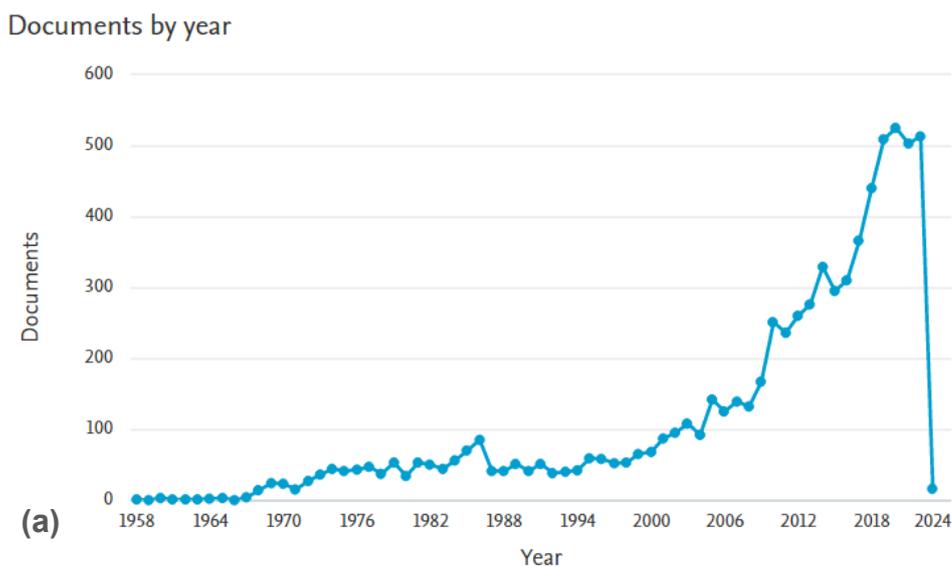
fractura en la que la 7475 presenta por ejemplo valores ~40% superiores que la 7075. Por otra parte, la tensión de fluencia y la ductilidad muestran valores similares, [40].

❖ Aleación 7075

En el contexto presentado y pese a haberse desarrollado una gran cantidad de otras aleaciones Al-Zn-Mg-Cu, la 7075 permanece como material de referencia de la serie 7xxx. Bajo el tratamiento T6 presenta una relación resistencia/peso elevada, bajo costo de producción y buena maquinabilidad, aspectos por lo que sigue siendo un material requerido y extendidamente empleado en partes estructurales de aeronaves [10], [38].

Además, valga destacar, que esta aleación en particular ha sido muy estudiada por su gran importancia tecnológica y actualmente a casi 80 años de ser utilizada por primera vez (introducida por Alcoa en 1943 [27]), continua siendo intensivamente investigada, buscando aprovechar toda su potencialidad y permitiendo asimismo avanzar en el conocimiento sobre el sistema metálico Al-Zn-Mg-Cu.

Con el propósito de evidenciar claramente este aspecto, a continuación se presenta un reporte estadístico adquirido de una base de datos bibliográfica de resúmenes y citas de artículos de revistas científicas (Scopus):



Documents by subject area

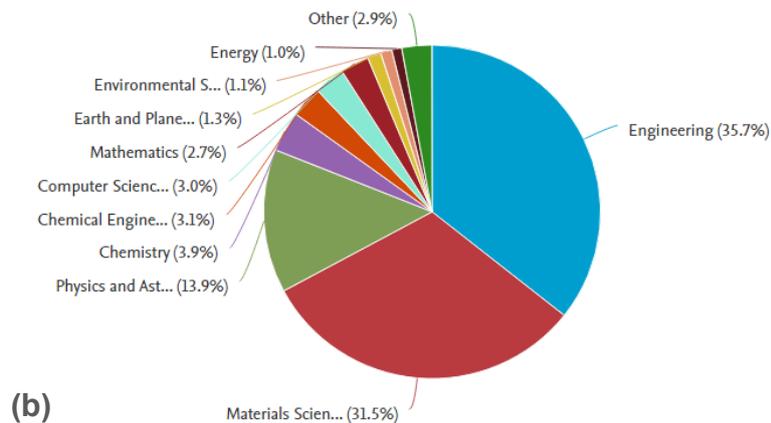


Figura 1.18 Datos estadísticos de publicaciones científicas sobre la aleación 7075; (a) cantidad de documentos por año; (b) distribución de las publicaciones por área de conocimiento. Fuente: Scopus, [41].

Es interesante de resaltar la tendencia creciente de publicaciones científicas sobre esta aleación. La gran cantidad de publicaciones, con ~500/año entre el 2018 y 2022, evidencia la notable importancia de la aleación 7075 en ciencia y tecnología. Las principales áreas de conocimiento dedicadas a su estudio, como es de esperarse, son: Ingeniería, Ciencia de Materiales, Física y Astronomía; estas involucran más del 80 % del total de publicaciones.

Queda de esta forma presentado el marco contextual en lo que hace a ciencia e ingeniería de aleaciones termoestables base aluminio, con particular atención sobre la serie 7xxx.

1.4 Trabajo de Tesis

El presente trabajo de tesis se inserta en el área de ciencia de materiales, concretamente en el estudio de aleaciones termoensajecibles base aluminio del sistema Al-Zn-Mg-Cu. Se presenta un estudio detallado de los procesos de precipitación y las propiedades mecánicas, con especial énfasis en la comprensión de la dependencia propiedades/microestructura de esta familia de aleaciones. La investigación, de fuerte impronta experimental, se realizó particularmente sobre una aleación que puede considerarse una de las más representativas de su serie, la 7075. Esta aleación, como se mencionó previamente, se caracteriza por lograr modificar significativamente sus propiedades mecánicas mediante tratamientos térmicos y se sitúa dentro de las termoensajecibles base Al de mayor resistencia mecánica.

Por lo expuesto y dado que las aleaciones de la serie 7xxx poseen una gran variedad de fases metaestables que precipitan desde la solución sólida sobresaturada, las mismas son objeto de estudio permanente desde hace décadas y aún hoy están lejos de haber sido analizadas exhaustivamente. La información que se presenta en la presente Tesis permite comprender aspectos determinantes de las propiedades mecánicas del sistema Al-Zn-Mg-(Cu), ampliar el conocimiento sobre el efecto de variados tratamientos térmicos y modificaciones microestructurales sobre el sistema, favoreciendo a establecer los alcances, limitaciones y potencialidades de este sistema metálico.

Particularmente, el estudio de las transformaciones de fase sólido-sólido y las propiedades mecánicas de aleaciones termoensajecibles base Al constituye una de las principales líneas de investigación del grupo Propiedades Mecánicas y Transformaciones de Fase del Instituto de Física de Materiales Tandil, IFIMAT. Allí se realizó la presente Tesis, íntegramente.

Capítulo 2

Aspectos experimentales

2 Aspectos experimentales

En este capítulo se presenta la aleación sobre la cual se centra el trabajo de esta Tesis y se describen los procedimientos experimentales utilizados para su tratamiento y estudio.

Se detallan las características de las muestras utilizadas en los distintos experimentos y su proceso de obtención, junto a una breve descripción introductoria a las técnicas experimentales utilizadas. A su vez se especifican los equipos particulares involucrados en las mediciones.

2.1 La aleación

El material estudiado fue una aleación comercial de aluminio AW-7075 provista en forma de placa de 12 mm de espesor. Esta aleación corresponde a las denominadas trabajables y se caracteriza por ser termoenvejecible; contiene como principales aleantes Al-Zn-Mg-Cu, su composición química se presenta en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Composición química aleación AW-7075

	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	Ti	Cr	otros
% peso*	89,62	1,60	0,13	2,47	0,02	0,08	5,81	0,04	0,20	0,03
% atómico**	93,632	0,710	0,0656	2,864	0,0103	0,0803	2,51	0,024	0,108	----

* Reporte de ensayo proporcionado por Alcoa Europe – Flat Rolled Products

** Porcentajes atómicos obtenidos a partir de la composición en % peso, sin considerar las impurezas (otros).

El material fue tratado termomecánicamente durante el proceso de fabricación y se presenta con un tratamiento térmico final de endurecimiento, bajo la denominación T651. Esta denominación involucra la siguiente

secuencia de pasos: solubilizado a 480°C; templado; estiramiento hasta lograr cierta deformación permanente preestablecida (1,5-3%); finalmente envejecimiento isotérmico a 120°C durante 24 hs [8]. Este tratamiento de termoendurecimiento es normalmente utilizado por alcanzar el máximo endurecimiento de la aleación, habitualmente denominado “peak aged”.

Dado que el laminado es un proceso de conformado plástico con características fuertemente direccionales [42], se definen tres direcciones ortogonales entre sí, la dirección principal de trabajado coincidente con la dirección de laminación de la placa (dirección longitudinal, DL), y sus dos direcciones transversales: la dirección transversal menor (DT_m) que coincide con el espesor de la chapa y la mayor perpendicular a las otras dos direcciones definidas (DT_M). Esta nomenclatura será de utilidad para el análisis microestructural y de propiedades mecánicas.

Los procesos de precipitación, transformaciones de fase que tienen lugar en esta aleación cuando es térmicamente tratada y sus propiedades mecánicas, se estudiaron mediante las siguientes técnicas experimentales: tratamientos térmicos, análisis metalográfico, determinaciones de microdureza, ensayos mecánicos de tracción/compresión, calorimetría diferencial de barrido y resistometría eléctrica.

Tales técnicas, abordadas en su conjunto, brindan la información fundamental para el estudio de transformaciones de fase y propiedades mecánicas.

2.2 Tratamientos térmicos

Estos procesos experimentales permiten en general alterar el estado de los materiales con la finalidad de obtener alguna propiedad ventajosa en relación al uso o aplicación al cual se destine, o simplemente para su estudio. El comportamiento de la aleación AW-7075 depende fuertemente de los tratamientos térmicos que se le apliquen, dado su carácter termotratable, por lo que es crucial controlar convenientemente la temperatura y el tiempo, desarrollando así el proceso térmico deseado.

En este trabajo se utilizaron hornos resistivos de 220V construidos íntegramente en el IFIMAT, operados mediante controladores del tipo PID (proporcional-integral-derivado), con potencia entre 1 a 5 KW y núcleos cerámicos cilíndricos de entre 30 y 50 cm de largo y ~8cm de diámetro. Geometría que permite el conveniente control y estabilidad de temperatura. La Figura 2.1 muestra uno de los equipos utilizados.



Figura 2.1: Horno resistivo con puerta utilizado para los tratamientos térmicos

Dentro de los tratamientos térmicos realizados, podemos distinguir los de solubilizado y los de precipitación o envejecimiento. El primero permite que

los elementos aleantes se disuelvan en la matriz de aluminio cúbica centrada en las caras, (FCC), formando una solución sólida homogénea, a su vez permite la eliminación en gran medida de los defectos como dislocaciones. La concentración de equilibrio de vacancias posee una dependencia exponencial con la temperatura, por lo que durante el solubilizado se incrementa notablemente su concentración [22]. Una vez alcanzado este estado, el material se enfría bruscamente, proceso que se denomina templado, reteniendo en gran medida el estado de alta temperatura el cual posee alta densidad de vacancias retenidas y el soluto distribuido homogéneamente en la fase matriz. En adelante, nos referiremos al estado del material así obtenido como solución sólida sobresaturada (SSS).

Los tratamientos de solubilizado se realizaron entre 480 - 485 °C durante 1,5 hs y el temple se realizó en abundante agua, para garantizar el rápido enfriamiento, a una temperatura de ~ 2°C. Posteriormente se realizaron tratamientos de envejecimiento isotérmico en el rango de temperaturas entre ambiente y 200°C, para ello las muestras se introdujeron dentro de hornos resistivos provistos de un masivo bloque de aluminio sobre el cual se ubica la muestra, se logra así una buena estabilidad térmica durante los tratamientos con $\Delta T = \pm 2^\circ\text{C}$.

En todos los casos el control de los tratamientos térmicos se realizó anexando una termocupla de control soldada a la muestra o ubicada lo más cerca posible para verificar el correcto control del tratamiento.

Luego de los envejecimientos y previo a los ensayos de las muestras, en los casos que fue necesario debido a los tiempos involucrados, el material se almacenó en un súper freezer a baja temperatura ($T \sim -70^\circ\text{C}$) para evitar la generación de cambios en el estado de precipitación de las muestras. Se corroboró la inexistencia de cambios apreciables en su estado mediante mediciones de microdureza a temperatura ambiente, antes y luego de la permanencia a baja temperatura, incluso para periodos muy prolongados de almacenaje (algunos meses).

2.3 Análisis metalográfico

La metalografía comprende las prácticas tendientes a estudiar la estructura y constitución de los metales y aleaciones, incluye principalmente la selección y corte de las muestras, su pulido y ataque químico, análisis macrográfico o micrográfico mediante un microscopio óptico y/o electrónico.

La etapa inicial de selección de muestras es de gran importancia ya que la correcta selección de las mismas lleva a la obtención de fracciones representativas del estado del material. La extracción de las probetas no debe alterar, dentro de lo posible, el estado del material, cuidando de no inducir excesivas modificaciones por deformación plástica o calentamiento [43].

Para la caracterización realizada en este trabajo las muestras se seleccionaron tal como se ilustra en la Figura 2.2, teniendo en cuenta las características del proceso de fabricación, la dirección definida como longitudinal (DL) es coincidente con la dirección de laminación. Las probetas se cortaron con forma de placa de dimensiones 10mmx10mmx1,5mm con un disco diamantado a baja velocidad y con circulación de querosene como líquido de refrigeración y limpieza.

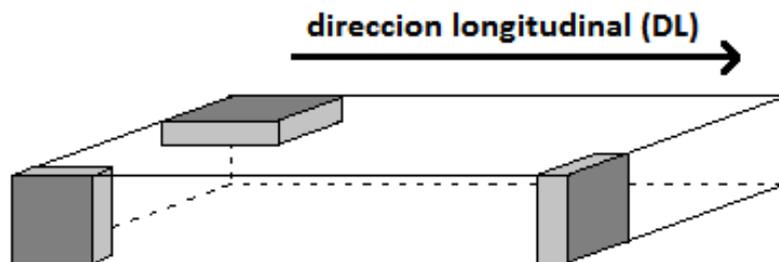


Figura 2.2 Muestreo en la placa de material AW- 7075

La preparación de las probetas se realizó mediante un pulido mecánico con lijas abrasivas de SiC hasta grit n°1000, seguido de un pulido en paño con pasta diamantada de 3 μm de grano. Para la refrigeración, lubricación y limpieza de la superficie de pulido se utilizó agua en el caso de las lijas abrasivas y alcohol al 60% en el pulido con pasta diamantada. Finalmente se efectuó un ataque químico (7,5 ml HNO₃, 5 ml HCl, 2,5 ml HF, 35 ml H₂O) por

inmersión durante diez segundos a temperatura ambiente [44]. Para las muestras en estado solubilizado el tiempo de ataque aplicado fue menor ~ 6 s, por sufrir un sobre ataque para tiempos mayores.

Para las observaciones microestructurales se utilizó un microscopio óptico Rietchert MEF, provisto de una cámara digital, tal como el que se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3 Banco metalográfico - Rietchert

El adquisidor de imágenes brinda la posibilidad de tomar imágenes digitales en todo el rango de aumentos que va desde 50X a 800X.

Con este procedimiento se reveló la estructura granular y la presencia de intermetálicos. Se realizó un análisis cuantitativo mediante un software adecuado para mediciones microestructurales (ImageJ para Windows).

Para las mediciones de tamaño de grano, se analizaron longitudes características de los granos. Se realizaron más de 50 medidas de cada una de ellas para obtener así sus valores promedio.

Para la determinación del área promedio de grano se realizaron mediciones de área sobre ~ 50 granos, las micrografías involucradas se

analizaron detalladamente de forma de no omitir ninguno de los granos presentes en la superficie de medición.

La fracción volumétrica de constituyentes intermetálicos se obtuvo mediante la relación del área abarcada por estas partículas y la superficie total de medición. Para ello se analizaron 5 campos de $10^6 \mu\text{m}^2$ analizando la totalidad de las partículas visibles ~ 800 partículas/campo. A partir de estas mediciones se obtuvo también su área promedio.

2.4 Determinaciones de microdureza

El ensayo de dureza constituye una práctica extendidamente utilizada en el estudio de los materiales por tratarse de un ensayo simple, rápido y muy repetible, con el que se obtienen valores numéricos representativos de la resistencia que ofrece un material a la deformación permanente mediante la penetración o rayado de otro material más duro, habitualmente denominado indentador o penetrador. Esta resistencia está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas. De hecho, en metales, se la vincula fuertemente con la tensión de fluencia plástica [45].

Existe una gran variedad de métodos propuestos para su determinación, siendo los valores obtenidos por un método particular, valores relativos, que permiten comparar unos materiales con otros, o evaluar la influencia relativa de un determinado tratamiento sobre el material. Es por ello que existen a su vez tablas y comparaciones entre algunos métodos (bajo determinadas condiciones de ensayo y para materiales particulares) que permiten la comparación de los valores de dureza obtenidos.

En este trabajo mediremos la dureza bajo ensayos estáticos de penetración, estos fijan la dureza del material por su resistencia a la penetración de un indentador (pueden ser de diferentes geometrías y materiales), midiéndola como la relación entre la carga aplicada al indentador por un tiempo determinado y la impresión producida en el material. Cabe aclarar que las mediciones siempre se deben evaluar en relación con la carga empleada, el tiempo de aplicación y la geometría del indentador.

Particularmente se utilizó el ensayo conocido como Microdureza Vickers (μHV), utiliza como penetrador un diamante en forma de pirámide cuadrangular de 136° entre caras, que es presionado mediante un sistema mecánico sobre la superficie de la muestra bajo una carga P (Figura 2.4) que se aplica suavemente, sin impacto y por un periodo de tiempo predeterminado.

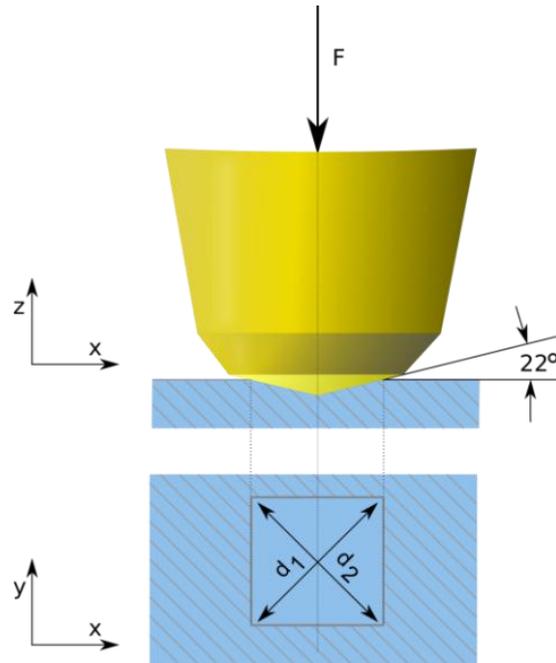


Figura 2.4 Esquema de la punta y la impronta para determinar microdureza Vickers [46].

En este caso el valor de dureza es la carga soportada por unidad de área de la indentación, expresada en kilogramos fuerza por milímetro cuadrado (kgf/mm^2).

$$\mu HV = \frac{P}{\text{Sup. impresión}} \quad \text{ec. 2.1}$$

La superficie de la impronta sobre el material es una pirámide, del análisis geométrico de la impronta, la ecuación (2.1) se expresa en función de las diagonales, según [15]:

$$\mu HV = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2} \left[\text{kgf}/\text{mm}^2 \right] \quad \text{ec. 2.2}$$

Donde \$d\$ es la diagonal media en mm, $d=1/2(d_1 + d_2)$ ver Figura 2.4, \$P\$ es la carga aplicada en kgf y \$\theta\$ es el ángulo entre las caras de la pirámide (\$136^\circ\$).

Pueden aplicarse cargas en el rango de 10 a 1000 gf con diferentes tiempos de permanencia de la carga, generalmente 10 o 15s pudiendo llegar a 30s en ensayos especiales. Dadas las condiciones de ensayo las improntas obtenidas son del orden de los micrones por lo que para la medición de las

diagonales será necesaria su observación con aumentos de al menos 400X [47].

En este trabajo, para la determinación de μHV , se utilizó un microdurómetro Mitutoyo MVK-H1 como el que se ve en la Figura 2.5



Figura 2.5 Microdurómetro Mitutoyo MVK-H1

Para la realización de los ensayos, se verificó la calibración del aparato, utilizando patrones de dureza, obteniendo una dispersión de menos del 2% en al menos 5 determinaciones.

Los ensayos reportados en esta tesis se realizaron con 100gf de carga y con un tiempo de aplicación de 10s, las probetas se obtuvieron cuidando que las caras de la muestra sean lo más paralelas posible, de modo que el indentador penetre de manera perpendicular a una de ellas. Las superficies fueron pulidas mediante varios pasos en lijas de papel de carburo de silicio comenzando con grit n°240 hasta alcanzar el pulido con lija grit n°1000. Continuando luego la preparación de la probeta en paño con pasta diamantada de $3\mu\text{m}$ humedecido con alcohol al 60%. De esta manera se obtuvo una superficie apropiada para efectuar las mediciones de μHV convenientemente.

La dimensión de las diagonales de las improntas fue de alrededor de 40 μ m, este valor es próximo al del tamaño de grano, mientras que el tamaño de los precipitados y la distancia entre ellos es mucho menor, por lo tanto el indentador explora una región estadísticamente significativa de la muestra en cada medición.

El espesor mínimo de las muestras fue de 1mm, este valor es mucho mayor que el tamaño de las diagonales de la impronta y la profundidad de penetración, lo cual es muy importante para no distorsionar los resultados de las mediciones.

Por otra parte los valores reportados son en todos los casos un promedio de al menos 5 medidas, con una distancia entre improntas de 3 veces su dimensión diagonal, evitando así una posible influencia entre las mediciones de la deformación plástica generada.

El número de μ HV está definido como la carga sobre la superficie en kgf/mm^2 , en los casos en que por conveniencia se presente en MPa, se habrán multiplicado los valores de μ HV (kgf/mm^2) x g (9,806 m/s^2), obteniendo la microdureza μ HV* en MPa.

2.5 Ensayos mecánicos de tracción y compresión

Los ensayos de compresión y tracción se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph DSS-10T-S provista de una celda de carga de 10 toneladas. El equipo ejerce una carga uniaxial sobre las muestras y permite controlar la velocidad de deformación o avance de la cruceta en un amplio rango 0,5 a 500 mm/min. La celda de carga traduce la carga aplicada a unidades de voltaje en una escala de -5 a 5 volts, la señal es enviada al programa de captura de datos que registra la carga, el desplazamiento entre cabezales y el tiempo correspondiente a cada adquisición, pudiendo fijarse también la frecuencia de adquisición de datos con un máximo de 1dato/125ms.

En la siguiente figura se presenta el equipo utilizado.



Figura 2.6 Máquina universal de ensayos Shimadzu Autograph DSS-10T-S

Es de destacar que se trata de un equipo muy robusto, por lo que introduce muy poca desviación en los resultados debido a las deformaciones de la línea, tanto en el arreglo para compresión como de tracción. En la Figura

2.7 se muestra la disposición del equipo para los dos tipos de ensayos que difiere en las mordazas y arreglo utilizado.



Figura 2.7 Arreglos de la maquina universal de ensayo.

a) Tracción b) Compresión.

El sistema de fijación de las muestras de tracción cuenta con mordazas planas nervadas para impedir el deslizamiento durante el ensayo, en coincidencia con el tipo de probetas utilizadas. Las mismas fueron planas con área transversal $s \times d(4,0 \times 1,2) \text{ mm}^2$ y 20 mm de longitud útil (l_0). Un esquema de las probetas utilizadas puede verse en la Figura 2.8. El radio involucrado en el cambio de sección entre los extremos y la longitud útil fue en todos los casos $r=5\text{mm}$ y tangente a la zona de 4mm generando una transición suave en la sección, de crucial importancia para una distribución homogénea de las tensiones durante el ensayo. A su vez la línea de tracción presenta una *junta universal* que permite un óptimo acomodamiento de la línea una vez iniciado el ensayo.

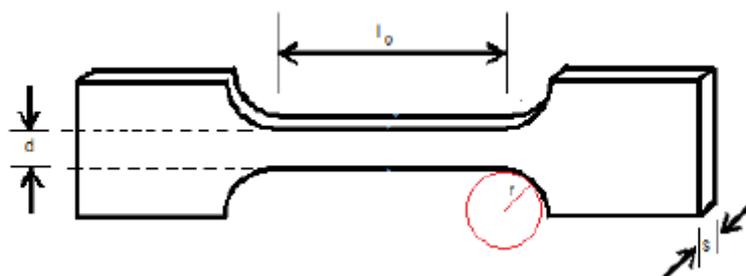


Figura 2.8 Esquema de la probeta de tracción

En el caso de los ensayos de compresión las superficies de contacto tanto de la muestra como los platos de la máquina deben ser planas y paralelas, esto permite que la carga aplicada se transmita de forma uniforme. Aún con esta consideración, para asegurar un perfecto apoyo, uno de los platos de la máquina está montado sobre una esfera de acero que le permite cierta libertad para acomodarse salvando alguna pequeña diferencia en el paralelismo. Tanto el material de los platos como la esfera de acero son de gran dureza lo que evita deformaciones permanentes durante los ensayos que alterarían los resultados obtenidos.

En las superficies de contacto muestra-plato se generan fuerzas de roce, estas restringen la libre expansión transversal de la muestra generando un estado complejo de tensiones. Para minimizar este efecto, que aleja las condiciones del ensayo de un estado ideal de tensión simple [48], las caras de las muestras en contacto con los platos fueron cubiertas con cinta de teflón y grasa con disulfuro de molibdeno (MoS_2), obteniendo una reducción significativa del coeficiente de fricción entre las superficies.

Las probetas de compresión fueron prismas rectangulares con base cuadrada, $d^2 \approx 30 \text{ mm}^2$, y 14 mm de altura, h , respetando la relación de esbeltez h/d , dentro de los valores recomendados [48]–[50]:

$$2 < \frac{h}{d} < 3 \quad \text{ec. 2.3}$$

En estas condiciones se favorece a que la tensión se distribuya homogéneamente a lo largo de la muestra, se evita en gran medida el pandeo, que aparece en muestras muy esbeltas y el abarrilamiento en el caso que $h/d < 2$. Además, la lubricación empleada en los ensayos disminuye significativamente la tendencia al abarrilamiento. La relación de esbeltez es sumamente importante en ensayos de compresión, ya que puede afectar los valores de tensión-deformación medidos invalidando el ensayo. Cuanto menor sea la relación h/d por debajo de 2, se necesitará una carga superior para la misma deformación debido a las restricciones impuestas en las superficies de contacto.

La preparación de las muestras para los ensayos, se llevó a cabo en el taller del IFIMAT. La chapa de material de 12 mm de espesor se cortó mediante una sierra sin fin en distintas fracciones que se utilizaron posteriormente para la obtención de las probetas mediante procesos de maquinado más precisos.

Las muestras de tracción se obtuvieron en dos etapas. La primera fue el fresado del material con especial atención en las velocidades de maquinado utilizadas, el buen estado del filo de las herramientas y la perpendicularidad entre los planos, y una segunda etapa de corte para la cual se utilizó una máquina de corte de baja velocidad, con disco diamantado y sistema de refrigeración, obteniendo las probetas planas del espesor deseado mediante un sistema micrométrico incorporado en la máquina. Las muestras de compresión se obtuvieron directamente por corte con disco de diamante en la máquina anteriormente descrita, posteriormente se controló y ajustó el paralelismo de las caras mediante pulido mecánico con papel de lija de SiC grit nº 600 utilizando un portamuestra para tal fin.

Con el procedimiento utilizado se introdujo muy poco daño plástico en la probetas, terminada su elaboración todas fueron sometidas a un tratamiento térmico de solubilizado y alivio de posibles tensiones residuales en el material, 480°C durante 1,5h.

Los ensayos se realizaron a una velocidad de desplazamiento constante de 0,5mm/min, se utilizó un fondo de escala de 1000kgf, obteniéndose una resolución de los valores de carga dada por el procesamiento de datos del adquirente de 0,1kgf. Los valores de deformación se obtuvieron directamente a partir del desplazamiento de la cruceta de la máquina de ensayo, no se utilizó extensómetro. La tasa de adquisición de datos fue de 1 dato/0,25 s, la misma se considera suficiente dada la velocidad del ensayo y la resolución en los valores de carga registrada.

Los parámetros característicos de los ensayos de tracción se midieron sobre las curvas de tensión real (σ) deformación real (ϵ), tal como se presenta en la Figura 2.9 (el tratamiento de curvas σ - ϵ reales (o verdaderas) se describe en la sección 5.5)

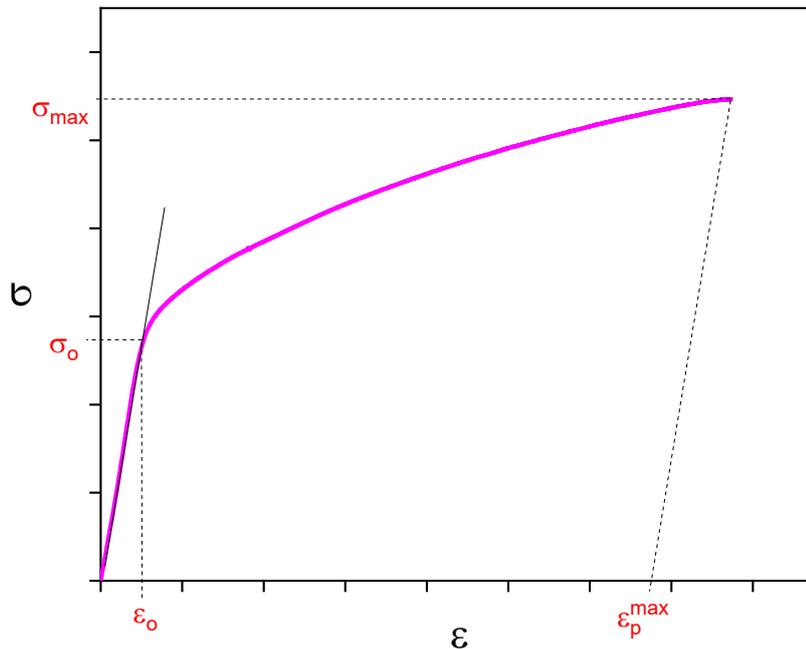


Figura 2.9 Esquema de la determinación de valores característicos en una curva genérica σ - ϵ en tracción.

Así, se determinaron los valores característicos de la curva; la tensión de fluencia plástica inicial σ_0 y la deformación ϵ_0 en el punto de apartamiento de la linealidad correspondiente al rango elástico, la tensión máxima σ_{max} y la deformación máxima ϵ_p^{max} , medida como la deformación plástica y la tensión ni bien la carga alcanza su máximo [49].

En las curvas σ - ϵ obtenidas a partir de los ensayos de compresión se determinaron los valores de σ_0 de forma análoga a la indicada en la figura 2.9. La parte plástica de las curvas presentó ciertas anomalías, por lo que no pudieron determinarse σ_{max} y ϵ_p^{max} para esfuerzos de compresión, este aspecto se discutirá luego, junto a la presentación de los resultados (capítulo 5).

Para el estudio del comportamiento durante la deformación plástica los datos obtenidos se presentan partiendo de σ_0 , de esta manera se suprime la región elástica presentándose en curvas σ vs $(\epsilon - \epsilon_0)$. Particularmente para el análisis del endurecimiento por deformación los resultados se presentan en gráficas de la velocidad de endurecimiento instantánea $d\sigma/d\epsilon$ vs el incremento en la tensión de fluencia $(\sigma - \sigma_0)$.

2.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría consiste en la medición de la cantidad de energía intercambiada por un determinado material con sus alrededores en forma de flujo calorífico. Mediante la Técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por su abreviatura en inglés), es posible analizar procesos termodinámicos de los materiales; como fusión, cristalización, otras transiciones de fase, energías de activación de reacciones, etc. Específicamente, en relación al trabajo de esta tesis, permite estudiar transformaciones de fase metaestables en sistemas metálicos [51].

En este ensayo la muestra de material bajo estudio es analizada con respecto a una muestra de referencia, midiendo el disímil comportamiento entre ambas durante el calentamiento o enfriamiento. La muestra de referencia es generalmente elegida por su inercia química en el rango de temperaturas de interés [52].

Ambas, muestra y referencia, son situadas sobre un mismo horno, que permite el calentamiento o enfriamiento a una velocidad constante (Φ). En estas condiciones se establecen flujos caloríficos entre los cuerpos intervinientes.

En la Figura 2.10 se presenta un esquema del núcleo del calorímetro, constituida por el horno de calentamiento y la cámara con la respectiva ubicación de muestra y referencia. Allí se indican los flujos calóricos dQ/dt y la diferencia de temperatura ΔT , representando mediante subíndices los componentes intervinientes, referenciando al horno (h), a la muestra (m) o a la referencia (r).

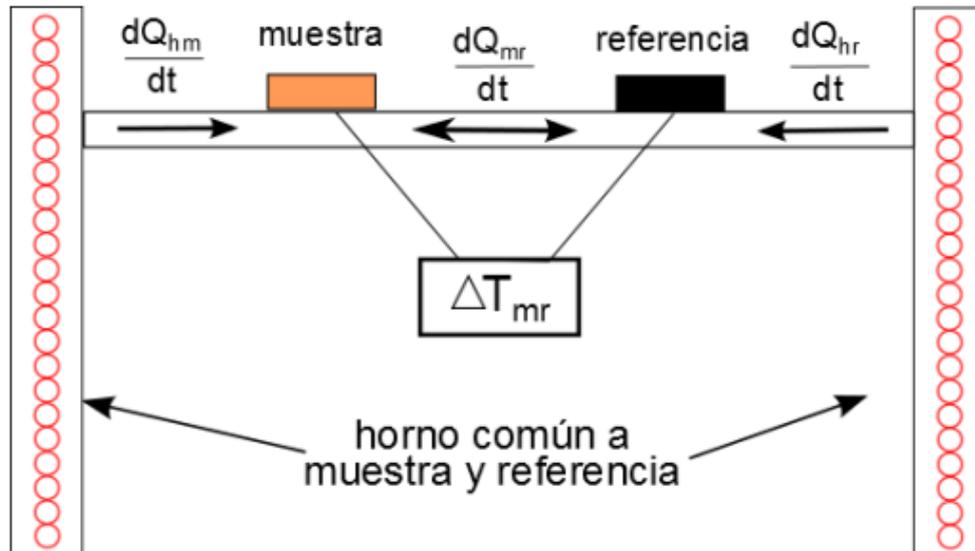


Figura 2.10 Esquema de un Calorímetro DSC por flujo calorífico[53].

La diferencia $T_h - T_m$ dependerá de Φ , la conductividad térmica y de la capacidad calorífica de la muestra. Si, al alcanzar determinada temperatura (durante un proceso de calentamiento), la muestra experimenta un proceso exotérmico (libera calor), la diferencia de temperatura ΔT_{hm} disminuirá de valor rápidamente, con un correspondiente decremento del flujo de calor hacia ella. Parte del calor generado en la muestra fluirá hacia la referencia (dQ_{mr}/dt), debido a que se establecerá una diferencia entre las temperaturas de ambas. Esta diferencia ΔT_{mr} constituirá una medida del calor intercambiado entre muestra y referencia y, por consiguiente, del calor liberado en la reacción [53]. Es oportuno remarcar que la señal pura medida por los calorímetros es la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, medida como una diferencia de potencial eléctrico [52].

Existe un factor de proporcionalidad, que suele depender de la temperatura, entre ΔT y el calor de la reacción y se lo obtiene mediante un proceso de calibración. Conocido dicho factor, el calorímetro entrega directamente una señal correspondiente al flujo de calor por unidad de tiempo dQ/dt [mW].

En este trabajo se utilizaron dos equipos DSC por flujo de calor, uno marca Rheometric Scientific modelo SP y otro marca Setaram modelo 131 Evo DC, los mismos se presentan en la Figura 2.11.



(a)



(b)

Figura 2.11 Calorímetro diferencial de barrido. (a) Rheometric Scientific SP; (b) Setaram 131 evo DC

En ambos equipos, la cámara donde se ubican la muestra y la referencia posee un circuito para el venteo con un gas inerte que proporcione una atmósfera conductora, y además purgue la cámara evitando la posible condensación del vapor de agua del aire y de posibles materiales vaporizados, sobre las paredes del horno. A su vez, se evita así la oxidación del equipo y de las muestras. El gas de venteo utilizado durante todos los ensayos fue argón (Ar).

El rango de temperaturas de trabajo del calorímetro Rheometric Scientific está comprendido entre -100°C y 600°C , siendo las inestabilidades de línea de base menores a 1mW . La velocidad de calentamiento, Φ , puede elegirse entre $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El calorímetro Setaram permite controlar Φ en el mismo rango y opera entre -170°C y 700°C .

Para realizar mediciones a temperaturas por debajo de ambiente ($T \sim 25^{\circ}\text{C}$), es necesario enfriar la cámara del calorímetro, disminuyendo así la temperatura del conjunto platina y muestras. A tal fin, el equipo Rheometric Scientific cuenta con un circuito de refrigeración que recorre externamente la cámara, este sistema puede funcionar con distintos gases, en este trabajo se lo

utilizó con circulación de aire a baja temperatura $\sim 0^{\circ}\text{C}$ con un flujo de 25 l/min a presión atmosférica, en estas condiciones se logró una temperatura mínima de 6°C en el interior de la cámara previo a comenzar los ensayos. Por su parte, el calorímetro Setaram dispone para ello de un criostato contenedor de líquido refrigerante que se posiciona envolviendo la cámara del horno. El refrigerante utilizado, enfriado en un súper freezer, se incorporó en el criostato a -70°C permitiendo lograr termogramas con buena línea de base para una temperatura inicial de muestra de -15°C .

La intensidad del flujo calorífico por unidad de tiempo (dQ/dt) viene dada por los calorímetros en unidades de mW, por lo que para poder determinar valores de áreas y alturas de picos comparables entre una medida y otra, deben ser normalizadas de forma de independizarse de Φ y de la masa propia de cada muestra, para ello dividimos la señal calorimétrica por $\Phi=(dT/dt)$, y por la masa (m), obtenemos así la señal de flujo calorífico en unidades de mJ/gK.

$$\frac{dQ}{dt} \div \left(m \frac{dT}{dt} \right) = \frac{dQ}{m dT} \quad \text{ec. 2.4}$$

La señal de flujo de calor en función de la temperatura medida por el calorímetro, a la que nos referiremos en adelante como termograma, se presenta con la siguiente convención de signos. Un proceso exotérmico (liberación de calor por parte de la muestra) se visualiza como un pico o señal hacia arriba asignándole valores positivos de flujo calórico, y un proceso endotérmico (absorción de calor por parte de la muestra), como una señal hacia abajo asignándole valores negativos.

Los datos obtenidos se presentan en curvas $dQ/(\Phi m dt)$ vs T, en los que la señal propia del equipo (línea de base) fue previamente restada para poder estudiar sólo la señal producida por las transformaciones de nuestro interés. Sobre los termogramas se analizaron las temperaturas características de los eventos térmicos y las energías involucradas como:

$$\int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{dt} \phi^{-1} m^{-1} dT = \text{Energía involucrada en el evento térmico en } \left[\frac{\text{mJ}}{\text{g}} \right] \quad \text{ec. 2.5}$$

Siendo T_a y T_b las temperaturas de inicio y fin de la región de temperaturas analizada.

Las muestras utilizadas fueron cortadas en forma de discos de ~3 mm de diámetro y ~1 mm de espesor, con un peso resultante de ~50 mg. Luego del tratamiento térmico, y previo a cada ensayo, las mismas fueron lijadas con una lija al agua grit n° 1000 para remover todo tipo de suciedad y óxido permitiendo una buena superficie de contacto entre la muestra y la platina del calorímetro.

2.7 Resistometría eléctrica

La resistometría eléctrica es una técnica de gran interés en ciencia de materiales por permitir medir la resistividad de un sólido conductor, propiedad altamente sensible a cualquier cambio en la distribución local de los átomos. Al medir el comportamiento de la resistividad eléctrica de una muestra, es posible estudiar los procesos de precipitación y transformaciones de fase que en ella suceden.

Particularmente, en el caso de aleaciones termoenvejecibles de aluminio, esta técnica permite el estudio de la formación de fases metaestables, incluso para aquellos constituyentes que son simplemente conglomerados y carecen de estructura cristalina propia [54], [55].

El método utilizado es conocido como el método de las cuatro puntas, consiste en hacer circular por la muestra en estudio, una corriente eléctrica de magnitud conocida I mientras que se mide la caída de potencial que ocurre entre dos puntos de la misma, V , obteniéndose la resistencia medida, R_E según $R_E = V/I$.

El equipo, representado por un diagrama de bloques, se presenta en la Figura 2.12. Pueden identificarse dos circuitos, uno por el que circula la corriente utilizada para la medición y otro que se utiliza para la determinación de la tensión.

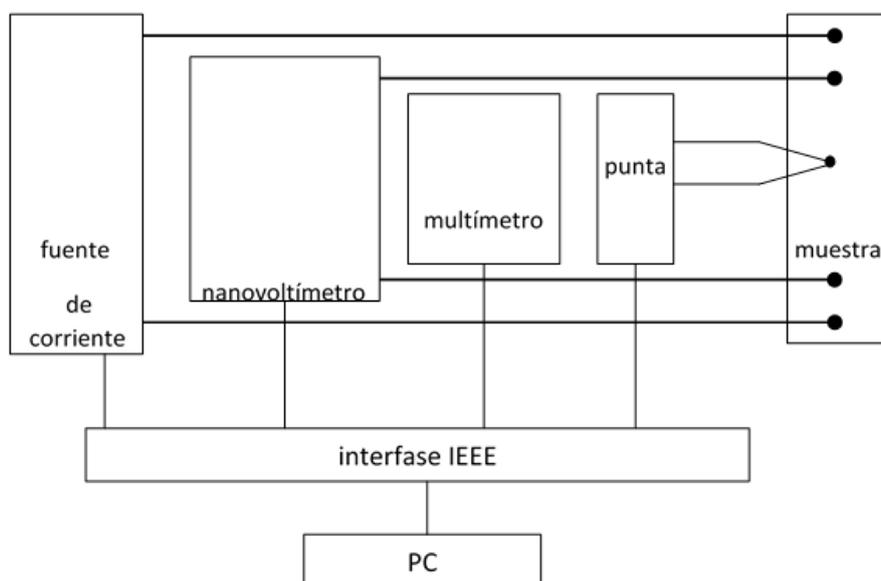


Figura 2.12 Esquema del equipo utilizado para medir resistometría eléctrica.

El valor de **RE** se compone por la resistencia de la muestra (**RE_m**) y la resistencia debido a los cables de conexión (**RE_c**) y es afectada a su vez por la presencia de los potenciales de contacto entre conexiones (**v**).

$$RE = RE_m + RE_c + \frac{v}{I} \quad \text{ec. 2.6}$$

Para eliminar esta última perturbación la fuente de corriente entrega una corriente alterna de onda cuadrada como se presenta en la Figura 2.13. El valor de **RE** se determina como la semisuma $RE = \frac{RE^+ + RE^-}{2}$ donde $RE^+ = \frac{V^+ + v}{I^+}$ y $RE^- = \frac{V^- + v}{I^-}$ según el sentido de la corriente de medida (Figura 2.13). De esta manera se elimina la contribución **v**.

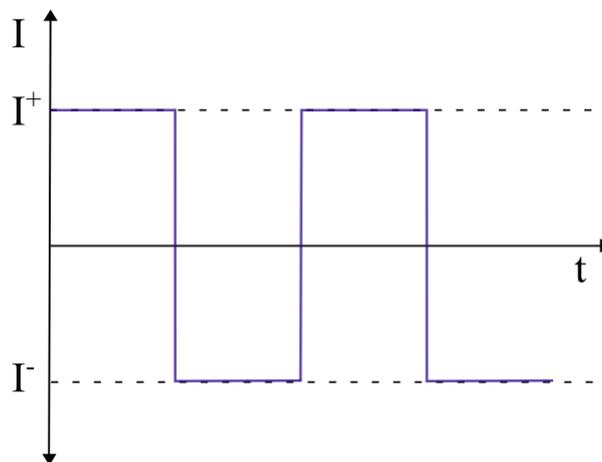


Figura 2.13 Esquema de la corriente de onda cuadrada utilizada.

En relación a la contribución de los cables **RE_c** a la medición **RE**, cabe señalar que la corriente que se establece en el circuito de medición **I*** es muy baja, resultando $RE_c I^* \ll RE_m I$ por lo que se puede despreciar.

El equipo utilizado está integrado por tres módulos: un generador de corriente Keithley 6220, un nanovoltímetro Keithley 182 y un multímetro Keithley 195 A utilizado con una termocupla y una junta fría electrónica para la medición de la temperatura de la muestra. Se realizaron mediciones durante tratamientos isotérmicos en un rango de temperaturas entre ambiente y 180°C. La corriente aplicada fue de $\pm 100\text{mA}$. Los cables de conexión utilizados para ambos circuitos fueron de CrAlFe con 0,2mm de diámetro y 41,1Ω/m de

resistencia lineal. Tanto los cables de corriente como de voltaje, se fijaron sobre las muestras luego del solubilizado y previo a cada ensayo, mediante soldadura de punto. Además se soldó una termocupla tipo K (cromel - alumel) sobre el centro de la muestra.

Las muestras empleadas consistieron en láminas de entre 20 mm y 30 mm de largo y aproximadamente 2 mm^2 de área transversal. Los resultados se presentan como la resistencia medida en función del tiempo de tratamiento térmico, pudiendo normalizarse como $\Delta RE/RE_0$, donde ΔRE es la variación de RE durante el TT y RE_0 es la resistencia de la muestra en estado SSS, medida a $\sim 25^\circ\text{C}$. No se presentan medidas de la resistividad absoluta de las muestras debido a que no se determinó convenientemente la sección transversal y longitud entre los puntos de medición de voltaje.

Capítulo 3

Microestructura

3 Microestructura

En este capítulo se presenta una caracterización microestructural de la aleación AW-7075 realizada mediante microscopía óptica. De la fase matriz se presentan las dimensiones, morfología y distribución de granos, teniendo en cuenta su relación con la dirección de laminado del material. De las partículas de segunda fase, se analizan los constituyentes intermetálicos. Además se evalúa la estabilidad microestructural (de los granos y de los constituyentes intermetálicos) durante el TT de solubilizado.

Complementariamente, se utilizan fuentes bibliográficas para introducir brevemente resultados acerca del análisis de las partículas responsables del termoendurecimiento y dispersoides. Se considera que contribuyen a completar un panorama general sobre la microestructura. Esta información es muy pertinente dado que corresponde a estudios sobre aleaciones similares con pequeñas variantes de composición respecto de la utilizada en este trabajo.

3.1 Introducción

Las aleaciones termoenviejecibles Al-Zn-Mg-Cu presentan una microestructura compuesta principalmente por una fase de estructura cristalina FCC, propia del aleante mayoritario (Al ~ 90% en peso), denominada habitualmente como fase matriz o solución sólida (SS).

En ella, se encuentran disueltos el resto de los aleantes, en mayor o menor medida dependiendo principalmente de su concentración en la aleación y su solubilidad en la fase matriz (fuertemente dependiente de la temperatura) [56]. En tal sentido la solución sólida posee Mg, Cu y Zn como los principales solutos, (ver capítulo 1).

En general, los aleantes se disuelven parcialmente en la solución sólida y el remanente (no disuelto) se presenta en forma de compuestos

intermetálicos, en su conjunto pertenecientes a lo que se conoce como partículas de segunda fase. La microestructura de estas aleaciones presenta una gran variedad de éstas partículas, con disímiles dimensiones, composición química y estructura cristalina.

Las partículas de segunda fase pueden clasificarse en tres tipos principales: constituyentes intermetálicos, dispersoides y partículas responsables del termoenvejecimiento. Las primeras, son las que se presentan con mayores dimensiones (~ 2 a $30\mu\text{m}$), su presencia se debe principalmente a la reacción de ciertos aleantes principales (Al- Cu- Mg) con Si y Fe, presentes como impurezas en las aleaciones comerciales [56], [57]; los dispersoides, con dimensiones $\sim 20\text{nm}$ a 500nm , son compuestos intermetálicos cuya presencia es intencional y busca principalmente controlar el tamaño de grano del material, para ello se incorporan pequeñas cantidades ($<0,3\%$ en peso) de elementos tales como Cr o Zr [57]–[59]; por último, las partículas responsables del termoendurecimiento pueden presentar variadas dimensiones ($\sim 2\text{nm}$ a 50nm) y estructuras, son generalmente metaestables y se forman durante los tratamientos térmicos de envejecimiento [25], [60], [61].

De manera que, la caracterización microestructural de estas aleaciones incluye principalmente el estudio de la estructura de granos de la fase matriz y las partículas de segunda fase. De estas últimas, solo aquellas de mayor tamaño, del orden de algunos μm , pueden analizarse por microscopía óptica siendo necesaria la utilización de microscopía electrónica y difracción de rayos X para estudiar las partículas de menor tamaño [60], [62].

Es importante mencionar que la microestructura del material depende fuertemente de su historial termomecánico. De tal modo, como consecuencia de la presencia de múltiples elementos aleantes (ej: Zn, Mg, Cu, Si, Fe, Mn, Ti, Cr) y de los variados procesos involucrados en su obtención (fundición, tratamientos térmicos y conformado plástico), es de esperar que presente una compleja y heterogénea microestructura.

3.2 Detalles experimentales

Para la realización de las experiencias correspondientes a esta sección las probetas se obtuvieron bajo las consideraciones descriptas en el Capítulo 2, el material se analizó en tres planos ortogonales tal como se presentó en la Figura 2.2.

Las muestras a analizar en estado solubilizado fueron sometidas a un tratamiento isotérmico a 480 – 485°C durante 2,5 hs seguido de un templado en agua destilada a una temperatura de ~ 2°C. Este tratamiento es similar al descrito en la sección 2.2 para obtener el estado SSS a excepción del tiempo de permanencia a la temperatura de solubilizado, el cual se extendió a t=2,5hs. Se espera que de existir modificaciones en las dimensiones de los granos (por su crecimiento durante la permanencia a alta temperatura) o en la población de constituyentes intermetálicos (podría presentarse disolución parcial), la prolongación del TT permita que las mismas sean más notorias y se facilite su identificación. Caso contrario, si las dimensiones se observan constantes para un TT de 2,5hs podremos asegurar la estabilidad de la microestructura durante el tratamiento básico de solubilizado utilizado en este trabajo (480 - 485°C durante 1,5hs).

Debido a la acentuada anisotropía presente en los granos, para analizar su tamaño se optó por analizar tres dimensiones características en coincidencia con las direcciones ortogonales antes definidas (ver sección 2.1), obteniendo lo que se denomina el largo (en la dirección longitudinal, DL), ancho (en la dirección transversal mayor, DT_M) y espesor (en la dirección transversal menor, DT_m) promedio de los granos.

Acercas de la medición de la fracción en volumen de los constituyentes intermetálicos, valga aclarar que considerar que la fracción en área es equivalente a la fracción volumétrica es estrictamente válido para partículas distribuidas homogéneamente en el material. Sin embargo, en un material con una distribución heterogénea se puede lograr una buena estimación analizando regiones representativas del material y realizando la cuantificación en varios campos de observación [23], [63].

3.3 Microestructura del material

La microestructura del material se estudió en una primera instancia analizando los diferentes planos relacionados con la geometría del material. La microestructura revelada se presenta en la Figura 3.1 donde se indica la dirección en que el material fue laminado.

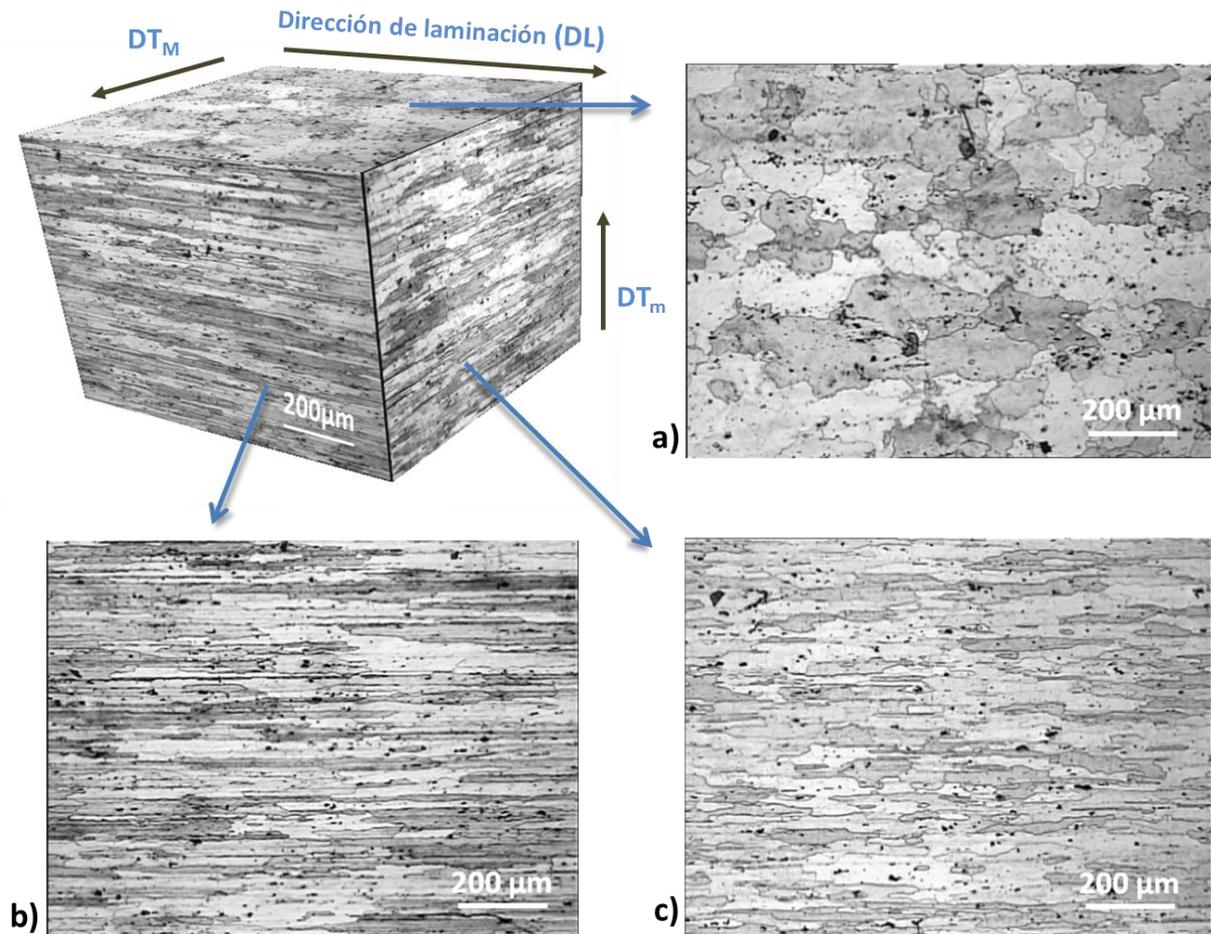


Figura 3.1 Micrografías de AW 7075- T651 mostrando la estructura de granos del material observada en tres planos ortogonales. a) Plano DL DT_M ; b) Plano DL DT_m ; c) plano DT_M DT_m

Puede apreciarse que se encuentra una marcada diferencia entre la geometría y tamaño de los granos revelados en cada plano, esta diferencia es esperable para materiales que han sido sometidos a un intenso proceso de conformado plástico, con grandes modificaciones en las dimensiones. En este caso la estructura granular se corresponde con el proceso de laminado que da lugar a la obtención de placas [5]. Los granos se presentan alargados en

coincidencia con la dirección del laminado, ensanchados en la dirección transversal mayor y, contrariamente, disminuidos en la dirección transversal menor. Por ello, resulta apropiado evaluar sus dimensiones en correspondencia con las tres direcciones antes definidas, obteniendo el largo, el ancho y el espesor de los granos.

3.3.1 Tamaño de grano

Identificada la anisotropía, se realizaron mediciones de áreas y dimensiones características de los granos. A su vez, se estudió la estabilidad del tamaño de grano medido, aspecto que resulta de gran importancia ya que para el estudio de las propiedades y transformaciones de fase del material, este será sometido a diferentes tratamientos térmicos que podrían traer aparejada la modificación de la estructura de granos.

Del análisis del tamaño de grano del material en el estado inicial se arribó a los siguientes valores promedio (155 ± 13) μm de largo, (90 ± 8) μm de ancho y ($25 \pm 0,9$) μm de espesor.

Para analizar la estabilidad del tamaño de grano se efectuó el tratamiento térmico de solubilizado (corresponde al TT de mayor temperatura empleado en este trabajo), luego del cual se realizaron nuevamente observaciones micrográficas. Se midieron ciertas dimensiones características sobre uno de los planos, el plano DL DT_M (ver Figura 3.1), determinándose la dimensión de grano en la dirección longitudinal (largo), en la transversal mayor (ancho) y el valor del área de grano promedio. Al comparar los valores medidos para ambos estados del material (estado inicial y SSS) se pudo evaluar si la permanencia a altas temperaturas modifica o no el tamaño de grano del material. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Medición del tamaño de grano del material en dos direcciones.

Tamaño de grano promedio			
Estado del material	Dirección transversal mayor [μm]	Dirección Longitudinal [μm]	Área [μm^2]
Estado inicial T651	90 \pm 8	155 \pm 13	13400 \pm 2100
Solubilizado	81 \pm 7	168 \pm 17	12600 \pm 2500

Los valores obtenidos muestran que tanto las mediciones de longitud como de área no presentan diferencias muy significativas (del orden del 10%) entre los distintos estados del material. Los valores permanecen estables con diferencias que se presentan dentro de la incertidumbre de los valores medidos. De tal modo, el tratamiento de solubilizado no modifica la morfología y tamaño de los granos, pudiendo descartar la influencia de esta variable al analizar la respuesta del material frente a los diferentes tratamientos térmicos.

La medición del área de grano promedio en la superficie de la placa (en estado inicial) resultó en un valor de $(13400 \pm 2100) \mu\text{m}^2$, si consideramos una forma elíptica y utilizamos las longitudes medias en ambas direcciones de la Tabla 3.1 se obtiene un área de $(10600 \pm 1400) \mu\text{m}^2$, de modo que considerar una geometría elíptica resulta bastante razonable.

A continuación, en la Figura 3.2, se muestra la microestructura correspondiente al material solubilizado.

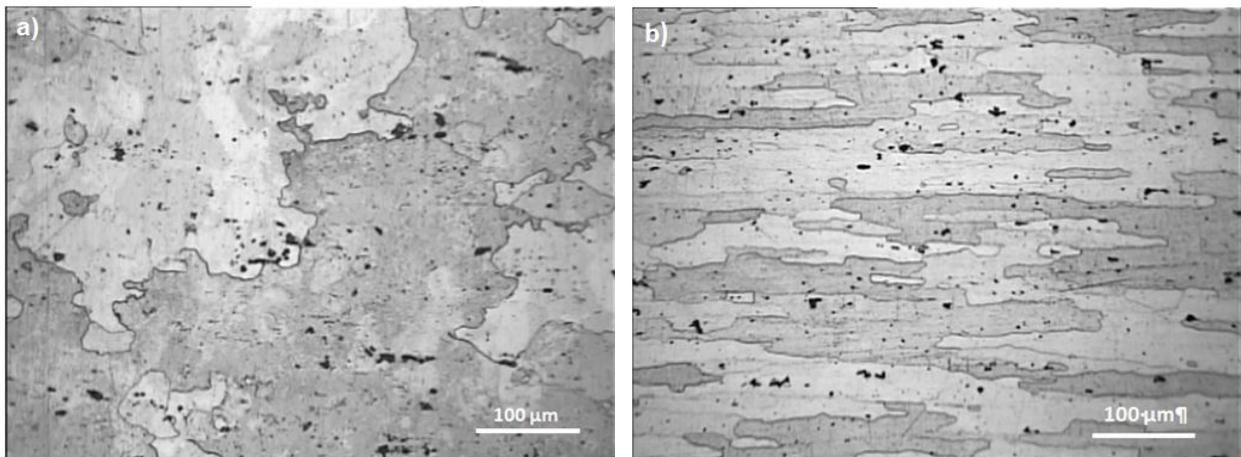


Figura 3.2 Micrografías del material en estado solubilizado. Pueden verse los bordes de grano y partículas intragranulares. a) plano DL DT_M b) plano DT_M DT_m

De la observación de la morfología revelada en las micrografías, presentadas en la Figura 3.1 y Figura 3.2 y considerando las mediciones realizadas en los tres planos seleccionados se concluye que los granos poseen una morfología que, aunque más compleja, puede asemejarse a una geometría elipsoidal.

3.3.2 Partículas de segunda fase

❖ Constituyentes intermetálicos

A continuación se describe la presencia y distribución de las partículas de segunda fase de mayor dimensión, visibles por microscopía óptica. En la Figura 3.3 se presentan micrografías del material en su estado inicial donde pueden observarse la presencia de constituyentes intermetálicos. Estos, luego del ataque químico, contrastan notoriamente con la fase matriz distinguiéndose con claridad, situación que facilita su análisis y cuantificación.

Sin embargo, valga señalar que, en las condiciones experimentales empleadas no fue posible distinguir distintos tipos de intermetálicos de entre el conjunto de partículas. El ataque químico realizado no reveló diferencias de contraste apreciables entre las partículas y en lo que refiere a su morfología, la misma es tan variada que tampoco permite adjudicar alguna característica que sea distintiva de uno u otro intermetálico en particular. En este contexto el análisis se realizó sobre el conjunto de constituyentes intermetálicos, sin distinción.

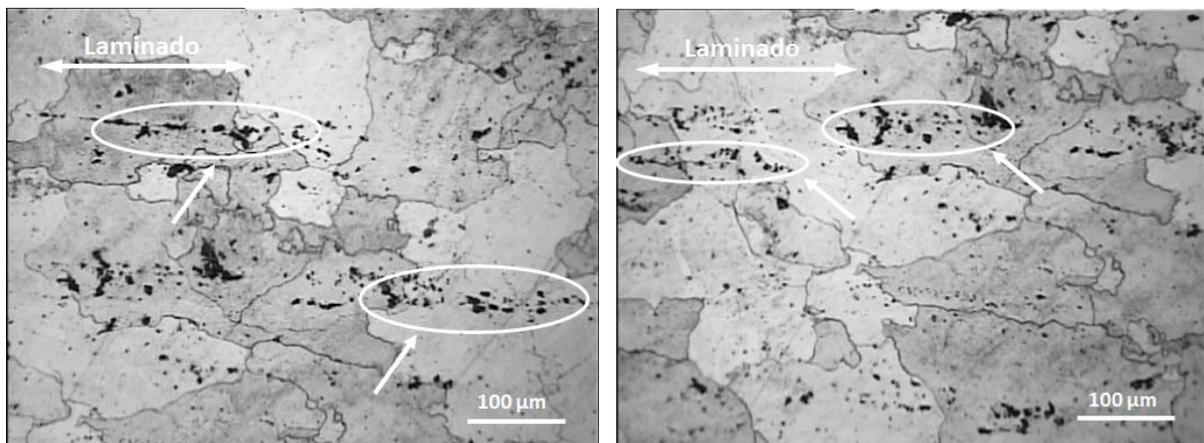


Figura 3.3 Micrografía del material en estado inicial en el plano DL DT_M (superficie de la placa) visualizándose la presencia de constituyentes intermetálicos (partículas oscuras).

En la figura anterior se observa una copiosa presencia de partículas de segunda fase cuya distribución se presenta alineada en gran medida en coincidencia con la dirección del laminado, pudiéndose observar como estelas

de precipitados de variados tamaños, algunas regiones que denotan este aspecto se señalan en la Figura 3.3. Las partículas observadas se presentan mayoritariamente intragranulares, lo que sugiere que no están actuando como puntos de anclaje de bordes de grano, estando el control del tamaño de grano principalmente asociado a la presencia de dispersoides (no visibles por microscopía óptica), según bibliografía [5].

Además, dado el interés sobre los efectos de los TT, se estudió el material luego de ser solubilizado, encontrando que las partículas intermetálicas no se disuelven durante las 2,5 hs de permanencia a 480°C. Al ser ésta la mayor temperatura involucrada en los tratamientos en estado sólido del material bajo estudio, es esperable que las partículas intermetálicas no se vean modificadas durante otros TT. A continuación, en la Figura 3.4 se puede observar la persistencia de las partículas de intermetálicos luego del TT de solubilizado.

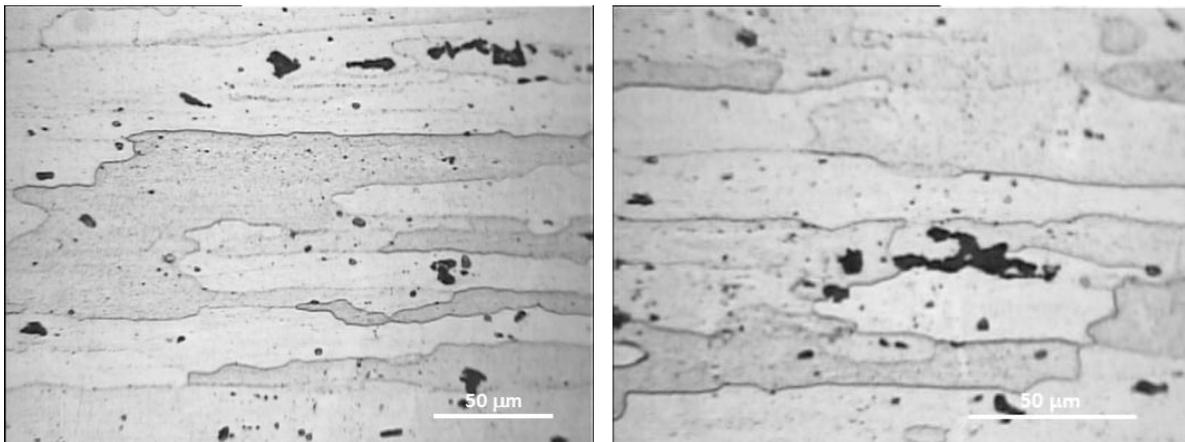


Figura 3.4 Micrografías del material en estado solubilizado, plano $DT_M DT_m$, se visualizan partículas intermetálicas de variadas dimensiones y morfologías.

Del análisis cuantitativo de los constituyentes intermetálicos, evaluando ambos estados conjuntamente (inicial y solubilizado), se obtuvo un área promedio de $(34 \pm 2) \mu m^2$, a la vez se encontraron precipitados de gran tamaño con un máximo de 128 μm de largo. La medición de la fracción en volumen de precipitados, resultó en un valor de $(3,1 \pm 0,1) \% V_{partículas} / V_{total}$.

La observación de la microestructura y las mediciones realizadas indican que las partículas se presentan estables frente a los tratamientos térmicos

habituales, su morfología se presenta muy variada y su distribución ligada al conformado plástico.

Acerca de la microestructura de constituyentes intermetálicos en aleaciones 7xxx, pueden encontrarse en la bibliografía trabajos centrados justamente en su estudio [35], [64]. Li y Starink (2001)[35] estudiaron el efecto de la composición (concentración de los aleantes Zn, Mg, y Cu) en la microestructura de constituyentes intermetálicos presentes en aleaciones 7xxx sobrevenidas, reportando valores de f_v entre 0,026 y 0,017 dependiendo de la composición (principalmente del contenido de Cu), con $f_v \sim 0,017$ para una aleación Zn 5,94; Mg 2,34 ;Cu 1,79 %peso, la cual está incluida dentro del rango de concentraciones propio de aleaciones 7075. Más recientemente, Singh y col (2014)[64] realizaron un minucioso estudio de la microestructura de constituyentes intermetálicos en una aleación 7075 (tomografía 3D, “Xray Sinchrotron”), logrando la caracterización microestructural de las distintas partículas intermetálicas y poros. La f_v de partículas reportada fue de $\sim 0,016$ y de $\sim 0,006$ para los poros.

Al observar los valores de f_v antes mencionados, considerando la robustez experimental asociada a las técnicas experimentales utilizadas (SEM y tomografía “Xray sinchrotron”) y tratándose además de estudios sobre materiales de composición similar al que aquí se estudia, se considera que la f_v de constituyentes intermetálicos en la aleación AW-7075 (este trabajo) muy posiblemente también sea de $\sim 0,016$.

De modo que, al comparar los resultados propios con lo reportado en la bibliografía [35], [64] encontramos que si bien las mediciones de f_v realizadas en este trabajo confluyen en un valor promedio con poca dispersión, que da cuenta de la precisión de la medición, $f_v = 0,031 \pm 0,001$, el valor promedio obtenido parece estar sesgado positivamente.

Posiblemente el sesgo (+) se deba a varios factores: (i) se ha realizado un análisis superficial sobre una población de partículas marcadamente inhomogénea; (ii) puede que se estén considerando regiones que no corresponden completamente a partículas intermetálicas. Este aspecto puede verse favorecido ante la presencia de zonas con una gran densidad de pequeñas partículas intermetálicas entre las que no se distinguiría con claridad

la fase matriz (ver por ejemplo zona de “composite inclusions”[64], en la Figura 3.5.a); (iii) la f_v medida muy posiblemente incluya la f_v de poros; (iiii) puede que exista cierto grado de sobreataque químico en las muestras, lo que generaría un incremento “artificial” del área de constituyentes intermetálicos observable en las micrografías. Este último aspecto contiene en general a (ii) y (iii).

A continuación, en la Figura 3.5.a), se presenta una imagen de la microestructura de aluminio 7075 (placa) correspondiente a las observaciones realizadas por Singh y col (2014) [64]. La misma permite una observación detallada de las partículas intermetálicas presentes en la microestructura de aleaciones 7075.

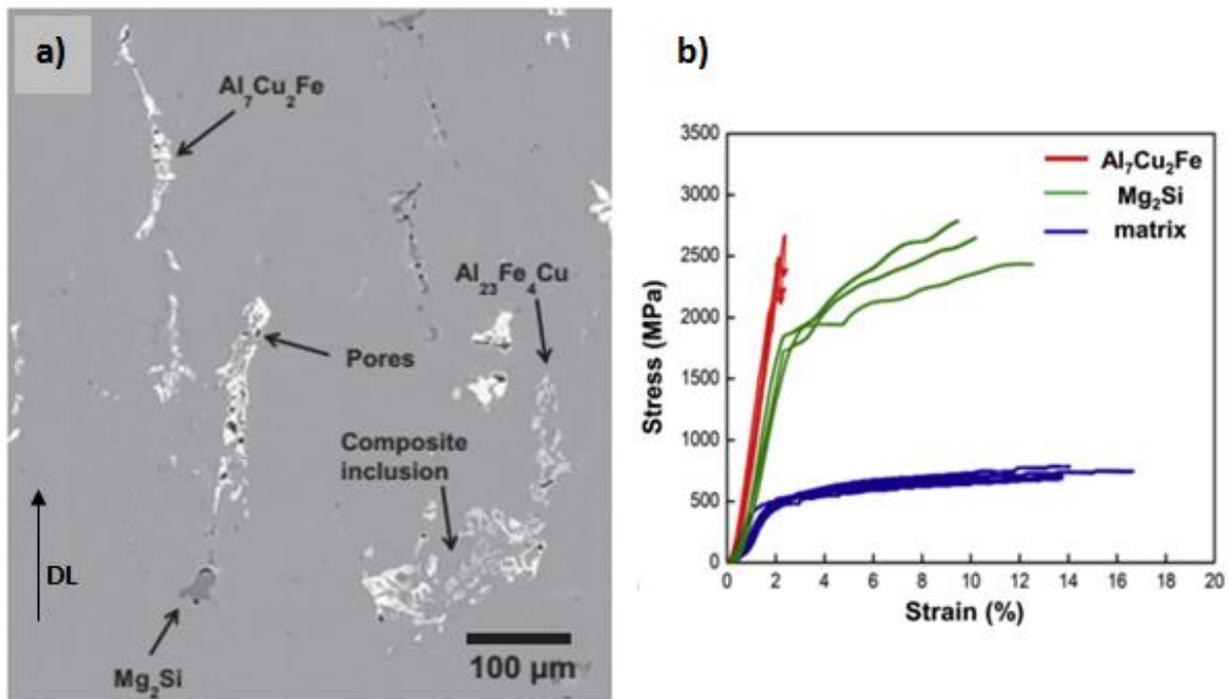


Figura 3.5 a) Sección en el plano DL DT_M de una tomografía por RX de una aleación 7075. Gris(fondo): fase matriz; gris claro: $Al_{23}Fe_4Cu$; blanco: Al_7Cu_2Fe ; gris oscuro: Mg_2Si ; negro: poros. “Composite inclusion”: contiene $Al_{23}Fe_4Cu$ y Al_7Cu_2Fe (no pueden diferenciarse). Fuente: Singh y col.(2014) [64]. b) curvas tensión-deformación de los distintos componentes de la microestructura. Fuente: Singh y col. (2015) [65].

Al realizar una observación cualitativa de la Figura 3.5 a), se visualizan constituyentes intermetálicos de variadas dimensiones y morfologías, alineados mayormente en la dirección DL. Las distintas fases identificadas pueden

diferenciarse por la escala de grises tal como se indica en leyenda de la Figura 3.5. Al comparar esta imagen de la microestructura con las micrográficas ópticas antes presentadas (ver Figuras 3.2 a 3.4), pareciera que la población de partículas se encuentra más dispersa en el material bajo estudio (placa de 12 mm, AW7075) que en el estudiado por Singh y col (2014) (placa de 25mm, 7075). Puede que ello obedezca a los diferentes procesos de conformado plástico o bien remontarse incluso a la solidificación del material.

Notar en este punto que existe una relación de espesores de $\sim 2:1$ entre ambos materiales, puede que el de menor espesor (este trabajo) haya sido sometido a una mayor deformación plástica con la consecuente fragmentación y distribución de las partículas.

Este último aspecto, rotura de las partículas intermetálicas durante la deformación plástica del material, concuerda con los resultados experimentales en [64], [65] que demuestran que estas partículas prácticamente no pueden deformarse plásticamente. En la Figura 3.5 b) puede verse que existe un disímil comportamiento mecánico entre la fase matriz y las fases intermetálicas. Es claro que los constituyentes intermetálicos, sobre todo la fase Al_7Cu_2Fe , son partículas frágiles.

Muy posiblemente, la formación de los constituyentes intermetálicos ha ocurrido a altas temperaturas durante la solidificación del material en el proceso de colado [5], [66], fragmentándose luego, durante el conformado plástico.

En particular, durante el laminado en caliente, es esperable que las partículas intermetálicas frágiles se rompan debido a los esfuerzos a los que se somete el material, generando partículas de diversos tamaños que se distribuyen acompañando el flujo plástico del material durante el conformado [49], en concordancia con lo observado en las Figuras 3.3 y 3.4.

Nótese que en el plano observado en la Figura 3.4 (normal a la dirección de laminado), a diferencia de las micrográficas en la Figura 3.3, no se aprecian partículas alineadas, lo cual es esperable dada la fuerte direccionalidad de la deformación en el proceso de laminado.

Numerosos estudios de la microestructura de aleaciones Al-Zn-Mg-Cu [35], [57], [66]–[69], concuerdan en que estas partículas se presentan con

variadas morfologías e insolubles durante los TT de solubilizado y envejecimiento. Requiriéndose TT a alta temperatura (comparable a la de solubilizado) por tiempos prolongados para lograr ciertas modificaciones en los intermetálicos presentes. Tales TT se conocen como tratamientos de homogeneizado ($\sim 480^{\circ}\text{C}$ durante $t \sim 24\text{hs}$) [8], [66] y se utilizan habitualmente para modificar la estructura de colada (“as cast”) de las aleaciones con anterioridad al conformado plástico.

Los principales constituyentes intermetálicos reportados son: $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$, $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$, Mg_2Si , Al_2CuMg entre otros compuestos con Fe y Cu. Particularmente, para aleaciones Al-Zn-Mg-Cu alrededor de la composición química bajo estudio ($\sim \text{Mg } 2,5\%$ en peso, $\text{Cu } 1,5\%$ en peso, $\text{Zn } 5,8\%$ en peso), la fase Al_2CuMg (reportada para numerosas aleaciones 7xxx) no se presenta dentro de los constituyente intermetálicos mayoritarios dado que puede ser disuelta mediante tratamientos térmicos, no se descarta su presencia [35], [57], [67]. Los constituyentes intermetálicos que contienen Fe y Cu ($\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$ y $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$) serían los mayoritarios y en segundo lugar, Mg_2Si [64].

Los resultados obtenidos en este trabajo indican como principales aspectos característicos de la población de constituyentes intermetálicos, los siguientes: partículas insolubles; presencia intragranular; comportamiento frágil con indicios de rotura durante el proceso de laminado; distribución no homogénea ligada a la direccionalidad del proceso de conformado plástico.

Tales aspectos sugieren que, dentro de las posibles fases reportadas en la bibliografía para aleaciones 7xxx, las partículas presentes en la aleación AW 7075 (este trabajo) serían principalmente $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, $\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$ y $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ (habría que evaluar si $\text{Al}_{23}\text{Fe}_4\text{Cu}$ y $\text{Al}_{12}\text{Fe}_3\text{Si}$ son frágiles como la fase $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, ver figura 3.5b). En relación a la fase Mg_2Si ; presenta un comportamiento relativamente dúctil [65] (ver figura 3.5b), y además la concentración de Si en el material es muy baja (ver Tabla 2.1), por lo que la cantidad que se podría formar con composición, $\text{Mg } \sim 66,7\% \text{at}$, $\text{Si } \sim 33,3\% \text{at}$, es muy escasa; se considera que de presentarse representa una fracción minoritaria de los constituyentes intermetálicos presentes. Por otra parte, la estabilidad observada en la población de partículas, indica que las mismas son

mayormente insolubles; en consecuencia, la presencia de la fase Al_2CuMg se considera escasa.

❖ Dispersoides

Dada la presencia de Cromo y Hierro con concentraciones en peso de 0,2% y 0,13% respectivamente, es esperable la existencia de dispersoides, siendo, Al_7Cr ; $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$; $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$; $\text{Al}_{12}\text{Mg}_2\text{Cr}$, algunos compuestos posibles [5], [42], [58], [70]. Estas partículas son relevantes en el control del tamaño de grano y en el endurecimiento por deformación del material por lo que su presencia es deliberada [71], [72]. Particularmente sobre una aleación 7075 de composición $\text{Al}-2,5\% \text{Mg}-1,42\% \text{Cu}-5,79\% \text{Zn}-0,18\% \text{Cr}-0,2\% \text{Fe}-0,13\% \text{Si}$, Ayer y col. [57] estudiaron la presencia de partículas de segunda fase, identificando partículas de composición $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$, reportadas como los únicos dispersoides encontrados, esto puede verse en la Figura 3.6 donde se observa un constituyente intermetálico y dispersoides.

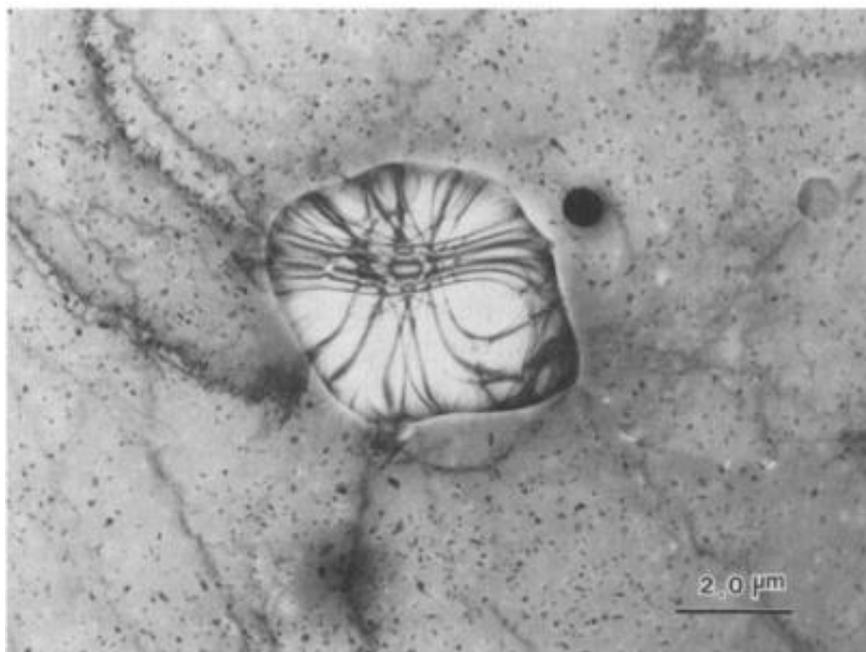


Figura 3.6 Imagen TEM de una aleación 7075, mostrando una partícula de $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ en el centro y pequeños dispersoides homogéneamente distribuidos $\text{Al}_{18}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$. [57].

❖ Precipitados termoendurecedores

En relación a las partículas responsables del termoendurecimiento es oportuno aclarar, por un lado que existe una variedad de precipitados de diferente morfología, estructura y composición química; y a la vez mencionar que solo algunos son de equilibrio mientras que otros son metaestables y evolucionan necesariamente desde un material en estado de no equilibrio. Por ello, algunos de los precipitados involucrados no pueden encontrarse en los diagramas de fase (de equilibrio) para aleaciones cuaternarias o multicomponentes [26].

A continuación se presentan microscopías publicadas para los estados de envejecimiento más usuales, distinguiéndose algunos de los principales precipitados formados durante los TT.

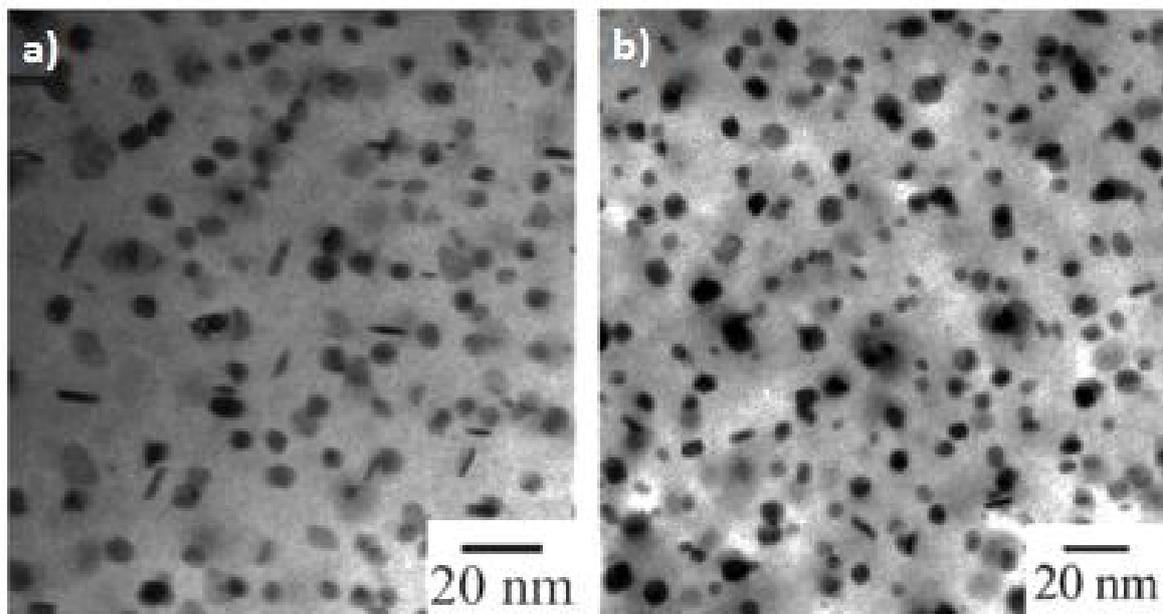


Figura 3.7 Imagen TEM de una aleación Al-Zn-Mg comercial, microestructura de precipitados nanoscópicos endurecedores para dos tratamientos térmicos habituales a)T6, b)T7 [61].

La Figura 3.7 muestra la microestructura del material luego de ser envejecido, este presenta una fina dispersión de partículas. Si bien para los aumentos utilizados las partículas se visualizan claramente, para distinguir entre los distintos precipitados es necesario complementar el análisis ya que las dimensiones como puede apreciarse en la Figura 3.7 son similares y de

escasos nanómetros. Para ello habitualmente se analizan los patrones de difracción de electrones que las partículas generan.

Acerca de la morfología, se reporta una forma tipo placa asociada a las partículas η' , principales endurecedoras del material en estado T6 (Figura 3.7 a) y otra equiaxiada asociada a precipitados η mayoritarios en el estado T7 [61].

Quedan presentadas así las partículas de segunda fase presentes en la aleación. Abarcando estas un gran rango de dimensiones, en resumen: constituyentes intermetálicos del orden de algunas decenas de μm , dispersoides con dimensiones de $\sim 20\text{nm}$ a 500nm y partículas endurecedoras de escasos nanómetros.

3.4 Conclusiones

- Se ha analizado la compleja microestructura del material, distinguiendo sus principales componentes. Los resultados obtenidos evidencian un material muy heterogéneo.
- La cuantificación de parámetros microestructurales permitió caracterizar el tamaño y morfología de los granos y la presencia de constituyentes intermetálicos.
- Los resultados de la caracterización morfológica de los granos permitirán abordar los ensayos mecánicos contemplando la direccionalidad presente en la microestructura, vinculada fuertemente a los procesos de conformado plástico que tuvieron lugar durante su fabricación
- Del análisis de la estabilidad de la estructura de granos y constituyentes intermetálicos durante el TT de solubilizado, se concluye que los intermetálicos se presentan insolubles y las dimensiones de los granos estable. Resultados que permiten continuar estudiando el material despreciando una posible alteración de estos componentes durante los TT.
- Acerca de las partículas submicroscópicas, se aporta (utilizando información pertinente disponible en la literatura) una noción de sus dimensiones y distribución. Esto puede facilitar la comprensión y análisis de las propiedades físicas del material que se indagarán en los capítulos siguientes.

Capítulo 4

Transformaciones *de fase*

4 Transformaciones de fase

Como se ha señalado anteriormente, el material posee una compleja y heterogénea microestructura. Esta es sensible a ser modificada durante los procesos de fabricación; durante el conformado plástico y tratamientos térmicos, siendo estos últimos de gran utilidad como etapa decisiva de las propiedades finales del material [11]. En este sentido, desde un enfoque ingenieril del diseño de materiales, no sólo se busca lograr el mayor termoendurecimiento posible, sino que existe una serie de propiedades y aspectos que también deben tenerse en consideración. Algunos de ellos pueden ser: tenacidad, ductilidad, resistencia a la corrosión, a la fatiga, propiedades térmicas, consumo energético y tiempo involucrado en el procesamiento del material. De esta manera la selección de un tratamiento térmico debe realizarse sin perder de vista un análisis conjunto de los aspectos de interés ya que en muchas oportunidades un aspecto mejora en detrimento de otro.

En este contexto, el estudio de las transformaciones de fase es fundamental en ciencia de materiales, ya que la estructura, tamaño y distribución de los precipitados modifican notablemente las propiedades del material volviéndolo de utilidad en una gran variedad de aplicaciones. En vistas de esta dependencia entre propiedades y microestructura de la aleación, este capítulo se centra en el estudio de las transformaciones que tienen lugar durante los tratamientos térmicos de termoenvejecimiento que involucran principalmente partículas de segunda fase metaestables de dimensiones nanoscópicas.

Es sabido que las transformaciones de fase que se suceden en aleaciones 7xxx son muy variadas y complejas [73] por lo que para estudiarlas es

necesario un abordaje desde diferentes técnicas que posibiliten mediante su complementariedad vislumbrar los sucesos que en muchos casos ocurren de forma simultánea, aspecto que dificulta su análisis. Para ello se utilizaron como técnicas principales: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); microdureza Vickers (μHV) y resistometría eléctrica (RE).

Con tales técnicas se estudiaron entonces las transformaciones sólido-sólido que se suceden durante el calentamiento a velocidad constante y aquellas transformaciones que ocurren durante la permanencia isotérmica a distintas temperaturas. Los resultados se analizan en conjunto para estudiar la secuencia de precipitación, aspectos cinéticos y de estabilidad de fases.

4.1 Introducción

Es bien conocido que en aleaciones termoenvejecibles de aluminio, la precipitación es la responsable del efecto de termoendurecimiento. Por ello las propiedades alcanzadas dependerán de cuál sea la fase precipitada, su fracción en volumen y la distribución de tamaño de los precipitados

Como se explicó con anterioridad (ver capítulo 1), cuando el material se enfría rápidamente fuera del equilibrio, presenta una estructura inestable que se transformará de modo de aproximarse a un estado termodinámico de menor energía. Arribando al estado de mínima energía cuando los precipitados se presenten con su estructura de equilibrio. Para ello, dado que son transformaciones difusivas, se requiere de energía térmica y tiempo.

En estas circunstancias, los tratamientos térmicos modifican dicha estructura de no equilibrio y lo hacen de diferente modo según el ciclo térmico elegido. Las transformaciones que se producen durante un calentamiento continuo suelen presentarse como una secuencia que no es necesariamente la misma que se obtiene durante los tratamientos isotérmicos⁴. Situación que

⁴La dificultad para establecer un estado de precipitación equivalente ha motivado estudios en el tema, en un intento por tender redes entre las transformaciones isotérmicas y aquellas que ocurren en el calentamiento [68].

debe tenerse en cuenta para la interpretación de los resultados que se irán presentando en este capítulo, dado que se estudiarán las transformaciones en el calentamiento (DSC), en tratamientos isotérmicos (RE y propiedades mecánicas) y se analizarán experiencias combinadas de tratamientos isotérmicos previo a la obtención de los termogramas.

Respecto de las partículas de segunda fase que intervienen en el envejecimiento, a continuación se indica la secuencia de precipitación durante el calentamiento continuo desde la solución sólida sobresaturada (SSS) [74]–[76] y se describen brevemente las fases, tanto las metaestables como aquellas de equilibrio.



Las ZGP son nanométricas y coherentes con la matriz. La fase η' , AlMgZn_2 , es metaestable, monoclinica y semicoherente con la matriz; la fase η , MgZn_2 , hexagonal e incoherente con la matriz, de equilibrio desde T_{amb} hasta los 300°C ; por encima de 300°C precipita la fase de equilibrio T, $\text{Mg}_{32}(\text{Zn,Al})_{49}$, cúbica compleja [61], [74], [77]–[79].

Se ha reportado la presencia de dos tipos de ZGP: GPI y GPII [62], [76], [79], [80]. Las zonas GPI son conglomerados ricos en Mg y Zn con un ordenamiento de Zn y Al/Mg en planos $\{001\}$ Al del tipo AuCuI y morfología esférica. Las GPII son conglomerados que se presentan como capas finas sobre planos $\{111\}$ Al ricas en Zn y vacancias.

En general, si la SSS es envejecida a temperatura ambiente, envejecimiento natural (EN), se produce la formación de zonas GPI, responsables del endurecimiento a T_{amb} [81]–[83]. Algunos autores [62], [84] proponen que el envejecimiento de la SSS a temperaturas cercanas a T_{amb} produce simultáneamente GPI y conglomerados ricos en vacancias (VRC, por sus abreviatura en inglés), que transforman en GPII a temperaturas más altas. Se ha reportado que las zonas GPII aparecen por encima de 70°C cuando el material ha sido templado desde temperaturas mayores a 450°C , condición vinculada al alto contenido de vacancias retenido [62], [76], [85], [86].

A su vez, existe evidencia [75], [85], [87] que la descomposición de la SSS comienza con la formación de pequeños conglomerados atómicos (pre-

precipitados) que evolucionan luego en ZGP. En estas transformaciones, se considera que los pares soluto–vacancia y los complejos solutos-vacancia intervienen en la formación de los pre-precipitados y precipitados, tanto asistiendo al transporte de soluto durante la transformación como agregándose a ellos [75], [85], [88], [89].

La terminología utilizada para referirse a las primeras formaciones durante el inicio de la descomposición de la SSS puede prestarse a confusión, es habitual encontrar el uso de pre-precipitados, pares soluto-vacancia, conglomerados (clusters en Inglés) y VRC, o ZGP para referir a las primeras formaciones. Valga aclarar, en tal sentido, que las ZGP son los conglomerados de mayor tamaño que presentan cierto ordenamiento atómico y su presencia genera el endurecimiento del material, estos son identificables mediante, por ejemplo difracción de rayos X o de electrones, ya que su ordenamiento genera patrones de difracción característicos [62], [76], [85], [87], [90], diferentes para cada tipo, GPI o GPII. Por otra parte, los pares soluto-vacancia y los pre-precipitados (conglomerados de menor tamaño y sin ordenamiento atómico, incluyen clusters y VRC) refieren a las primeras formaciones durante la descomposición de la SSS, algunas de estas se consideran precursoras de las ZGP.

En tal sentido, patrones de difracción de electrones correspondientes a ZGPI fueron observados tras calentamiento hasta 140°C en una aleación Al-5.36Zn-1.21Mg-0.16Zr (%p) [76] y correspondientes a GPII en el envejecimiento isotérmico a 160°C durante las primeras 4h en una aleación Al-7,7Zn-1,44Mg-1,63Cu-0.09Zr (%p) [91]. La presencia de ZGPII y disolución de las ZGPI ha sido reportada a 150°C en una aleación Al-5.5Zn-1.2Mg (%p) [92]. Debe mencionarse que la descomposición a bajas temperaturas de aleaciones Al-Zn-Mg está aún en discusión [25], [87], [93]. Las ZGP son propuestas como precursoras de la fase η' [55], [75], [76]; algunos autores sugieren que son las ZGP de mayor estabilidad térmica, las ZGPII [76], [84], [91]; mientras otros proponen que son algunas zonas GPI de determinadas dimensiones [87], [94].

4.2 Detalles experimentales

Para la obtención de termogramas con inicio del calentamiento a bajas temperaturas se utilizó un calorímetro Setaram modelo 131 Evo DC, logrando una buena línea de base para una temperatura inicial de muestra de -15°C . El resto de los ensayos DSC se realizaron con el equipo Rheometric Scientific SP.

Para la determinación de áreas bajo los picos en los termogramas, se realizaron 5 determinaciones de cada una de ellas, en cada caso delimitando una nueva línea de base, obteniendo así un valor promedio con su error.

Los errores en las energías de activación obtenidas por el método de Kissinger se calcularon a partir del error en la pendiente del ajuste lineal

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_{pico}^2}\right) \text{ vs } \frac{1}{T_{pico}}.$$

Si bien no se interpretan los resultados de resistometría eléctrica según su resistividad sino por la variación de la RE medida, las muestras y la soldadura de los cables se realizaron aproximadamente de igual forma en todas las mediciones para reducir la injerencia de otras fuentes de error relacionadas con el arreglo experimental.

Para ciertas experiencias que lo requirieron, las determinaciones de microdureza Vickers (μHV) se realizaron en las muestras utilizadas en DSC manteniendo en todos los casos un espesor de muestra $\geq 1\text{mm}$. Este espesor es necesario para obtener una medida de dureza confiable.

4.3 Precipitación en el calentamiento continuo

Una primera observación de las transformaciones que ocurren durante el calentamiento continuo se obtiene analizando el material desde su estado de SSS. Por ello comenzaremos presentando el termograma del material en tal estado, obtenido mediante DSC, este puede verse a continuación en la Figura 4.1.

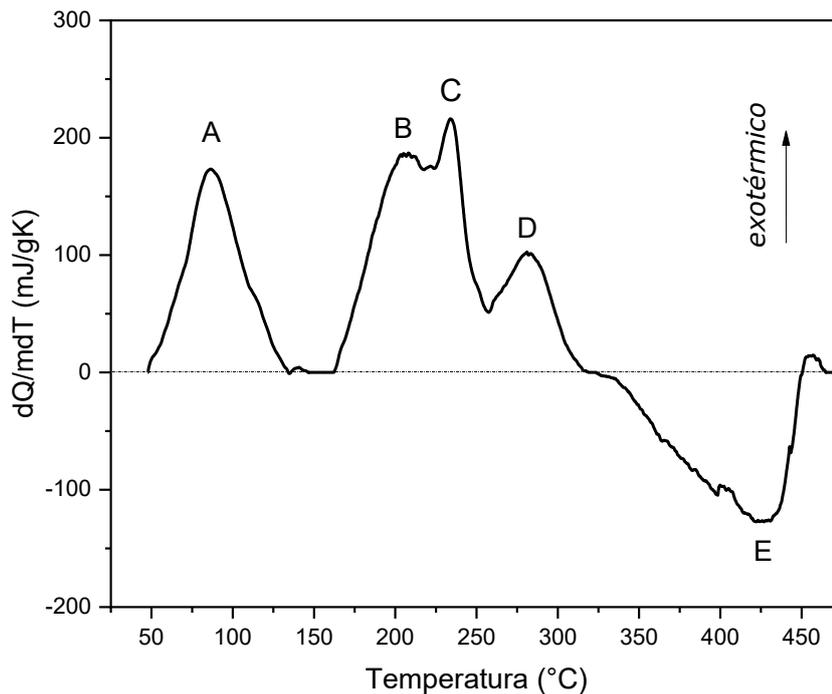


Figura 4.1 Termograma de Aleación AW 7075 en estado inicial SSS.
 $\Phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La curva presentada, muestra la gran variedad de transformaciones que se suceden en el rango de temperaturas 50°C – 470°C . Se observa un primer pico exotérmico (A) entre 50 – 140°C correspondiente a la formación de ZGP_{II} y pre-precipitados; un segundo agrupamiento de eventos exotérmicos se sucede entre 155 – 325°C , el primer pico del triplete (B) corresponde a la formación de η' ($T_{\text{pico}} \approx 207^{\circ}\text{C}$), el segundo pico (C) corresponde a la formación de η ($T_{\text{pico}} \approx 233^{\circ}\text{C}$) y el tercer pico (D) se asocia a la formación de la fase T ($T_{\text{pico}} \approx 282^{\circ}\text{C}$) de equilibrio; entre 335°C y 450°C se presenta un evento endotérmico (E) correspondiente a la disolución de los precipitados de

equilibrio, alcanzándose el estado de SSS por encima de los 450°C. Esta descripción del termograma es la comúnmente aceptada para aleaciones de esta familia según la bibliografía [74], [95], [96].

Complementariamente al termograma presentado, propio del estado inicial SSS, se realizaron mediciones comenzando desde más baja temperatura para evaluar la posible existencia de algún otro evento térmico [97] no considerado en la Figura 4.1. El termograma obtenido puede verse en la Figura 4.2.

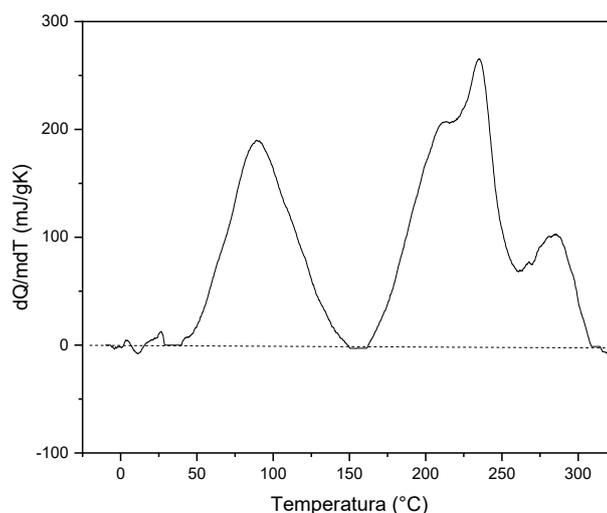


Figura 4.2 Termograma del material (SSS) desde $T=-10^{\circ}\text{C}$. $\Phi=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

No se aprecia existencia de transformaciones en el rango ($-10^{\circ}\text{C}; \sim 50^{\circ}\text{C}$), el resto de las transformaciones se suceden en coincidencia con las presentadas en la Figura 4.1. Algo diferente ocurre bajo envejecimiento isotérmico, en que como se ha dicho y se muestra en detalle más adelante, existe precipitación por debajo de 50°C , produciéndose la formación de ZGP a T_{amb} y cercanas. En relación a las diferentes ZGP, consideraremos aquellas formadas a T_{amb} como zonas GPI (ZGPI) y las formados en el rango ($50 - 150^{\circ}\text{C}$) como zonas GPII (ZGP II).

Para afianzar la interpretación que sobre los termogramas se realiza, fue necesario cerciorar que los eventos térmicos antes descritos no involucran transformaciones que no estén vinculadas a la descomposición de la SSS. A tal fin se realizó una experiencia en la que el material fue solubilizado (480°C por

1,5h) seguido de un enfriamiento lento, $dT/dt = \Phi_{enf} \approx 0,02^\circ\text{C/s}$, permitiendo la precipitación de las fases de equilibrio [98], [99].

Luego de este pre-tratamiento se lo analizó mediante un calentamiento entre 50°C y 370°C en el DSC. El termograma del material en dicho estado se presenta a continuación junto con la señal característica del material correspondiente al estado SSS para comparación en Figura 4.3.

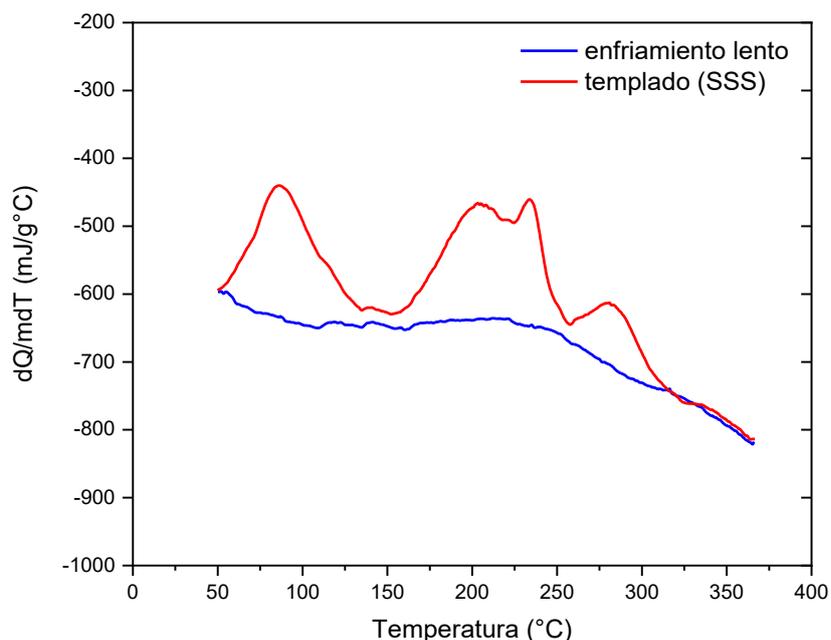


Figura 4.3 Termogramas del material con un enfriamiento lento previo y en estado SSS, ambos termogramas con $\Phi=10^\circ\text{C/min}$.

Los termogramas de la Figura 4.3 se presentan sin restar la contribución de la línea de base y permiten una comparación cualitativa directa, para facilitar la misma se ha hecho coincidir el comienzo (final) de las dos curvas, que presentaban una pequeña diferencia de $\sim 20 \text{ mJ/g}^\circ\text{C}$. Puede apreciarse que la muestra con el enfriamiento lento previo no presenta eventos térmicos en el rango $0\text{-}325^\circ\text{C}$ mientras que el material en estado SSS presenta las transformaciones descritas previamente (Figura 4.1). Esta comparación permite interpretar que la totalidad de los picos que se presentan en igual rango térmico para la muestra SSS corresponden a transformaciones originadas por el estado metaestable del material.

4.4 Conglomeraciones

A continuación se estudian las primeras transformaciones que se suceden en el material cuando evoluciona desde la SSS. Estas tienen lugar en el calentamiento continuo como así también en tratamientos isotérmicos a bajas temperaturas. Su abordaje se realiza mediante un análisis calorimétrico para distintos estados del material, complementado con mediciones μ HV y RE.

4.4.1 Conglomeración durante el calentamiento

Las señales calorimétricas que se obtienen durante el calentamiento del material en estado SSS fueron presentadas previamente, un primer evento exotérmico de naturaleza metaestable se encuentra en el rango 50 – 150 °C, este evento se vincula con la formación de conglomerados de soluto, principalmente zonas GP_{II}, aunque es posible que en la señal de DSC exista también una contribución dada por la evolución (crecimiento o disolución) de pre-precipitados, algunos precursores de GP_{II} [76], [88]. En relación a este último aspecto debe tenerse en cuenta que tanto pares soluto-vacancia como pequeños conglomerados ya iniciaron su formación durante el templado y la permanencia a T_{amb} previa al ensayo ($t < 5$ min involucrados en secar y limpiar la muestra antes de ingresar al calorímetro) [89], [91].

A continuación se analiza el comportamiento de este evento al variar la velocidad de calentamiento, se realizaron ensayos a 4 velocidades de calentamiento continuo, 2, 5, 10 y 20 °C/min. En todos los casos los termogramas tienen inicio desde el estado SSS a T_{amb} . La Figura 4.4 muestra estas experiencias.

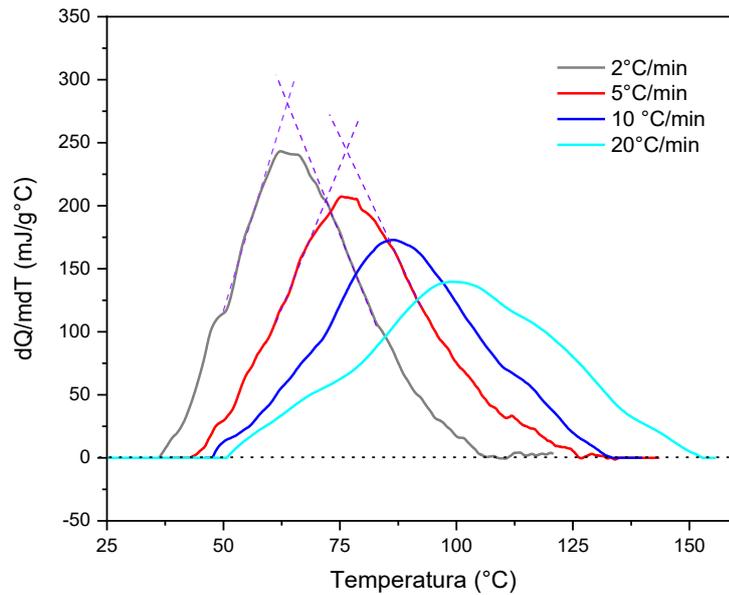


Figura 4.4 Termogramas para el material originalmente en estado SSS, a diferentes velocidades de calentamiento continuo.

En la Figura 4.4 se distingue un corrimiento de la transformación hacia mayores temperaturas al aumentar la velocidad de calentamiento, a la vez que los picos se presentan más ensanchados y de menor altura, las temperaturas características de pico se presentan en la Tabla 4.1. Para la determinación de la T_{pico} en las curvas en las que el máximo no se presenta bien definido se trazaron líneas rectas tangentes a la curva a ambos lados del pico, su intersección se consideró como la T_{pico} , este criterio se implementó en las curvas con $\Phi=2^\circ\text{C}/\text{min}$ y $\Phi=5^\circ\text{C}/\text{min}$ tal como se indica con líneas de puntos en la Figura 4.4.

Tabla 4.1. Temperaturas características de pico para las diferentes velocidades de calentamiento DSC

$\Phi [^\circ\text{C}/\text{min}]$	$T_{inicio} [^\circ\text{C}]$	$T_{final} [^\circ\text{C}]$	$T_{pico} [^\circ\text{C}]$
2	36	106	64
5	43	126	76
10	48	134	86
20	51	153	99

Para mayores velocidades de calentamiento la precipitación de GPII y pre-precipitados ocurre en un rango de temperaturas extendido y a su vez el inicio de la precipitación se da a temperaturas ligeramente mayores. Por ejemplo, comparando los picos a $\Phi = 2$ y 20 °C/min la diferencia en la temperatura de inicio de la transformación es de ~ 15 °C y para la temperatura de fin la diferencia es de ~ 48 °C.

Antes de continuar el análisis de los termogramas, sobre esta transformación, es necesario comprobar si este evento se puede estudiar de modo aislado. Para ello determinaremos si la transformación es completa en el rango de temperatura delimitado por el primer pico, sin superponerse a temperaturas mayores ($T > T_{\text{final}}$) con los siguientes eventos térmicos, donde podría presentarse solapada. Valga esta aclaración, ya que hay acuerdo en la dificultad que posee el análisis de termogramas de aleaciones Al-Zn-Mg-Cu [73], [100], [101], debido a la superposición de transformaciones metaestables en sus termogramas. Es decir que un mismo pico puede involucrar más de un evento térmico, situación que imposibilita la vinculación directa del análisis de pico con variaciones de magnitudes termodinámicas asociadas a una transformación de fase específica.

Para ello se diseñó una experiencia de dos análisis DSC sucesivos, ambos con $\Phi = 10$ °C/min. Un primer barrido desde la T_{amb} hasta los 150 °C y enfriamiento rápido de la muestra hasta T_{amb} con una inyección de aire a 0 °C a continuación del anterior, un segundo análisis en el calentamiento desde T_{amb} hasta 480 °C, curvas I y II respectivamente. Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 4.5.

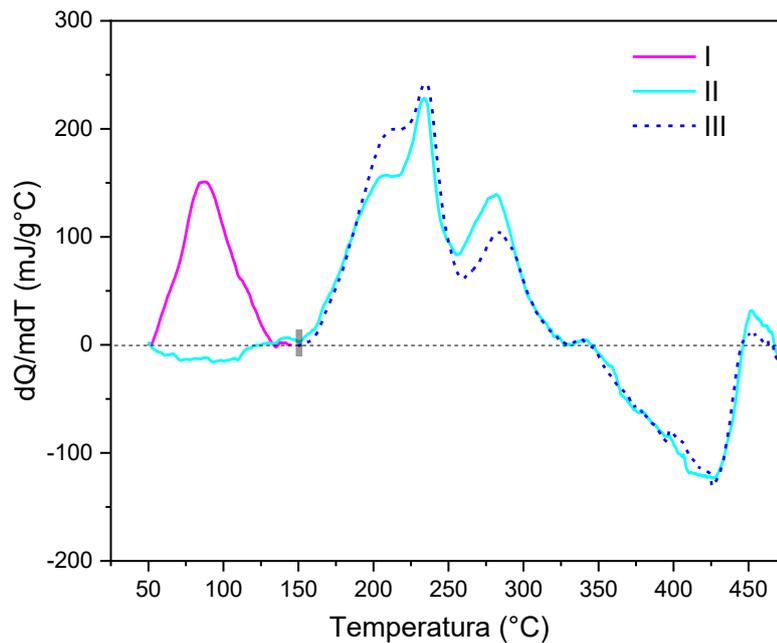


Figura 4.5 Termogramas de la aleación en estado de solución sólida, un primer barrido (I) interrumpido a los 150°C, un segundo barrido sucesivo (II). La curva punteada (III) corresponde a otra muestra en estado SSS en un ensayo sin interrupciones.

En la Figura 4.5 puede observarse el primer pico característico del estado SSS (curva I) y la ausencia del evento exotérmico en mismo rango térmico (50°C, 150°C) en el calentamiento sucesivo (curva II). Lo que sugiere que la formación es completa en el primer ciclo de calentamiento, si la misma no hubiese culminado era esperable que se presente una formación remanente de GPII en el siguiente ciclo (curva II). Por el contrario se observa un pequeño pico endotérmico, este puede deberse al tratamiento de línea de base y/o estar vinculado a la presencia de ZGPI y pre-precipitados, sensibles a disolverse en el calentamiento (este comportamiento se analiza en la sección 4.4.2.3). Una mínima cantidad de los mismos pudo evolucionar durante la permanencia a baja temperatura cercanas a T_{amb} . Vale recalcar que la secuencia de barridos se realizó de modo sucesivo sin siquiera extraer la muestra del calorímetro, así el tiempo entre barridos fue mínimo ($t < 3$ min).

Por lo demás, los eventos térmicos obtenidos en un calentamiento continuo sin interrupciones (curva III) son coincidentes con los obtenidos en la curva II a

partir de 150°C. Sin embargo puede apreciarse una pequeña desviación en la altura de los picos B,C y D a temperaturas por encima de 150°C entre las curvas II y III. Esta situación lleva a considerar que pueden existir diferencias en el estado microestructural de las muestras, posiblemente relacionado al tamaño y distribución de los conglomerados [12], estos pueden haber incrementado su tamaño a la vez que reducido su densidad en volumen (n° conglomerados/volumen) durante la permanencia por debajo de 150°C en los ciclos sucesivos de la experiencia [102].

Por los resultados obtenidos del análisis cualitativo de las transformaciones en la secuencia de calentamientos planteada, se considera que el primer pico exotérmico corresponde a la formación completa de ZGPll y pre-precipitados durante el calentamiento [103].

4.4.1.1 Cambio de entalpía del material

Sobre los termogramas de la Figura 4.4, obtenidos para el material en estado inicial de SSS, se determinó el calor cedido en la reacción de formación de los conglomerados. Al suceder la transformación a presión constante, el calor medido coincide con el cambio de entalpía (ΔH) (a presión atmosférica el término $V.\Delta P$ es despreciable) del material asociado a la transformación, que para un proceso exotérmico se considera negativo, este se obtuvo como se indica a continuación:

$$Q = \Delta H = - \int_{T_A}^{T_B} \frac{1}{m \cdot \Phi} \frac{dQ}{dt} dT \quad ec. 4.1$$

Donde dQ/dt es el flujo de calor, m es la masa de la muestra, $\Phi = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento, y T_A y T_B son las temperaturas límite de integración.

En la siguiente figura se presenta ΔH determinado como función de la velocidad de calentamiento, Φ , el intervalo de integración se ajustó a las temperaturas de inicio y final del pico como pueden apreciarse en la Figura 4.4 y se presentan en la Tabla 4.1.

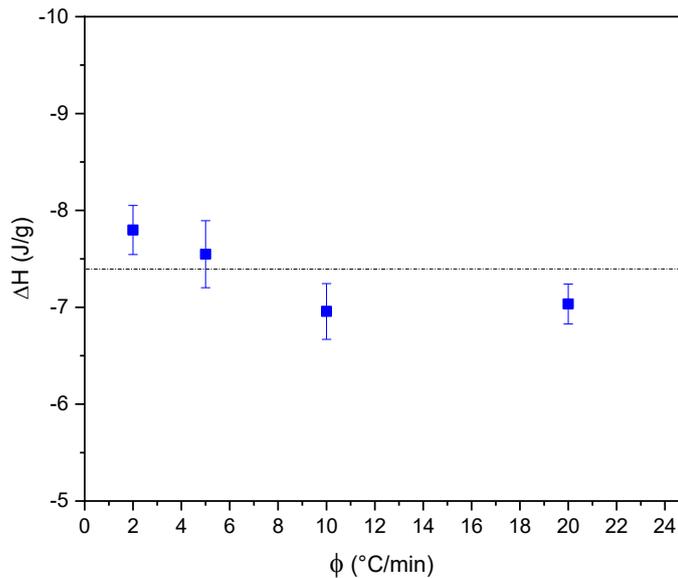


Figura 4.6. ΔH asociado a la formación de pre-precipitados y GP11 como función de Φ .

En la Figura 4.6 puede verse el cambio de entalpía del material como función de Φ , si bien existe cierta dispersión que podría deberse a la determinación de la línea de base de las señales calorimétricas, no se presenta ninguna tendencia que muestre una dependencia significativa con la velocidad de calentamiento. La medición de ΔH en el primer evento exotérmico resulta en un valor promedio de $-7,4 \pm 0,3$ J/g, esto es el calor cedido en la reacción de formación de GP11 y pre-precipitados expresado por cada gramo de material.

Cabe remarcar que el valor ΔH medido es el asociado a la aleación y no la entalpía específica de formación de las zonas GP11 en cuyo caso el valor sería muy superior al medido ya que los conglomerados representan una pequeña fracción en volumen del material $\leq 6\%$ [95], [104]. Por lo que la entalpía de formación de GP11 sería al menos un orden de magnitud mayor.

El cambio de entalpía asociado a la transformación puede analizarse según la siguiente expresión [101]:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_p}{M_p} \cdot \frac{\delta_p}{\delta_m} \cdot f_v \quad \text{ec. 4.2}$$

Donde ΔH_p es la entalpía molar de formación de los precipitados, M_p es el peso molecular de los precipitados, mientras que δ_p y δ_m son las densidades de los precipitados y del material respectivamente, y f_v es la fracción en volumen de precipitados.

De modo que, según la ecuación 4.2, el cambio de entalpía asociado a la formación de una determinada fase (M_p y δ_p constantes) es proporcional a la fracción en volumen precipitada multiplicada por su entalpía molar de formación, $\Delta H \propto (f_v \cdot \Delta H_p)$.

Habiendo obtenido $\Delta H \sim \text{cte.}$ (Figura 4.6) y frente a la experiencia presentada en la Figura 4.5 en donde se encuentra que la transformación en el calentamiento es completa, se asume que la cantidad de soluto involucrada es la misma para todos los termogramas de la Figura 4.4. Asimismo, la entalpía molar de formación de GPII se considera constante dentro del rango térmico estudiado $\sim (35^\circ\text{C} \leq T \leq 155^\circ\text{C})$ ya que de existir una dependencia con la temperatura esta produce cambios imperceptibles frente al calor involucrado en la transformación.

De esta manera ΔH se considera directamente proporcional a la fracción en volumen de pre-precipitados y GPII por lo que el calor medido en el evento exotérmico desde su inicio hasta una determinada temperatura (ec.4.1) constituye una magnitud adecuada para estudiar el progreso de la transformación.

4.4.1.2 Evolución de la transformación

Según lo antedicho, el calor involucrado a medida que progresa la conglomeración (Q) está asociado a la fracción de conglomerados transformada (α), por lo que es posible realizar el seguimiento de α a partir de los termogramas. Para ello se analiza el calor cedido debido a la transformación de fase para cada velocidad de calentamiento según la siguiente expresión [15], [73]:

$$\alpha(T) = \frac{Q(T) - Q(T_i)}{Q(T_f) - Q(T_i)}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad \text{ec. 4.3}$$

Donde T_f y T_i representan la temperatura de inicio y fin de la transformación respectivamente, $Q(T)$ el calor involucrado en la transformación hasta una determinada temperatura, con $Q(T_i)=0$.

Así $\alpha(T)$ puede obtenerse a partir de la integración de los termogramas (ec. 4.1) y su normalización, $\alpha(T) = Q(T)/Q_{tot}$, siendo Q_{tot} el calor total involucrado en el pico. En la Figura 4.7 se muestra la evolución de la fracción transformada.

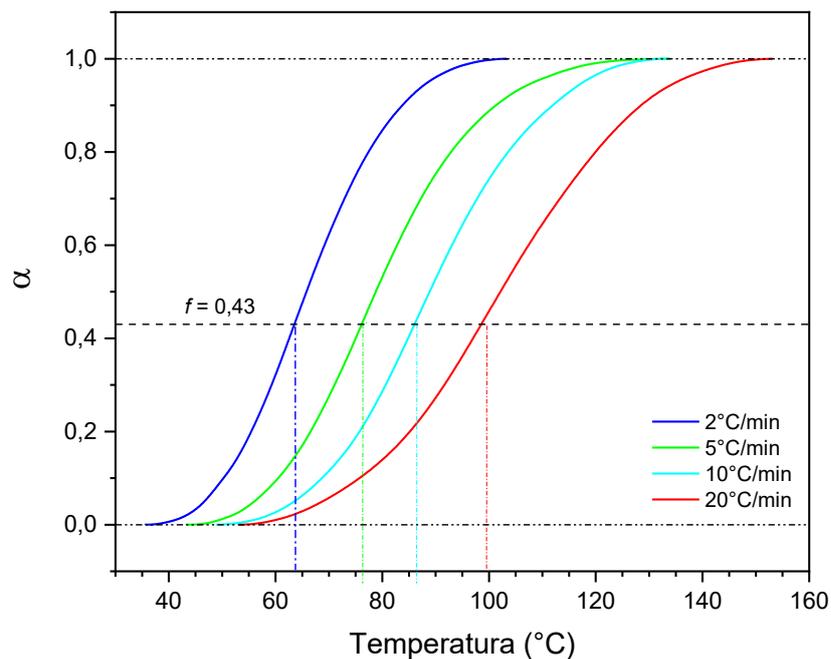


Figura 4.7 Fracción transformada de conglomerados, α , en función de la temperatura a distintas Φ , las temperaturas interceptadas para cada curva corresponden a T_{pico} .

Se observa que las curvas $\alpha(T)$ se presentan a mayor temperatura al aumentar Φ , el corrimiento de la transformación a mayores T también es apreciable directamente al observar los termogramas de la Figura 4.4, este comportamiento es esperable para procesos termalmente activados [105].

A su vez, sobre la Figura 4.7 se analizó la fracción transformada a la T_{pico} (donde $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$) para las cuatro Φ estudiadas encontrando una fracción transformada constante $\alpha=0,43 \pm 0,01$. Mientras que un valor de $\alpha=0,5$ correspondería a un pico centrado, el valor de α hallado indica que los

termogramas de la Figura 4.4 son ligeramente asimétricos, a su vez puede notarse que las curvas alcanzan la T_{pico} en un tiempo menor que el involucrado desde allí hasta T_{final} (a Φ constante $\Delta T \propto \Delta t$), es decir que en general la tasa de variación $d\alpha/dT$ (velocidad de reacción) es mayor en el intervalo $T_{inicio} \leq T \leq T_{pico}$.

En vistas de la asimetría hallada, y siendo que la transformación involucra la precipitación de ZGP, las cuales son coherentes con la fase matriz, lo que les confiere una baja energía de interface (ver Figura 1.8) y considerando a la vez que involucran muy poca deformación en su entorno [76] (se cree que el agregado de Mg compensa la diferencia de tamaño entre Al y Zn) se puede analizar la transformación considerando la nucleación homogénea de las zonas GP [22], es decir que los núcleos se formarían por fluctuaciones de composición dentro de la SSS. En tal caso la variación de la energía libre del sistema puede expresarse de la siguiente manera [106]:

$$\Delta F = \Delta F_{vol} + \Delta F_{sup} + \Delta F_{def} \quad ec. 4.4$$

Donde ΔF_{vol} es la energía libre asociada a la formación del volumen de partícula de segunda fase, ΔF_{sup} es la energía libre de formación de una nueva superficie (interfase matriz-precipitado) y ΔF_{def} la energía libre dada por la deformación tanto de la fase matriz como de la partícula que nuclea.

Tanto ΔF_{vol} como ΔF_{def} dependen del volumen que se forma, el primer término es negativo ya que la formación se da por debajo de la temperatura de equilibrio para la precipitación y el segundo término, ΔF_{def} , es positivo y despreciable frente al primero en casos de baja distorsión. Por otra parte ΔF_{sup} es positivo, contribuyendo siempre a impedir la precipitación.

Si consideramos la formación de partículas esféricas de radio r y despreciamos el término ΔF_{def} , la energía libre puede expresarse como:

$$\Delta F = 4\pi r^2 \Delta F_{sup} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_{vol} \quad ec. 4.5$$

esta expresión se representa esquemáticamente en la Figura 4.8 [107]:

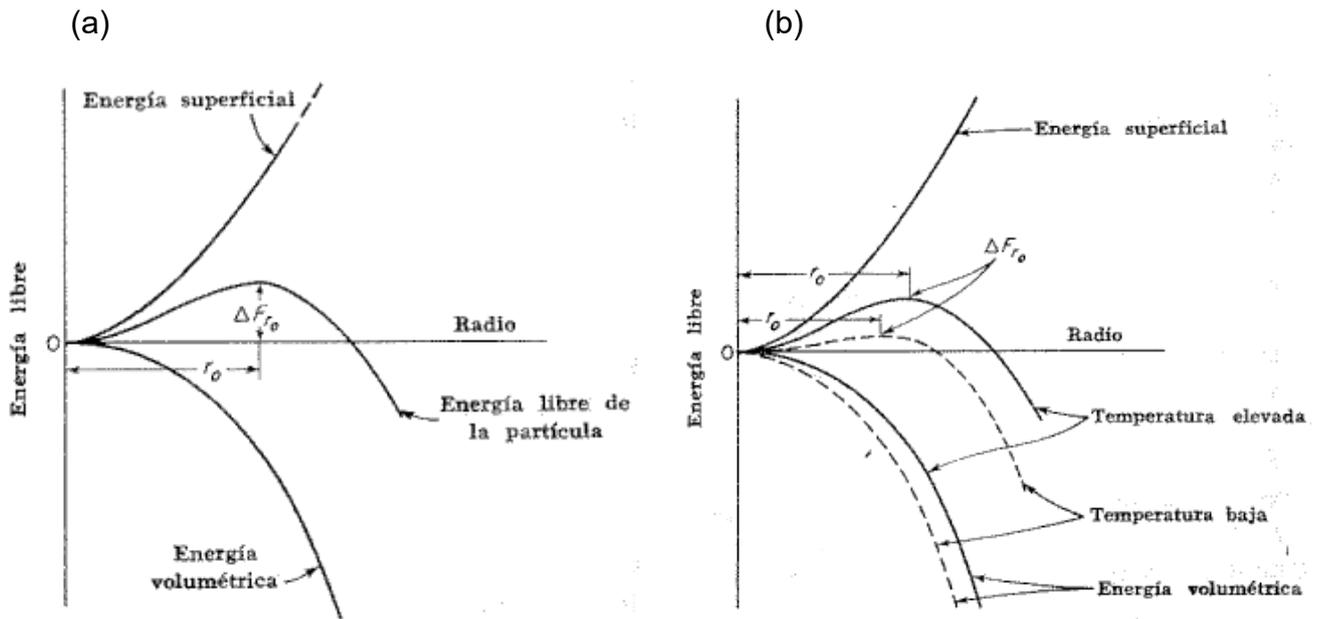


Figura 4.8 Variación en la energía libre en función del radio de la partícula que nuclea (a) y el efecto de la temperatura de precipitación (b).

De la representación gráfica se aprecia que la energía libre tiene un máximo en r_0 , este es conocido como el radio crítico para que una partícula (embrión) continúe creciendo. Partículas con $r < r_0$ bajan la energía libre del sistema al disolverse y con $r > r_0$ al continuar creciendo. Es decir que los embriones que alcancen $r=r_0$ se pueden considerar núcleos de los precipitados de segunda fase.

A partir de la ecuación 4.5 puede obtenerse r_0 y la energía libre de activación para la nucleación (ΔF_{r_0}).

$$r_0 = \frac{2 \Delta F_{sup}}{-\Delta F_{vol}} \quad ; \quad \Delta F_{r_0} = \frac{16\pi \Delta F_{sup}^3}{3 \Delta F_{vol}^2} \quad ec. 4.6$$

Llamando T_E a la temperatura de equilibrio (donde se comenzarían a formar los precipitados) y T la temperatura de precipitación. Si la diferencia ($T_E - T$), no es muy grande, se puede considerar que ΔF_{vol} es proporcional al sobreenfriamiento, es decir $\Delta F_{vol} \propto (T_E - T)$. Entonces, desde las ecuaciones 4.6 surge que el radio crítico de un precipitado para crecer será $r_0 \propto 1/(T_E - T)$ y la energía libre crítica $\Delta F_{r_0} \propto 1/(T_E - T)^2$ [106], [107].

De esas proporciones se interpreta que cuando menor sea la temperatura de precipitación T ($T_E \gg T$), más chico será el radio crítico necesario y menor la energía libre necesaria (ΔF_{r_0}) para formar un núcleo. A medida que la T se aproxima a T_E (menor sobreenfriamiento) el radio crítico crece y ΔF_{r_0} más aún ya que es inversamente proporcional a $(T_E - T)^2$, este comportamiento se encuentra representado en la Figura 4.8 (b).

Al observar las transformación de la Figura 4.7, formación de GPII en el calentamiento, y suponiendo que el proceso es simultáneo de nucleación y crecimiento, es esperable una curva asimétrica como la observada. Esta puede interpretarse convenientemente según la dependencia entre la nucleación homogénea y T , los núcleos se formarán más fácilmente a menores temperaturas donde tanto la barrera energética como el radio crítico del núcleo son menores, sucediéndose la formación de una gran cantidad de núcleos por unidad de volumen. Lo que explicaría que las curvas de la Figura 4.7 alcancen rápidamente la T_{pico} .

En contraparte, si consideramos un proceso donde los núcleos ya se encuentran presentes (formados a menor T), la transformación solo involucraría el crecimiento de precipitados, este sucede naturalmente más rápido a altas T y la asimetría sería contraria a la observada, la transformación ocurriría más rápidamente en el intervalo $T_{\text{pico}} \leq T \leq T_{\text{final}}$.

De forma tal que, del análisis de las curvas de la Figura 4.4, se interpreta que la formación de precipitados GPII correspondería a un proceso de nucleación y crecimiento.

En tal caso, para $\alpha \approx 0,43$ donde la velocidad de reacción (da/dt) es máxima, puede pensarse que se reúne la condición óptima para la ocurrencia de la formación de GPII, vinculada a una combinación de los procesos concurrentes, nucleación y crecimiento. En este tipo de transformaciones se espera que exista una distribución de tamaños de precipitados.

En general para procesos de nucleación y crecimiento debe tenerse en cuenta que una vez formado un núcleo, este continuará creciendo por difusión. Asimismo, en el caso extremo en que la difusión atómica se vea prácticamente

impedida por la baja temperatura, también se detendrá la nucleación, aunque el radio crítico y ΔF_{r_0} sean muy pequeños.

4.4.1.3 Energía de activación

Existe gran interés en la determinación de la energía de activación (E_a) de transformaciones termalmente activadas, dado que; por un lado la E_a es indispensable para modelar la cinética de la reacciones, tendientes a lograr describir el progreso de la transformación para cualquier programa temperatura-tiempo, sea isotérmico; con Φ constante o cualquier otro TT; y por otro, permite obtener información que promueve una mejor comprensión de la transformación bajo análisis ya que su valor suele estar vinculado a la E_a propia del suceso que determina la velocidad de la transformación (ejemplo: difusión de Zn en Al) [68], [73], [84], [108]. En este trabajo de tesis se persigue dicho segundo aspecto, en vistas de una mejor comprensión de los mecanismos intervinientes en la transformación.

Para la determinación de la energía de activación del proceso de formación de conglomerados GPII se utilizó el método de Kissinger [109], mediante el mismo se pueden abordar transformaciones termalmente activadas analizando la dependencia entre la temperatura a la cual se alcanza el máximo del pico (T_{pico}) y la velocidad de calentamiento (Φ). A la T_{pico} la velocidad de reacción es máxima ($\frac{d^2\alpha(T)}{dT^2} = 0$), y se considera que esta se alcanza para un valor fijo de α [109], [110].

Tal consideración, encuentra buen acuerdo con los resultados experimentales previamente presentados (ver Figura 4.7); la fracción transformada a la T_{pico} , determinada para los distintos valores de Φ en las curvas α versus T , resultaron en un valor aproximadamente constante, $\alpha \approx 0,43$, para las cuatro Φ estudiadas.

Según el método de Kissinger, la relación entre T_{pico} [K] y Φ [K/s], puede expresarse a través de la siguiente ecuación [110]:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{pico}} + C_0 \quad ec\ 4.7$$

Siendo, E_a [J/mol] la energía de activación, C_0 una constante, y R [J/molK] la constante de los gases ideales. Este método ha mostrado ser adecuado para la evaluación de eventos de un solo proceso semejante al estudiado en este caso.

Por lo tanto, la energía de activación del proceso de formación de conglomerados, puede calcularse a partir de la pendiente del gráfico $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right)$ vs $\frac{1}{T_{pico}}$, la cual es igual a $-E_a/R$. Es decir:

$$\frac{d\left(\ln\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right)}{d(1/T_{pico})} = -\frac{E_a}{R} \quad ec. 4.8$$

Los valores de T_{pico} obtenidos de los termogramas se encuentran en la Tabla 4.1 y se grafican en la Figura 4.9 según la relación propuesta en la ec.4.7 para la determinación de la energía de activación de la transformación.

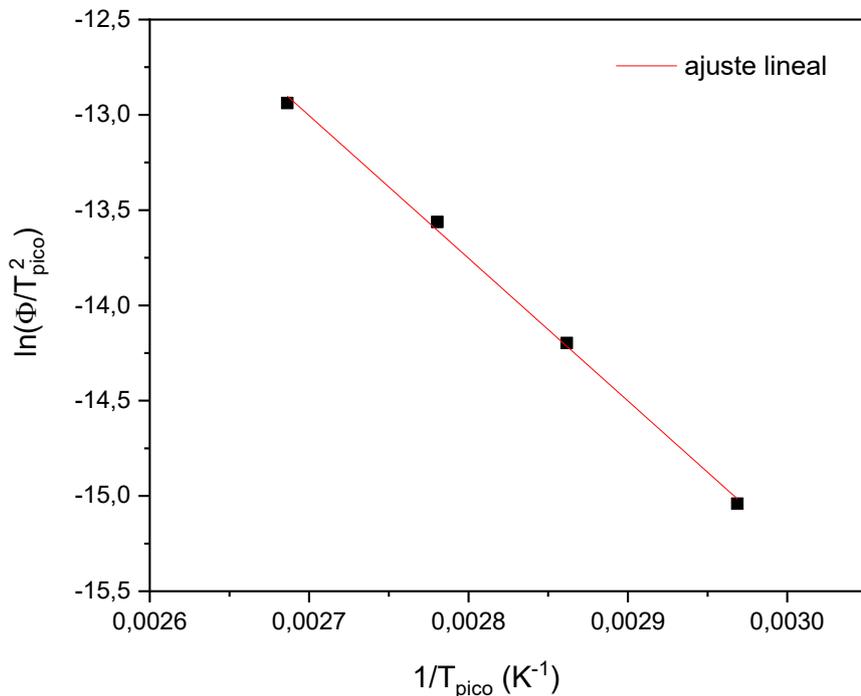


Figura 4.9 $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right)$ vs $\frac{1}{T_{pico}}$ junto al ajuste lineal.

Tal como se indica en la ecuación 4.8, la energía de activación efectiva para la formación de las zonas GP II se puede determinar de la pendiente del ajuste lineal, de allí se obtuvo un valor de 62 ± 2 kJ/mol.

El coeficiente de correlación lineal resultó $>0,999$, dejando a la vista que la transformación bajo análisis posee un marcado comportamiento lineal entre $\ln\left(\frac{\phi}{T_\alpha^2}\right)$ y $\frac{1}{T_\alpha}$, es decir que responde favorablemente a la utilización del método de Kissinger.

Al tratarse de un proceso de nucleación y crecimiento, la E_a determinada es la energía de activación efectiva de la transformación. Como tal, involucra las contribuciones de todos los sucesos asociados a la formación de conglomerados en el calentamiento. Su valor es entonces el resultado de la combinación de las energías de activación de los mecanismos intervinientes, nucleación y crecimiento, cada uno de los cuales posee un valor constante, E_n y E_c respectivamente [15], [68]. En tal sentido Starink [68] señala que para reacciones de nucleación y crecimiento, ambas de dependencia tipo Arrhenius, donde E_n y E_c posean valores próximos, la transformación puede describirse con precisión a través de una E_a efectiva.

En el presente caso, aleación de composición aproximada (considerando los principales aleantes) en % en peso: Al- 5,81Zn- 2,47 Mg- 1,6Cu, el resultado hallado, $E_a=62 \pm 2$ kJ/mol para la formación conglomerados-GP II encuentra razonable acuerdo con los valores reportados en la bibliografía: Al- 6,0Zn- 2,0Mg- 1,0Cu, $E_a=67 \pm 4$ kJ/mol asignados a ZGP o aglomerados de soluto (pre-precipitados) [88]; Al- 5,46Zn- 1,67 Mg; $E_a=57$ kJ/mol, para la formación de ZGP [103]; Al- 1,70Mg- 9,62Zn, $E_a=57$ kJ/mol [111] para la formación de conglomerados-ZGP. Estos valores son cercanos a la energía de migración de vacancias en Al, ~ 60 kJ/mol [68], [112], [113]. En contraparte es notablemente bajo si se considera las energías de activación para la difusión (E_D) en aluminio de los principales solutos (Zn, Mg y Cu), $E_D \sim (115-130)$ kJ/mol. Por lo tanto se considera que el proceso está gobernado principalmente por la migración de vacancias que fueron retenidas en el templado, las cuales poseen central relevancia en los procesos de precipitación a baja temperatura [89].

Además parecen indicar un rol menor del Cu en estos procesos, al menos en lo que respecta a la energía de activación.

4.4.2 Conglomeración a temperatura ambiente.

Como se mencionó previamente, la SSS evoluciona a baja temperatura con la formación de pre-precipitados y zonas GPI. Tal formación sucede a temperaturas alrededor de T_{amb} en lo que habitualmente se denomina envejecimiento natural, EN. La evolución del EN se analizó en primera instancia mediante mediciones de RE y μ HV durante la permanencia del material a T_{amb} . Por último, se estudió la transformación mediante DSC de manera indirecta, los experimentos realizados en tal sentido se presentarán más adelante.

4.4.2.1 Resistometría a T_{amb} .

La resistividad (ρ) es una propiedad física sensible a los cambios en la microestructura del material (densidad de defectos, procesos de precipitación, ordenamiento atómico), por ello la variación en la resistencia eléctrica (RE) medida permite detectar procesos de formación de fases metaestables [54], [114]. Tal es así que, valga destacar, las mediciones de RE permiten identificar incluso las primeras formaciones que se suceden a partir de la SSS, algunas de estas son: clusters, pares de soluto-vacancia, complejos de apenas algunos átomos y vacancias [115], [116].

Los ensayos del material durante el EN, se realizaron utilizando el arreglo experimental descrito en el Capítulo 2. Este permite medir la RE del material durante el tratamiento térmico obteniéndose curvas RE vs t_{EN} y una medición simultánea de la temperatura de la muestra. Con una tasa de adquisición de datos de 2 datos/min, las curvas obtenidas en el ensayo son prácticamente continuas.

En la Figura 4.10 se presentan las curvas obtenidas en el ensayo de RE durante los primeros $\sim 2 \times 10^4$ min de EN

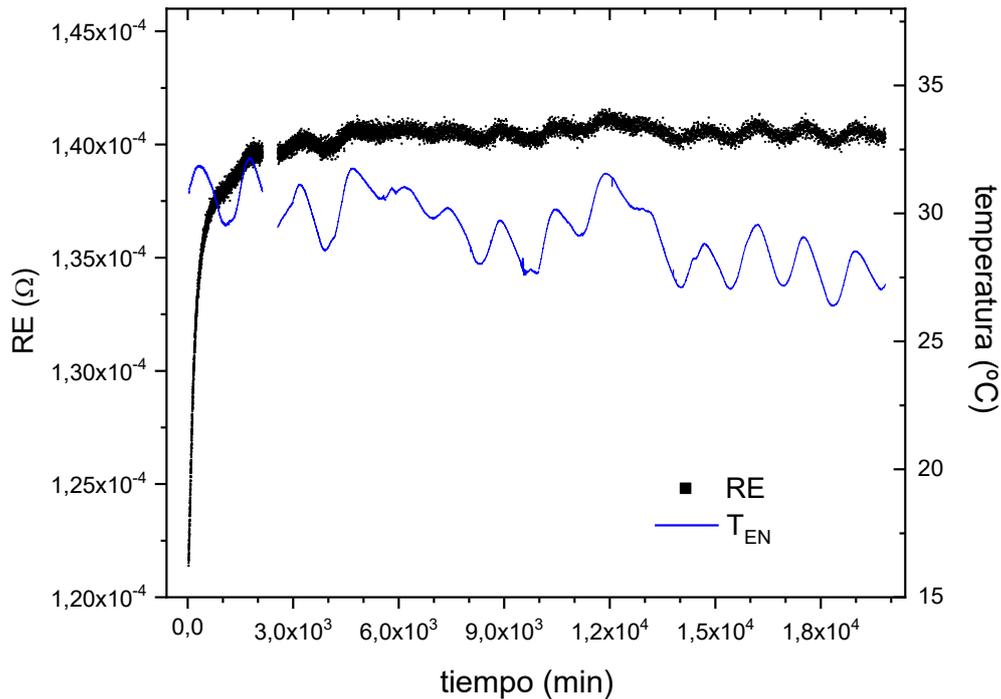


Figura 4.10 Resistencia eléctrica durante el EN junto a T_{EN} durante el tratamiento.

La curva se presenta en escala lineal, en ella puede verse un pronunciado crecimiento en la resistencia eléctrica del material durante el comienzo del tratamiento, luego de 1×10^3 min la tasa de crecimiento de la RE se reduce notablemente permitiendo distinguir variaciones en la medida en correspondencia con las fluctuaciones en la T_{EN} . Cabe señalar que las fluctuaciones en la T_{EN} son propias de este tipo de tratamiento que no es estrictamente isotérmico, dependiendo de las condiciones del entorno y agravado por los prolongados tiempos de envejecimiento involucrados (aproximadamente 14 días en la figura 4.10). En el experimento realizado se registraron $\Delta T \sim \pm 4^\circ\text{C}$.

En vista de las fluctuaciones térmicas involucradas se realizó un análisis de la dependencia entre RE y la temperatura durante el EN para diferentes estados de avance de la conglomeración, los resultados se muestran en la Figura 4.11

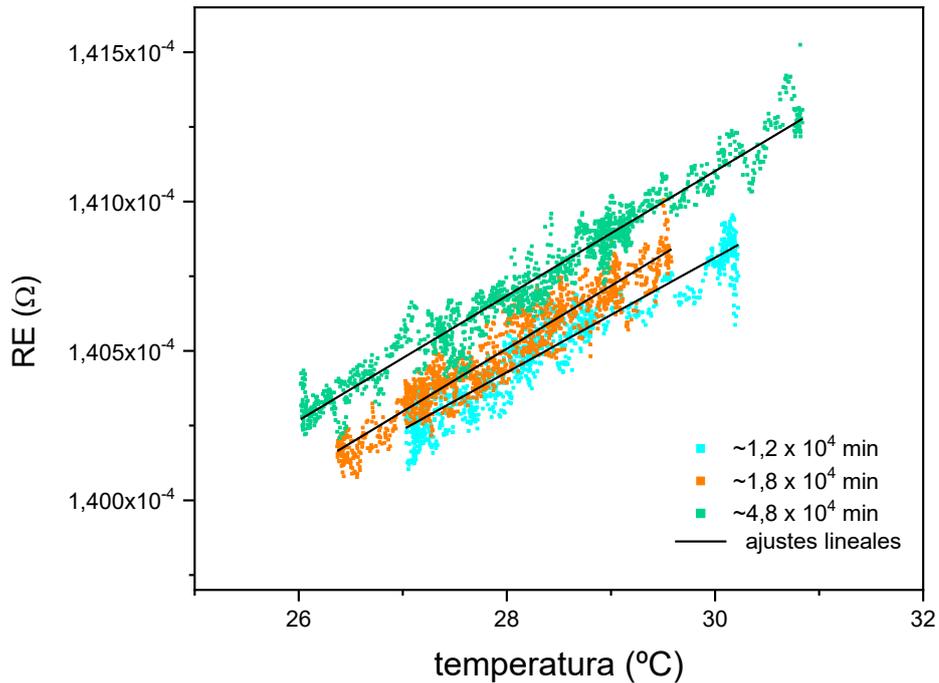


Figura 4.11 Resistencia eléctrica versus temperatura en torno a diferentes tiempos de EN

Como puede verse en la figura, los datos se ajustaron linealmente para tres diferentes estados de EN. Los ajustes obtenidos presentan un coeficiente de determinación $R^2 > 0,9$ en todos los casos, por lo que es aceptable considerar una dependencia lineal entre la resistencia eléctrica y la temperatura en el rango térmico analizado.

La relación dRE/dT (análoga al coeficiente térmico de resistividad, aunque válida solamente para una muestra particular) se calculó como el valor promedio de las pendientes de los ajustes presentados en la Figura 4.11. Se obtuvo así, para la muestra estudiada, $\frac{dRE}{dT} = (2,0 \pm 0,1) E^{-7} \Omega/^\circ C$, valor que indica que la relación hallada puede considerarse constante durante la conglomeración.

Frente a estos resultados, la curva de resistencia vs tiempo fue corregida con respecto a las fluctuaciones de temperatura alrededor de la temperatura media del EN, $\bar{T} = 28^\circ C$.

Resultando entonces la resistencia con la corrección por Temperatura:

$$RE^* = RE_m - \frac{dRE}{dT} * (T_m - \bar{T}) \quad \text{ec. 4.9}$$

Donde RE_m es la resistencia medida [ohm], T_m la temperatura medida [°C] y \bar{T} la temperatura promedio durante el ensayo [°C]. En la Figura 4.12 se muestra RE^* , obtenida a partir de la ecuación 4.9, en función del tiempo, presentándose la curva completa de la experiencia realizada. Esta abarcó $t_{EN} \leq 1,04 \times 10^6$ min, alcanzando tiempos mucho más prolongados que los de la Figura 4.10 donde se presentan los primeros $\sim 2 \times 10^4$ min de EN.

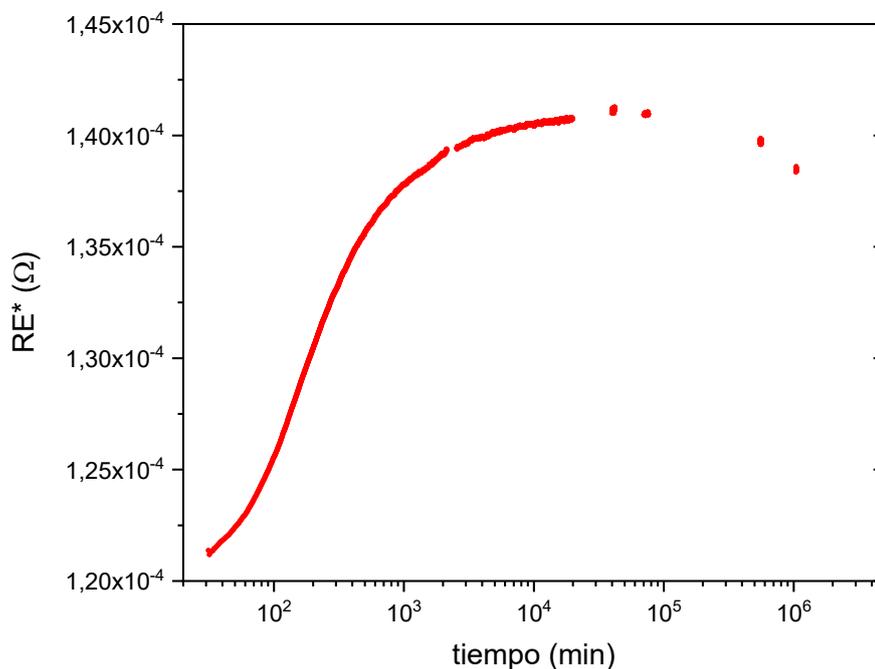


Figura 4.12 RE^* durante el EN

Los datos así presentados, con corrección por temperatura (RE^*) y tiempos en escala logarítmica, permiten distinguir más claramente el comportamiento. La resistencia eléctrica del material crece desde el inicio del EN hasta aproximadamente 10^4 min, presentando un pronunciado crecimiento durante los primeros 300 min, luego conserva su progreso creciente con una tasa dRE^*/dt decreciente hasta alcanzar el máximo valor de RE^* , registrado para $t_{EN} = 4 \times 10^4$ min. Finalmente decrece lentamente.

La discontinuidad de las mediciones visibles en la curva de la Figura 4.12 se deben a dificultades experimentales debido a los prolongados tiempos

involucrados en los procesos de precipitación, siendo las últimas mediciones de RE correspondientes a 387 y 722 días de envejecimiento.

La variación en la resistencia eléctrica medida en el material refleja los cambios que se suceden en el material durante la descomposición de la SSS, por lo que debe considerarse que la señal obtenida posee múltiple dependencia, aspecto que dificulta la interpretación cuantitativa de los resultados. Asimismo, imposibilita una vinculación directa entre la variación de RE y la evolución de la reacción de conglomeración.

Según la regla empírica de Matthiessen la resistividad (ρ) del material puede interpretarse considerando aditivamente las contribuciones [54]:

$$\rho_{Tot} = \rho_0 + \rho_p(T) \quad ec. 4.10$$

Donde ρ_{Tot} es la resistividad total del material, ρ_p la contribución fonónica, fuertemente dependiente de la temperatura (estrechamente relacionada con la corrección de RE propuesta en la ec.4.9) y ρ_0 es la resistividad residual, involucrando esta todas las contribuciones dadas por el desorden atómico; la presencia de segundas fases, átomos de soluto, defectos, etc. Aunque en menor medida ρ_0 también depende de la T, esta dependencia, puede despreciarse para pequeñas variaciones de T.

En el caso de un material fuera del equilibrio, como es el caso del estado SSS, todos los términos de la ec. 4.10 poseen dependencia con la temperatura y el tiempo, ya que el material envejece incluso a T_{amb} . Por lo que, es esperable que el valor de ρ_{Tot} varíe durante el TT del material. La curva RE* vs t observada (Figura 4.12), es una compleja resultante de modificaciones en la fase matriz y la microestructura durante el envejecimiento.

Particularmente durante el EN pueden distinguirse: el cambio en la composición de la fase matriz dada por la expulsión de soluto; la formación pares soluto-vacancia (S-V), pre-precipitados y zonas GP, la variación en la concentración de vacancias retenidas por el templado previo al envejecimiento [114], [117], como los principales sucesos que contribuyen a la variación de la resistividad (o RE) del material. Estos se encuentran vinculados en mayor o

menor medida a la descomposición de la SSS. Por lo que, cuando esta finaliza ($t=t_f$), se espera que para una isoterma, $RE(t>t_f)$ permanezca constante.

De entre los sucesos mencionados durante el EN, solamente el agrupamiento, la conglomeración de soluto y/o S-V contribuyen positivamente a la RE, de modo que la formación de pares S-V, complejos S-V, y conglomerados se consideran los procesos dominantes durante el crecimiento de la RE a una T_{cte} . El resto de los sucesos mencionados, contribuyen haciendo decrecer la RE del material [115], [118].

Valga señalar que, el comportamiento encontrado, la RE crece hasta un máximo y luego decrece lentamente, es algo anómalo y característico de la descomposición de la SSS a baja temperatura [118]–[120]. En general se espera que la precipitación conlleve una disminución de la resistividad de la aleación, como se ha reportado a diferentes temperaturas de envejecimiento y para varias aleaciones termoenvejecibles de aluminio [11], [55], [108], [121]–[123].

Por ello, la existencia de un máximo de resistividades abordado en numerosas publicaciones para aleaciones Al-Zn [117], [124]–[126] y Al-Zn-Mg [11], [55], [127] en las que se lo vincula con la presencia de conglomerados y con sus dimensiones. Uno de los principales argumentos señala que el máximo en la resistividad se debe a la dispersión de los electrones cuando los conglomerados alcanzan dimensiones cercanas a la longitud de onda de los electrones de conducción ($\sim 4\text{\AA}$ para Al) [128], [129]. Una vez superado un radio crítico la dispersión de electrones se acota a la superficie de los conglomerados reduciéndose así la resistividad del material en la medida que los conglomerados continúen creciendo [11], [125]. A su vez, la magnitud del máximo de resistividad varía fuertemente con la T del envejecimiento, esto puede asociarse a la densidad de discontinuidades que dispersan electrones [126]. A mayor T se espera un mayor espaciado entre ellas (menor densidad en número) lo que genera un menor aumento de la RE [120].

Esta descripción acerca del máximo RE, debe considerarse sin perder de vista que durante todo el envejecimiento, la curva de RE es el resultado de la competencia entre múltiples contribuciones, de entre las que se destacan

dos fenómenos: crecimiento por la dispersión de electrones característica de la RE anómala; decrecimiento por pérdida de soluto en la fase matriz.

Si bien, tal como señala [116], aún no se ha logrado una comprensión acabada de los inicios de la conglomeración en aleaciones termoenvejecibles base Al, sí hay acuerdo [88], [89], [119], [127] en que estos procesos comienzan con la formación de pares y complejos de S-V a raíz de la gran concentración de vacancias retenidas y de las energías de ligazón S-V. Estas formaciones permiten explicar la estabilidad y la extendida permanencia en el tiempo de las vacancias, que de permanecer libres se consumirían mucho más rápidamente [89] y como consecuencia la cinética de formación de conglomerados se vería notablemente afectada, volviéndose más lenta. En este sentido debe tenerse en cuenta que los pares S-V, particularmente Mg-V, poseen buena movilidad en la red FCC y se cree que son protagónicos en el mecanismo de migración atómica durante la formación de conglomerados y fases metaestables [88], [89].

Para continuar con la interpretación de la curva de la Figura 4.12, la misma se analizará conjuntamente con los resultados de endurecimiento durante el EN.

4.4.2.2 Análisis comparativo: μ HV y RE

Como se mencionó previamente, la μ HV es sensible a la evolución de fases metaestables a partir de la SSS, siendo las zonas GPI las principales responsables del incremento en la resistencia mecánica durante el envejecimiento natural.

Por ello, con mismo propósito, estudiar las evolución de la descomposición de la SSS, en la Figura 4.13 se presentan determinaciones de microdureza durante el EN conjuntamente con la curva de RE en función del tiempo.

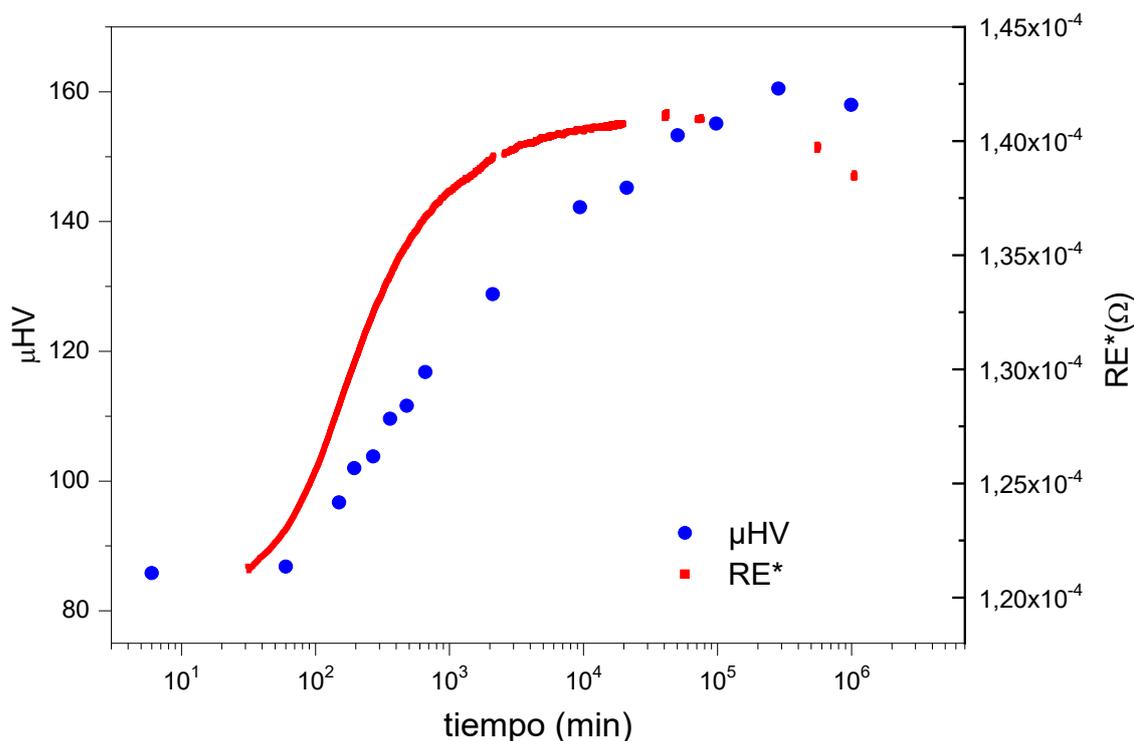


Figura 4.13 RE*, ■ y μHV, ●, en función del tiempo de EN.

En síntesis, la curva de RE vs t_{EN} descrita con anterioridad, concentra la mayor parte de su variación entre su inicio y $\sim 10^3$ min, a continuación la pendiente de la curva se reduce fuertemente hasta alcanzar el máximo de RE ($\sim 10^4$ min), luego decrece lentamente.

Por su parte, la curva de μHV vs t_{EN} presenta una evolución temporal que, como puede apreciarse a simple vista en la Figura 4.13, no coincide con la evolución de RE. Las determinaciones de μHV reflejan un tiempo de latencia hasta $t \sim 10^2$ min, a partir de allí la dureza del material comienza a crecer hasta alcanzar su máximo a $t \sim 3 \times 10^5$ min. Finalmente, el último punto de la curva ($\sim 10^6$ min) presenta una diferencia de 2 μHV con respecto al valor máximo, esta diferencia está dentro del error de medición por lo que no es posible distinguir si permanece en el máximo de endurecimiento o si se trata de un ablandamiento (comienzo del sobre envejecimiento), ambas opciones indican que el endurecimiento del material se ha detenido.

De la descripción realizada y al comparar ambas curvas surge que:

- μ HV comienza a crecer más tarde ($\sim 10^2$ min) que RE ($\sim 10^0$ min)
- RE y μ HV alcanzan su máximo a tiempos con un orden de magnitud de diferencia.
- La RE llega al máximo y luego decrece mientras que no puede asegurarse una caída de μ HV dentro de los tiempos estudiados.
- La no coincidencia en la evolución temporal de RE y μ HV durante el EN, parece indicar que las curvas responden a distintos procesos.

La curva de RE, aunque el proceso sea muy complicado, probablemente refleja la formación de complejos de átomos de soluto y vacancias de tamaño pequeño y la evolución de pre-precipitados. Los pares soluto-vacancia y complejos de soluto (conformados por apenas algunos átomos y vacancias) son los primeros productos de descomposición de la SSS, no endurecen perceptiblemente el material pero contribuyen a la formación de las zonas GP. Estos, se forman inicialmente durante el templado (pares S-V) y continúan su formación durante el EN.

A su vez, RE también refleja la difusión y el empobrecimiento de la fase matriz de soluto. Este proceso tiende a disminuir RE y compite con la formación de pares/complejos y conglomerados. Se da concurrentemente con los otros procesos durante el envejecimiento pero recién para $t_{EN} > 10^4$ min comenzaría a ser la contribución predominante en la curva observada.

Disímilmente, μ HV presenta un tiempo de latencia en μ HV, que puede relacionarse con un periodo de incubación de las zonas GPI (precipitados endurecedores) y luego se presenta creciente hasta $t_{EN} \sim 3 \times 10^5$ min, lo que implica una evolución de los precipitados (GPI) hasta tal tiempo.

Según lo analizado hasta aquí, el estudio de la conglomeración mediante resistometría eléctrica presenta gran complejidad para una interpretación cuantitativa de los resultados. No obstante, la curva registrada permite percibir la evolución de todas las formaciones responsables del comportamiento anómalo de la RE, dando indicios de la formación de los primeros productos de descomposición de la SSS que definen en gran medida la cinética de la

transformación [88], [89]. Interesante y valiosa información para el estudio de la transformación.

Para complementar y profundizar el estudio del envejecimiento durante el EN y dado que las técnicas empleadas hasta aquí (RE y μ HV) fueron sensibles a distintos aspectos de la descomposición de la SSS, a continuación se presenta un análisis de la conglomeración mediante DSC (sección 4.4.2.3). Se verá que dicho análisis muestra muy buen acuerdo con los resultados de μ HV y deja a la vez confirmar que si bien RE es en general muy sensible al proceso de descomposición de la SSS, no permite estudiar la fracción transformada de precipitados.

4.4.2.3 Análisis DSC del material con pre-EN

Si bien la formación de zonas GPI no se distingue en los termogramas previamente presentados, ni siquiera en aquellos realizados desde bajas T, ver Figura 4.2., fue posible analizar su formación mediante DSC de manera indirecta, analizando los termogramas del material sometido a un pretratamiento de EN. Estas mediciones permitieron realizar un seguimiento de la cinética de formación GPI a través del análisis cuantitativo de su disolución, proporcionando asimismo información acerca de la estabilidad de estos conglomerados frente al calentamiento. A la vez permitieron estudiar si la presencia de conglomerados/zonas GPI modifica la formación de GPII.

❖ Material con pre-EN

En la Figura 4.14 se muestran termogramas obtenidos para muestras pre-envejecidas a $T_{amb} \approx 25$ °C (pre-EN) durante diferentes tiempos, esto es con distinta fracción en volumen de zonas GPI y pre-precipitados.

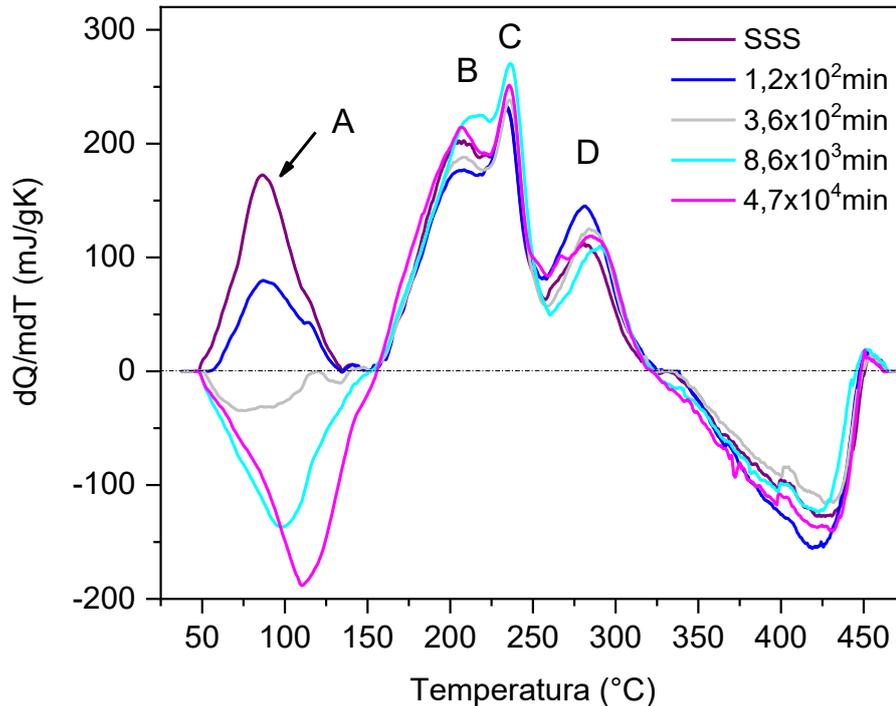


Figura 4.14 Termogramas obtenidos para el material en estado inicial SSS y con distintos tiempos de pre-EN.

Los termogramas muestran que el pico exotérmico A se reduce progresivamente transformándose en un pico endotérmico, disolución. Este pico de disolución aumenta su área y temperatura de pico con el tiempo de pre-envejecimiento, y se asocia principalmente a la disolución de las zonas GPI formadas durante el pre-EN, inestables a temperaturas mayores por lo que sufren una reversión durante el calentamiento [85], téngase en cuenta que de los pre-precipitados que puedan estar presentes en el material con pre-EN, algunos son estables por encima de 160°C (Ej: VRC) por lo que no se disolverán [76], [85].

El corrimiento de la temperatura del pico de disolución (Figura 4.14) puede asociarse a la mayor estabilidad que adquieren las zonas al aumentar su tamaño con el avance del EN la disolución se extiende hasta $\approx 155^{\circ}\text{C}$ para los pre-EN más prolongados. Estos resultados son compatibles con los reportados y obtenidos mediante diferentes técnicas [62], [75], [84], [130]. Puede observarse que la disolución ocurre prácticamente en el mismo rango de temperaturas en que se presenta el pico exotérmico característico de formación

de GPII y pre-precipitados, entre 50°C y 155°C. Los termogramas de la Figura 4.14 no muestran diferencias muy significativas a partir de los $\approx 155^\circ\text{C}$, evidenciando que el pre-EN no incide sobre la formación de fase η' y siguientes (picos B, C, D en Figura 4.14)

La superposición en temperaturas del pico A con el pico de disolución de las ZGPI así como la desaparición del pico A con el pre-EN conduce a plantear si la formación y disolución ocurren a la vez o bien la presencia de ZGPI inhibe la formación de las ZGPII. En el intento de resolver este interrogante se realizaron experiencias buscando separar los eventos asociados a las diferentes zonas GP.

Las experiencias se diseñaron bajo la hipótesis de que para el caso en que las GPI inhiban la formación de las GPII, un tratamiento de disolución de las GPI presentes en el material tras pre-EN posibilitaría que las GPII evolucionen en un tratamiento posterior. Caso contrario la formación y disolución estarían sucediendo de modo simultáneo. En la Figura 4.15 se muestra una secuencia de tratamientos en DSC tras un pre-EN de $1,3 \times 10^3$ min, t_{EN} intermedio en el que ya se presenta visible la disolución.

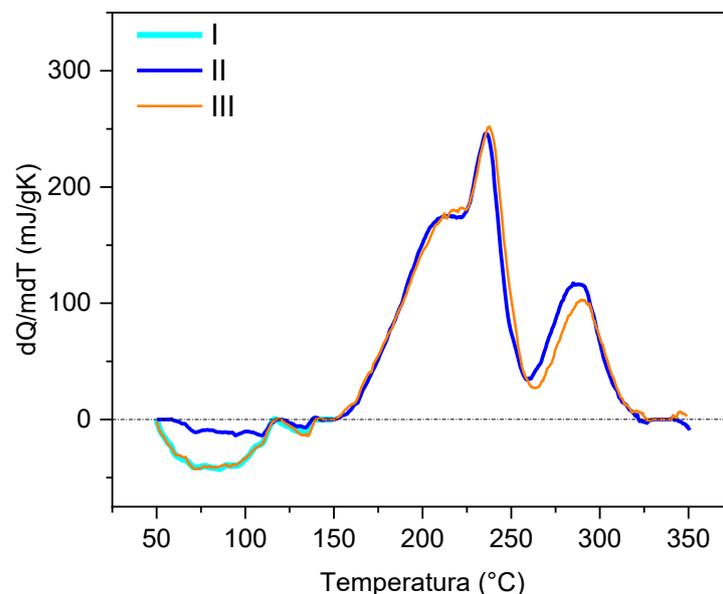


Figura 4.15 Termogramas obtenidos tras pre-EN de $1,3 \times 10^3$ min y en distinta secuencia (ver texto.)

En la figura se presentan tres curvas DSC, las curvas I y II son secuenciadas e involucran el siguiente ciclo térmico:

- i- Calentamiento hasta 155°C, y enfriamiento rápido de la muestra hasta T_{amb} con una inyección de aire a 0°C (curva I)
- ii- A continuación del anterior, calentamiento desde T_{amb} hasta 350°C (curva II)

La curva III muestra el termograma obtenido para el material con $1,3 \times 10^3$ min de pre-EN en un ensayo sin interrupciones.

A partir de estos tratamientos, se observa el pico de disolución de las zonas GPI para la curva I que como es de esperarse es coincidente con la curva III. Mientras, la curva II no presenta señal apreciable entre 50°C - 155°C, y a temperaturas mayores muestra los picos similares a los de la curva III.

Estas experiencias se complementaron con determinaciones de microdureza Vickers. En la Tabla 4.2 se presentan los valores obtenidos en distintas condiciones según los tratamientos previamente descritos.

Tabla 4.2. Microdureza en distintas condiciones de tratamiento térmicos.

Estado del material	μHV
SSS	86 ± 2
Tratamiento (i) sin pre-EN	134 ± 2
Tratamiento (i) con pre-EN $1.3 \cdot 10^3$ min	136 ± 2
Tratamiento (i) con pre-EN $2.6 \cdot 10^4$ min	136 ± 2

El valor de μHV con tratamiento (i) es mayor que para la SSS en todas las condiciones presentadas, lo que ocurre porque las zonas GP producen un endurecimiento del material. Por otro lado, la dureza tras el pico exotérmico (sin pre-EN, pico A indicado en la Figura 4.14) y tras el pico de disolución (con pre-EN) es similar, e independiente del tiempo de pre-EN. Esto sugiere que durante el primer calentamiento hasta 155°C ocurre la formación de GPII en forma concurrente con la disolución de las GPI, por esta razón en el segundo calentamiento los termogramas no muestran transformación entre 50°C-155°C

y los picos a mayores temperaturas no muestran modificaciones importantes. Se considera entonces que el estado de precipitación en el material una vez alcanzado los 155°C es el mismo independiente del pre-EN [131]. Los resultados sugieren además que las GPII son precursoras de la fase η' .

A partir del análisis realizado sobre los procesos de conglomeración, o formación de zonas GP, habiendo identificado la superposición de eventos térmicos entre 50°C y 155°C para el material con pre-EN, fue posible estudiar la formación de GPI durante el EN a partir de termogramas como los presentados en la Figura 4.14.

En relación a las ligeras discrepancias encontradas en la altura de los picos por encima de 155°C, queda a la vista que no existe una tendencia vinculada al pre-EN ni a la formación de GPII en el calentamiento. A modo ilustrativo, pueden verse en la Figura 4.14 picos con alturas por debajo y por encima de la curva en estado SSS, estos muestran un comportamiento errático. Por lo que se considera que puede estar vinculado principalmente al procesamiento de los termogramas.

Según los resultados previamente analizados se propone $T=155^\circ\text{C}$ como temperatura crítica superior para las zonas GPI, alcanzada esta temperatura la totalidad de las zonas GPI puede considerarse disuelta.

❖ **Cinética de formación GPI**

Con el fin de obtener información acerca de la cinética de formación de zonas GPI durante el pre-EN se evaluó el calor o entalpía involucrado en su disolución. El calor de reacción, se obtuvo integrando el termograma entre 50°C y 155°C. La contribución exotérmica de formación de GPII y pre-precipitados se consideró constante, e igual a la del material sin pre-EN (SSS), -7,4J/g (ver Figura 4.6). El calor de disolución, asociado a la formación de las ZGPI en función del tiempo de pre-EN, $Q_{dis}(t_{EN})$, se evaluó como:

$$Q_{dis}(t_{EN}) = 7,4 \frac{J}{g} + Q_A(t_{EN}) \quad ec. 4.11$$

Donde $Q_A(t_{EN})$ es el calor correspondiente al evento térmico entre 50°C y 155°C, considerado positivo (endotérmico) o negativo (exotérmico),

dependiente del tiempo de pre-EN (ver Figura 4.14). Puede observarse que de esta manera se obtiene $Q_{dis} = 0$ para el material sin pre-EN, y Q_{dis} creciente con t_{EN} por la mayor fracción de GPI inducida.

En la Figura 4.16 se presentan los resultados obtenidos, junto con la evolución de la microdureza Vickers durante el EN [132].

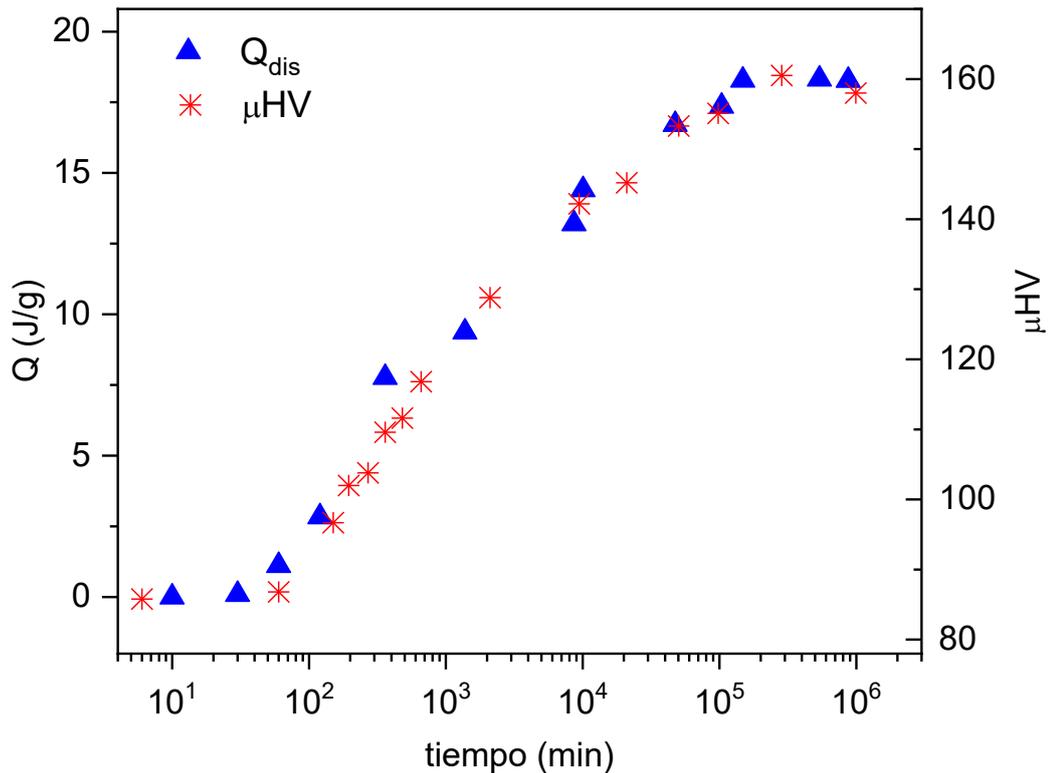


Figura 4.16 Q_{dis} y μHV versus el tiempo de EN

Se encuentra que el calor involucrado en la disolución se mantiene nulo para $t_{EN} \leq 30$ min, a partir de allí crece alcanzando un máximo para t_{EN} del orden de 10^5 min. Puede observarse una buena concordancia entre la evolución de Q_{dis} y de μHV desde el inicio del EN hasta $\sim 10^6$ min. El calor evaluado según la ecuación 4.11 constituye una medida efectiva de la cinética de formación de las zonas GPI durante el EN.

Por otra parte, los resultados refuerzan la descripción de los procesos de conglomeración realizada, esta es la superposición de la formación de las zonas GPII y la disolución de las zonas GPI, así como también que la formación de GPII es independiente del pre-EN.

Tal como fue presentado en la ec.4.2, el cambio de entalpía analizado es proporcional a la cantidad presente de GPI y de pre-precipitados sensibles a disolverse en el calentamiento (no todos). Bajo este planteo ΔH presenta una dependencia con la fracción en volumen de conglomerados [100] que habilita a considerar que la variación de entalpía medida permite estudiar la cinética de formación de precipitados durante el EN.

Valga aclarar que si bien se hace mayormente mención a la reversión de las GPI formadas en el pre-EN, es posible que en la señal de DSC exista una pequeña contribución de la disolución de pares/complejos S-V, pero no se puede discriminar en los termogramas.

A diferencia de los cambios de entalpía medidos, los mecanismos/sucesos involucrados que definen propiedades como la resistividad o la dureza presentan en general una dependencia más compleja con las fases metaestables presentes, existiendo en ambos casos una fuerte dependencia no solo con la cantidad (o fracción en volumen) presente sino también con el tamaño y distribución de las formaciones. Por lo que, vale aclarar que dada la concordancia encontrada entre μHV y Q_{dis} , es aceptable considerar que tanto los resultados obtenidos por DSC como por μHV permiten describir $\alpha(t)$ para la reacción de conglomeración a temperatura ambiente. Se define la fracción transformada a partir de la evolución de Q_{dis} o μHV según:

$$\alpha(t) = \frac{Q_{dis}(t)}{Q_{dis}(t_f)} \approx \frac{\mu HV(t) - \mu HV(t_i)}{\mu HV(t_f) - \mu HV(t_i)}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad ec. 4.12$$

donde t_f y t_i representan el tiempo del final e inicio de la conglomeración respectivamente.

Este resultado, indica que el radio de los conglomerados permanece (durante el EN) con dimensiones tales que no existe un cambio en el mecanismo de interacción conglomerado-dislocaciones, gobernando el endurecimiento por partículas de segunda fase el mecanismo de corte de precipitados por las dislocaciones [49], bajo este mecanismo el endurecimiento del material puede describirse como $\Delta\mu HV = cte \cdot r^n \cdot f^m$ donde r y f son el radio y la fracción en volumen de los precipitados, respectivamente, con exponentes

m y n ambos $\sim 0,5$ [55], [133]. En consecuencia, el esfuerzo necesario para el deslizamiento de las dislocaciones, la dureza del material, crece con el envejecimiento debido a modificaciones en la microestructura de precipitados. Según los resultados encontrados, se concluye que el proceso dominante hasta alcanzar el máximo de μHV es el crecimiento de la fracción de volumen precipitada. Los distintos aspectos microestructurales que definen la curva de termoendurecimiento se retomarán y valorarán pormenorizadamente en el Capítulo 6, sección 6.3.

Por último, según el análisis y conclusiones que anteceden y retomando la interpretación de la curva de RE (Figura 4.13), se concluye que RE no refleja la fracción transformada de precipitados durante el EN.

4.4.3 Conclusiones acerca de la conglomeración

Se realizó un análisis de los procesos de conglomeración, mediante DSC, determinaciones de microdureza Vickers y RE, las mediciones en cuestión permitieron abordar estas transformaciones y obtener resultados de entre los que se destacan los siguientes:

- La energía de activación para el proceso de formación de pre-precipitados y GP II se obtuvo a partir de los termogramas para el material en estado SSS. El resultado hallado, $E_a \sim 62 \text{ kJ/mol}$ sugiere que el proceso está gobernado principalmente por la migración de vacancias que fueron retenidas en el templado.
- El análisis DSC para la conglomeración en el calentamiento sugiere que la transformación involucra un proceso de nucleación y crecimiento.
- RE da indicios claros de la formación de pares S-V y otros complejos de átomos de soluto y vacancias, siendo estos las primeras formaciones que se suceden a partir de la SSS a T_{amb} .
- DSC y μHV dan esencialmente información sobre los precipitados (GP).
- Es posible que en la señal de DSC haya contribución de la disolución de pares/complejos, pero no se puede discriminar en los termogramas.

- Las zonas GPI formadas durante EN se disuelven durante el calentamiento continuo entre 50 y 155°C, y esto ocurre en forma concurrente con la formación de zonas GPII.
- El calor involucrado en los picos de formación/disolución de las ZGP así como la evolución de μ HV permiten estudiar la cinética de formación de conglomerados a temperatura ambiente.
- DSC complementa notablemente la información de μ HV, muestra muy claramente que el incremento microdureza se vincula principalmente con el crecimiento de la fracción de volumen precipitada a la que es sensible DSC.
- El proceso dominante hasta alcanzar el máximo de μ HV es el crecimiento de la fracción de volumen precipitada.
- La formación de zonas GPII y las transformaciones de fase que ocurren a temperaturas mayores no se ven afectadas por el EN previo.
- Los resultados sugieren la siguiente secuencia de descomposición durante el EN: SSS \rightarrow Pares soluto-vacancia y pre-precipitados \rightarrow GPI.
- En general, para procesos que ocurren en intervalos de tiempo superpuestos sólo se puede identificar a los que son dominantes.

4.5 Transformaciones durante envejecimiento artificial (EA)

Para continuar el análisis propuesto en este capítulo, se abordan las transformaciones de fase que tienen lugar en el material durante diferentes TT de EA. Todos ellos comienzan con un solubilizado, 480°C durante 1,5h, seguido del templado en agua a ~2°C. Luego el material se somete a los diferentes tratamientos térmicos que se detallarán en esta sección.

Las fases intervinientes en los TT, se analizan en vinculación con los eventos térmicos identificados en la Figura 4.1. Para su estudio se realizaron análisis DSC del material con distintas condiciones de pre-tratamiento de envejecimiento artificial (pre-EA). A la vez se abordaron las transformaciones analizando la evolución de μHV y RE durante diferentes TT de envejecimiento, algunos de los cuales comprendieron tratamientos térmicos que involucran la permanencia secuenciada a distintas temperaturas isotérmicas.

Estas experiencias persiguen profundizar el análisis de los sucesos de precipitación desde la SSS.

4.5.1 Análisis de termogramas con distintos pre-EA

A continuación se presentarán los termogramas obtenidos para distintos tiempos de pre-EA a dos temperaturas isotérmicas 80°C y 120°C. La selección de estas temperaturas busca analizar las transformaciones que suceden a la temperatura correspondiente al TT de máximo termoendurecimiento (T_6), 120°C y a una temperatura intermedia entre esta y T_{amb} , 80°C, correspondiente a la región de ocurrencia del evento térmico A en el calentamiento desde el estado SSS (Figuras 4.1 y 4.4).

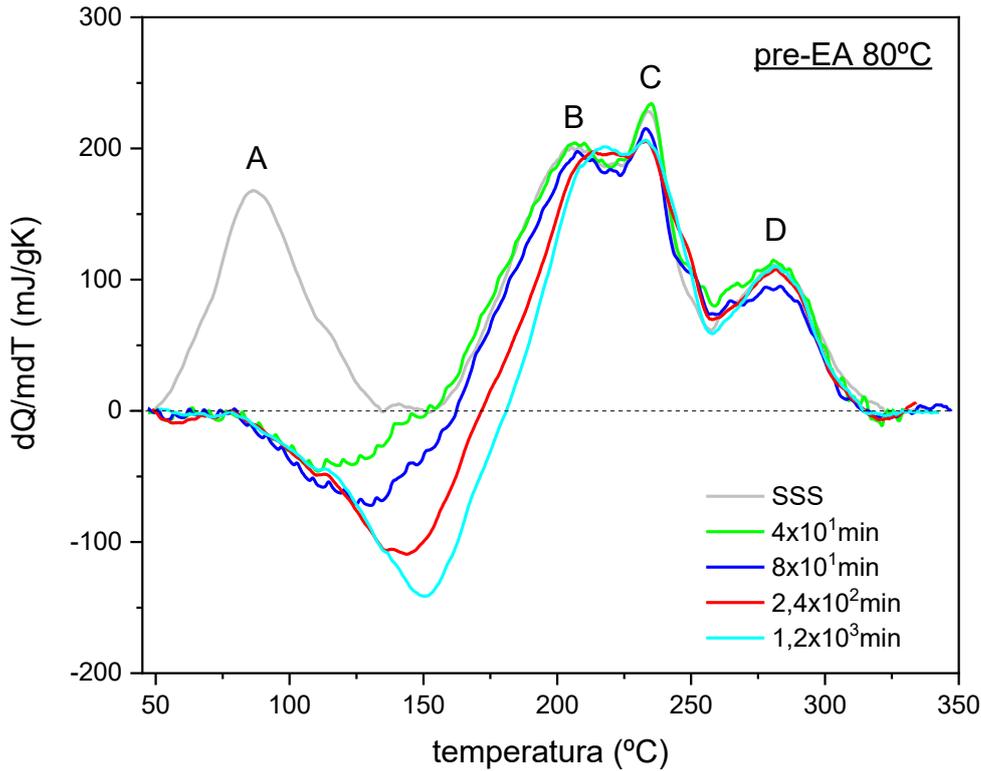


Figura 4.17 Termogramas obtenidos para el material en estado inicial SSS y con distintos tiempos de pre-EA a 80°C, $\Phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

En la Figura 4.17 se presentan las curvas calorimétricas obtenidas para el material con distintos tiempos de pre-EA a 80°C, a su vez se muestra el termograma característico del estado SSS, este ya fue descrito previamente (ver Figura 4.1) y se incorpora en la figura para facilitar la interpretación del resto de los termogramas. Recordamos que el evento (A) corresponde a la formación de ZGPII y pre-precipitados; el primer pico del triplete (B) corresponde a la formación de η' , el segundo pico (C) corresponde a la formación de η y el tercer pico (D) se asocia a la formación de la fase T de equilibrio, en concordancia con la secuencia de precipitación en el calentamiento desde la SSS [9], [77]:



En la Figura 4.17 se aprecia que los termogramas con pre-EA 80°C comienzan con un evento endotérmico, indicando que los precipitados formados isotérmicamente a 80°C desde la SSS se disuelven durante el

calentamiento, y su disolución se extiende a mayores temperaturas en tanto el pre-EA sea más prolongado, visualizándose el pico endotérmico hasta $\sim 180^{\circ}\text{C}$ para $1,2 \times 10^3$ min de pre-EA 80°C .

A diferencia de la disolución de las zonas GPI formadas a T_{amb} (ver Figura 4.14), en este caso el pico de disolución se extiende alcanzando el rango térmico característico del triplete (eventos B,C,D) con $T_{\text{inicial}} \sim 155^{\circ}\text{C}$, por lo que se considera que en los termogramas en que el evento endotérmico se presente abarcando $T > 155^{\circ}\text{C}$ existe un solapamiento de eventos, el final de la disolución de pre-precipitados EA 80°C ocurriría concurrentemente con la formación de η' . Bajo esta consideración la temperatura final de la disolución de pre-precipitados no puede distinguirse para $t_{\text{EA}} \geq 8 \times 10^1$ min.

Aunque no pueda determinarse el área de la disolución debido al solapamiento en varias de las curvas de la Figura 4.17, es posible apreciar que la disolución crece con el tiempo de pre-EA 80°C ya que el pico de disolución se desplaza a temperaturas mayores a la vez que incrementa su área y rango térmico de ocurrencia. Por otra parte las transformaciones siguientes, entre 155°C y 320°C , el triplete, se ve modificado en su primer pico, correspondiente a la formación de η' mientras que los picos C y D no muestran modificaciones significativas.

Hasta aquí, puede interpretarse que los precipitados formados durante EA 80°C corresponderían a ZGP, muy posiblemente con una fracción mayoritaria de GPII dada su mayor estabilidad térmica. Esto estaría en coincidencia con resultados reportados por Buha y col. [79] para una aleación 7050, donde se correlacionan los termogramas DSC con observaciones microestructurales realizadas mediante imágenes TEM y patrones de difracción.

A continuación se presentan los termogramas obtenidos para el material con distintos tiempos de pre-EA a 120°C .

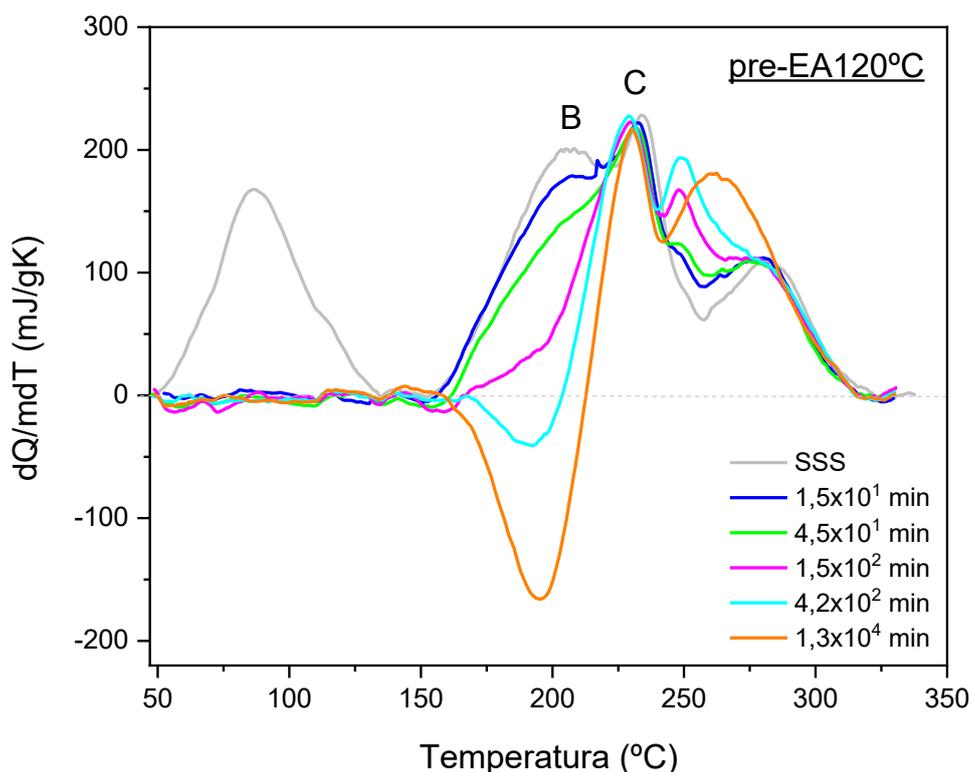


Figura 4.18 Termogramas obtenidos para el material en estado inicial SSS y con distintos tiempos de pre-EA a 120°C.

En la Figura 4.18 puede verse que en los termogramas con pre-EA 120°C ya no se presentan eventos térmicos entre 50°C y ~155°C, ni de formación ni de disolución. Así también se aprecia claramente como la pre-precipitación a 120°C modifica directamente al evento térmico B, observándose una gradual disminución en la altura de pico con el avance del tiempo de pre-envejecimiento. Alcanzado cierto tiempo entre $1,5 \times 10^2$ min y $4,2 \times 10^2$ min de pre-EA 120°C, el pico exotérmico B desaparece ($T_{\text{pico}} \sim 207^\circ\text{C}$) y comienza a visualizarse una disolución ($T_{\text{pico}} \sim 193^\circ\text{C}$). Esta se aprecia en la Figura 4.18 para los termogramas con $t_{\text{EA}} = 4,2 \times 10^2$ min y $t_{\text{EA}} = 1,3 \times 10^4$ min, se sucede en el mismo rango térmico de ocurrencia del pico B ~ (160°C, 220°C).

A mayor temperatura, con $T_{\text{pico}} \approx 233^\circ\text{C}$, se encuentra el segundo pico del triplete, correspondiente a la formación de la fase η (pico C). Este pico, aunque su análisis se dificulta debido al solapamiento de las transformaciones, parecería no presentar modificaciones para los pre-envejecimientos

estudiados, como puede verse al comparar su altura y forma entre los diferentes pre-EA y el estado SSS.

Estos resultados pueden interpretarse considerando que la precipitación para el TT de EA a 120°C genera la formación de la fase η' , lo cual coincide con numerosos estudios microestructurales para el estado T6 (120°C 12h) [61], [79], [94], [134]. De esta manera, la presencia de la fase η' pre-precipitada genera que el pico exotérmico B (formación de η') se vea disminuido gradualmente en tanto mayor sea el tiempo del pre-EA 120°C. Bajo el mismo enfoque, la aparición de la disolución para los estados más avanzados del pre-tratamiento indicaría que la formación η' presente en los termogramas de la Figura 4.17 y Figura 4.18 (con área máxima para el termograma del material en estado SSS) es una formación parcial, con una fracción transformada fija y necesaria de η' en tanto fase precursora para la formación de la fase η (de equilibrio).

Las transformaciones por encima de 240°C (Figura 4.18) corresponden a la formación de fases de equilibrio a altas temperaturas, como pueden ser las fases T y S. El análisis de las modificaciones en los picos ($240^{\circ}\text{C} \leq T \leq 325^{\circ}\text{C}$), debidas al estado de pre-envejecimiento escapa a los alcances de esta investigación. Como noción general acerca de los sucesos y variaciones que allí ocurren debe tenerse en cuenta que en esta familia de aleaciones (7xxx), de cuatro elementos aleantes principales (Al, Zn, Mg y Cu), las fases de equilibrio que se forman dependen sensiblemente de la concentración de los diferentes solutos en la fase matriz de Al (α), de la relación de concentraciones entre aleantes, particularmente de Mg y Zn (Mg/Zn) y de la temperatura. Esto debido a la complejidad del sistema Al-Zn-Mg-Cu, en el que los diagramas de equilibrio para el sistema cuaternario indican (para las composiciones químicas utilizadas en aluminios de la serie 7xxx), la existencia de diferentes campos de coexistencia de fases α , η , S, T [34], [35], [135], (algunos diagramas pueden observarse en la sub-sección 1.3.1).

En tal sentido, las modificaciones en esa región del termograma para el material con distintos pre-EA a 120°, claramente visibles en la Figura 4.18, podrían deberse a cierta variación en la relación Mg/Zn presente como soluto [79].

Por ello, puede considerarse que con la precipitación de las fases η' y η (MgZn_2), α se ve empobrecida en solutos a la vez que se incrementa la relación Mg/Zn debido a la composición de η , rica en Zn. Esta variación propicia la precipitación de la fase de equilibrio T ($\text{Mg}_{32}(\text{ZnAl})_{49}$ o $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$), también es esperable la precipitación de la fase S (CuMgAl_2) [34], [35], [79].

Por lo antedicho, en los termogramas de la Figura 4.18, las fases que se forman (en el calentamiento por encima de 240°C), y su fracción en volumen dependen del pre-EA a 120°C . La interpretación de tal región del termograma no es sencilla y como se mencionó previamente, no se abordará en este trabajo.

Valga señalar que en general y desde hace tiempo se tiene noción de la gran complejidad que involucra el análisis de los termogramas de aleaciones 7xxx principalmente debido a la superposición de las transformaciones, tal como señalaron De lasi y Adler [101], Papazian [73]. Esto limita fuertemente los alcances de la técnica DSC, de gran sensibilidad frente a las transformaciones de fase de esta familia de aleaciones; ya que los análisis cuantitativos no pueden realizarse con razonable precisión.

En síntesis, del análisis del material con distintos pre-EA, se encuentra que la modificación del pico correspondiente a la fase η' (pico B) sucede de diferente manera en los termogramas con pre-EA 80°C y pre-EA 120°C . La modificación del pico B se atribuye al solapamiento con la disolución de zonas GP para el pre-EA 80°C y a la presencia de fase η' pre-precipitada para el pre-EA 120°C , en este último caso el área del pico exotérmico B disminuye o bien se presenta como una disolución para los envejecimientos más prolongados.

Dada la secuencia de precipitación, en la que se propone a las ZGP como precursoras de la η' , y en vistas de la superposición de la disolución de ZGP formadas en pre-EA 80°C con el pico B, es esperable que cierta fracción remanente pueda actuar como fase precursora de η' , posiblemente las ZGP más estables térmicamente, GPII [76], [77], [79], [94].

4.5.2 Tratamientos isotérmicos combinados

Buscando profundizar la comprensión acerca de las transformaciones de fase que se suceden en los diferentes TT y con la intención de indagar en el

efecto que pueda tener la pre-precipitación de ciertas fases metaestables sobre la formación de otras, se realizaron experiencias de tratamientos térmicos en etapas.

Estos consistieron en el tratamiento inicial de solubilizado y posterior templado, obteniendo así el material en estado SSS, y a continuación dos tratamientos isotérmicos consecutivos, un primer TT de EN hasta cierto tiempo preestablecido seguido de EA a distintas temperaturas y tiempos. En estas experiencias, se realizó el seguimiento de la transformación mediante la evolución de μHV durante los TT (EN, EA (80°C y 120°C) y EA con pre-EN), a su vez se obtuvieron curvas DSC para el material con cierto pre-tratamiento de EN+EA. A continuación se presentan las curvas obtenidas para estas experiencias.

En la Figura 4.19 se presenta la evolución de μHV durante el siguiente TT en etapas, 1º envejecimiento natural durante 9×10^3 min, 2º envejecimiento a 80°C durante 6×10^4 min. A su vez se presenta μHV vs t para el EA 80°C a partir de la SSS. Nótese que para la curva \bullet , t corresponde al tiempo durante la 2º etapa, isoterma a 80°C, y no al tiempo total del TT.

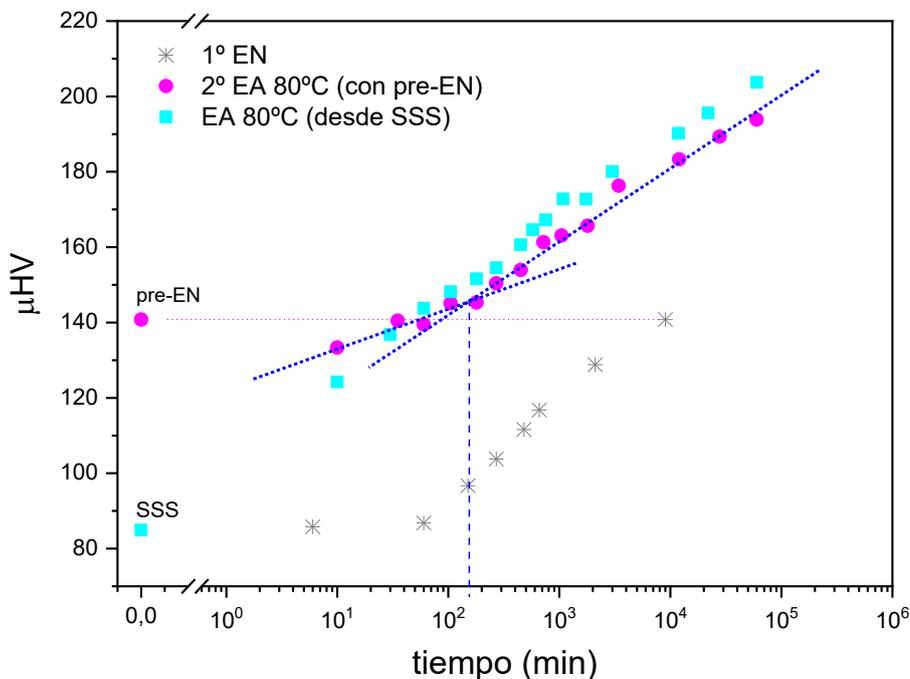


Figura 4.19 μHV vs t para distintos TT.

Se observa que para la 1° etapa del tratamiento el material endurece durante su permanencia a T_{amb} , al transcurrir el tiempo preestablecido, 9×10^3 min, la dureza del material crece desde los $\sim 85 \mu\text{HV}$ característicos del material en estado SSS hasta $\sim 141 \mu\text{HV}$, véase que dentro de la dispersión experimental el valor coincide con el reportado en la Figura 4.13.

Luego durante la 2° etapa del TT combinado (EN+EA80°C) el material presenta un decrecimiento de la dureza como puede observarse luego de 10 min a 80°C, donde el ablandamiento registrado fue de $\sim 8 \mu\text{HV}$. Las determinaciones μHV realizadas a tiempos mayores ya muestran una evolución creciente de la dureza del material con el tiempo de permanencia a 80°C.

Al observar comparativamente las curvas se aprecia que a partir de $\sim 1,5 \times 10^2$ min de la 2° etapa del TT, la tasa de endurecimiento $d(\mu\text{HV})/d(\log(t))$ se vuelve aproximadamente igual a la obtenida para un EA 80°C a partir de la SSS. Esto podría explicarse considerando que ambas curvas reflejan para $t > 1,5 \times 10^2$ min la formación de un mismo tipo de precipitados con igual cinética de formación.

A su vez, del comportamiento descrito puede interpretarse que los precipitados formados durante la 1° etapa (GPI) se disolverían durante la 2° etapa. La formación de los precipitados a 80°C (mayoritariamente GPII) ocurriría concurrentemente con la disolución de las zonas GPI y pre-precipitados (al menos disolución parcial) durante el comienzo de la 2° etapa.

Asimismo es esperable que la precipitación a 80°C (2° etapa) se suceda en presencia de ciertos pre-precipitados (VRC y conglomerados de soluto) que pueden haberse formado durante el EN (y calentamiento hasta 80°C), no disolverse en el calentamiento y permanencia a 80°C, y actuar como precursores de las zonas GPII (ver sección 4.4.2).

Este supuesto está en acuerdo con la secuencia de precipitación propuesta por Berg y col. [76] para la descomposición de aleaciones 7xxx durante el envejecimiento con $T_{EA} > 70^\circ\text{C}$, $\text{SSS} \rightarrow \text{VRC} \rightarrow \text{GPII}$, y puede contribuir a explicar por qué la segunda etapa del TT no se retrasa y evoluciona con aproximadamente igual pendiente (ver Figura 4.19) con respecto al EA 80°C (desde SSS) siendo que durante la 2° etapa del TT combinado, las GPI se disuelven pero la concentración de vacancias en exceso se espera

notablemente inferior que para el estado SSS (~concentración de vacancias de equilibrio a la T de solubilizado).

Al decir que no se retrasa, referimos a que tanto la curva EA 80°C desde la SSS como la curva 2º etapa del TT combinado alcanzan aproximadamente el mismo endurecimiento a partir de $\sim 4 \times 10^1$ min de permanencia a 80°C.

En síntesis, una posible explicación para las curvas de la Figura 4.19 sería considerar que precursores de las GPII ya estarían presentes al inicio de la 2º etapa del TT, sin necesidad de una gran concentración inicial de vacancias para sucederse la formación de zonas GPII. Este planteo justificaría la existencia de una evolución muy similar entre las dos curvas a 80°C.

De igual manera se analizó la evolución μ HV para otro TT en etapas, EN durante 9×10^3 min seguido de un envejecimiento a 120°C por 7×10^2 min, esta experiencia se presenta en la Figura 4.20 junto a la curva de envejecimiento EA 120°C desde la SSS. Nuevamente, para la curva \bullet , t corresponde al tiempo durante la 2º etapa, isoterma a 120°C, y no al tiempo total del TT combinado.

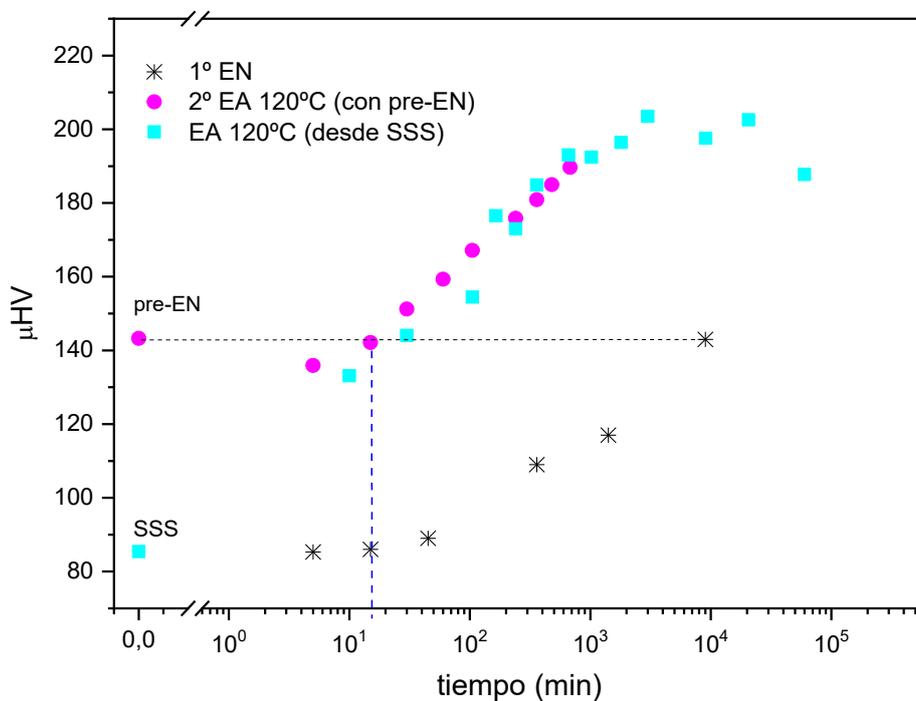


Figura 4.20 μ HV vs t para distintos TT

En el TT en etapas EN+EA120, Figura 4.20 análogamente a la descripción realizada sobre la Figura 4.19, el material es envejecido naturalmente hasta alcanzar $\sim 143\mu\text{HV}$, luego presenta un ablandamiento durante el inicio de la 2º etapa del TT a 120°C que podría indicar la ocurrencia de una disolución, posiblemente de zonas GPI formadas previamente. Luego de transcurridos 15min el material nuevamente endurece con la permanencia a 120°C .

Al observar el comportamiento durante la 2º etapa comparativamente con el EA 120°C desde la SSS vemos que las curvas se muestran razonablemente coincidentes a partir de $t\sim 15\text{min}$, indicando que la presencia de las zonas GPI pre-precipitadas en la 1º etapa del TT no retrasan ni tampoco propician la formación de los precipitados formados a 120°C . Con argumentos similares a los desarrollados para la interpretación de la Figura 4.19 puede aquí considerarse la pre-existencia de precursores de η' formados en el EN y posterior calentamiento hasta 120°C .

Para una interpretación más detallada acerca de los sucesos durante el inicio de la 2º etapa ($t < 40\text{min}$) de los TT combinados sería necesario contar con mayor cantidad de determinaciones de μHV en tal región, para, por ejemplo, poder determinar el mínimo de la disolución. Sin embargo las determinaciones de dureza reportadas en tal región, considerando la dispersión experimental, nos permiten asegurar la ocurrencia de un ablandamiento al inicio de la 2º etapa de los TT para las experiencias de la Figura 4.19 y Figura 4.20.

A continuación se presentan los termogramas obtenidos para el material con TT en etapas, en este caso una primer etapa de EN más prolongada ($t = 2,3 \times 10^4\text{min}$), seguida de 15 min de EA, tanto para 80°C como para 120°C . A su vez se presentan los termogramas del estado SSS y con $2,3 \times 10^4\text{min}$ de EN.

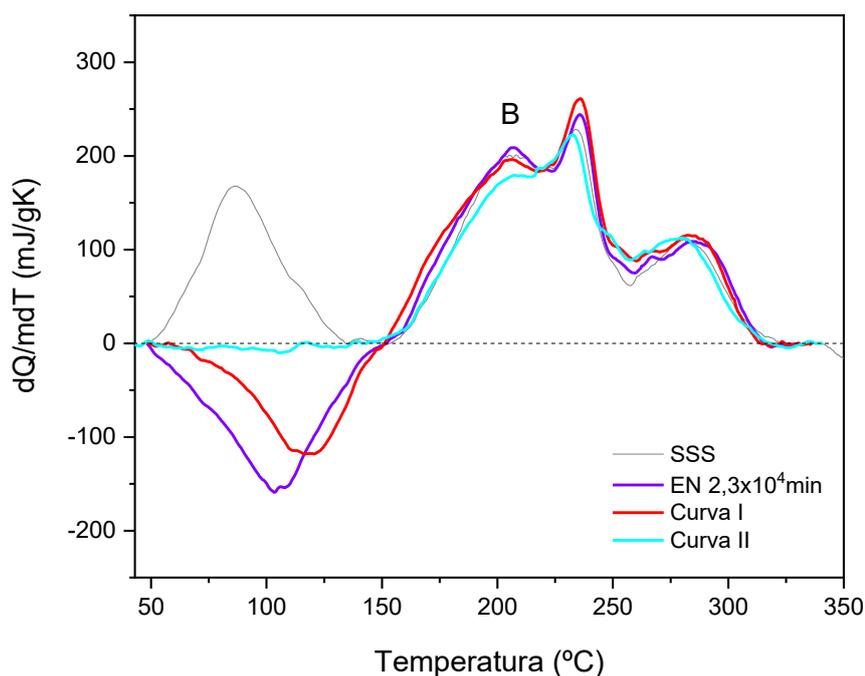


Figura 4.21 Termogramas para el material pre envejecido en distintos TT.
Curva I: 1°- $2,3 \times 10^4$ min EN y 2°- 15 min a 80°C // *Curva II:* 1°- $2,3 \times 10^4$ min EN y
 2°- 15 min a 120°C .

Los termogramas obtenidos indican que la segunda etapa de los TT combinados modifica la presencia de las zonas GPI formadas durante el EN, tanto para la curva I como para la curva II. Al observar estas curvas comparativamente con la curva del material con EN se aprecia que la curva I presenta un pico de disolución de menor área y desplazado a temperaturas mayores, mientras que en la curva II no se presenta la disolución.

Estos resultados indican una disolución parcial de las zonas GPI durante la etapa a 80°C , y una disolución total de zonas GPI para el TT cuya 2° etapa se realiza a 120°C . De modo que la disolución durante el calentamiento (DSC), visible en la curva I, corresponde a la fracción remanente de GPI, particularmente a aquellas zonas GPI más estables que no fueron disueltas durante la permanencia a 80°C , en este sentido puede verse (Figura 4.21) que la disolución en la Curva I se presenta mayormente en coincidencia con la región de mayor T del pico de disolución para el termograma EN $2,3 \times 10^4$ min.

Por otra parte, al observar el triplete, se aprecia que el pico B se ve reducido en su altura en la curva II lo que es esperable para el material con envejecimiento a 120°C, esto indica que la disolución de las zonas GPI sucedería concurrentemente con la formación de η' durante la permanencia isotérmica a 120°C.

Los termogramas obtenidos se encuentran en acuerdo con la interpretación realizada sobre la Figura 4.19 y Figura 4.20.

4.5.3 Análisis del envejecimiento mediante RE

Como se mencionó anteriormente, la RE es una propiedad física sumamente interesante para el estudio de las modificaciones en el material durante tratamientos térmicos de envejecimiento, ya que los procesos de dispersión de los electrones de conducción son extremadamente sensibles a pequeñas modificaciones microestructurales de escala atómica. Su variación durante el envejecimiento se relaciona con modificaciones en la fase matriz, y con la aparición de inhomogeneidades microestructurales (como partículas de segunda fase e incluso pequeñas variaciones en la distribución local de átomos, sucesos implicados durante los procesos de precipitación) [54].

Por ello, esta técnica fue utilizada para recabar información adicional durante distintos tratamientos de envejecimiento. La velocidad de calentamiento Φ hasta alcanzar la T de TT fue $\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$ en todas las experiencias de EA. Los resultados se presentan normalizados o bien directamente como RE vs t.

La normalización de las curvas se realizó en todos los casos con respecto a RE_0 (estado SSS a T_{amb}). Presentándose los resultados como $\Delta RE/RE_0$ vs t, donde ΔRE representa la variación de RE a la temperatura isotérmica característica de cada TT, es decir $\Delta RE = RE(T_{\text{EA}}, t_{\text{EA}}) - RE(T_{\text{EA}}, t_{\text{EA}}=0)$ de modo que las distintas curvas normalizadas parten de cero.

Téngase en cuenta que la variación en la resistencia eléctrica de la muestra durante el envejecimiento isotérmico está asociada principalmente a la disminución en el contenido de solutos en la SSS al migrar estos hacia los precipitados (expulsión de soluto) con el avance del envejecimiento y en particular a la formación de pares S-V y pequeños conglomerados atómicos

para los envejecimientos que presentan RE anómala. La dependencia de dicha variación de RE con la T puede despreciarse. Es decir que para un determinado estado de envejecimiento, ΔRE es prácticamente independiente de la T (aunque en general el proceso de precipitación si dependa de la temperatura y el tiempo). En este sentido los resultados experimentales mostraron que luego de efectuar un TT de EA (t,T) se encuentra aproximadamente la misma ΔRE a T_{amb} entre el estado inicial y final que la ΔRE medida a la T del EA, por lo que la normalización efectuada, $\Delta RE/RE_0$, es válida y conveniente a fines comparativos.

A continuación, se presentarán las distintas mediciones de RE obtenidas durante distintos tratamientos de envejecimiento.

En la Figura 4.22 las curvas se presentan a partir de que las muestras alcanzaron la temperatura isotérmica para cada TT de envejecimiento, es decir que no incluyen el calentamiento desde T_{amb} hasta la T de cada EA. Debido a que los ensayos fueron realizados sobre diferentes muestras, para volverlos comparables las curvas se presentan normalizadas.

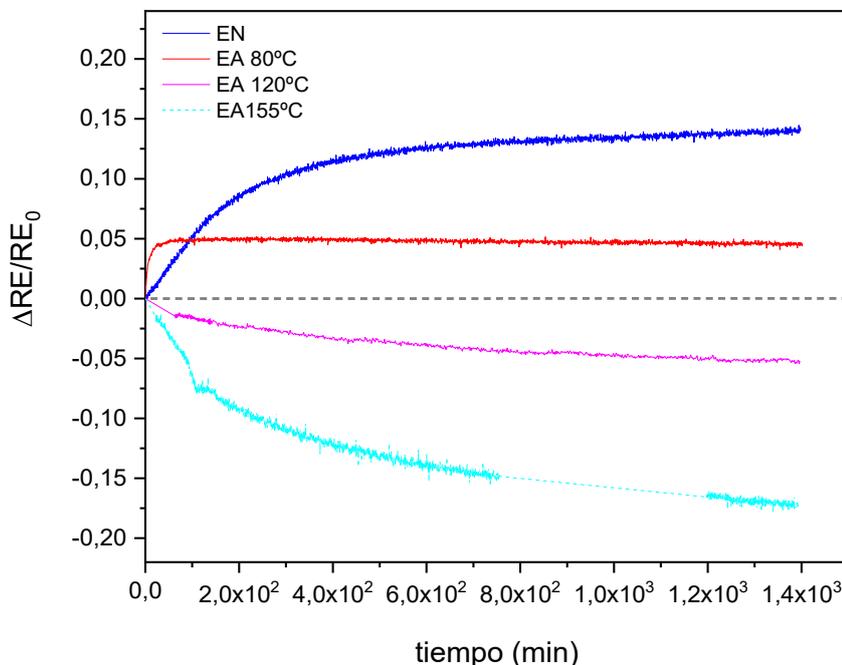


Figura 4.22 $\Delta RE/RE_0$ en función del tiempo a diferentes T isotérmicas. ΔRE representa la variación de RE a la temperatura del TT y RE_0 corresponde al valor de RE en estado SSS a T_{amb} .

Como puede verse en la Figura 4.22, la evolución de los TT genera curvas $\Delta RE/RE_0$ vs t marcadamente diferentes para cada temperatura de envejecimiento, una de ellas ya fue presentada y corresponde al EN (sección 4.4.2.1), su comportamiento fue analizado previamente.

En general, pueden distinguirse dos comportamientos bien diferentes, la resistencia eléctrica del material aumenta (EN y EA80°C) o disminuye con el envejecimiento (EA 120°C y EA 155°C). El aumento de la RE durante el inicio del envejecimiento se atribuye a la interacción de los e⁻ de conducción con los pares S-V, complejos S-V y pre-precipitados. Mientras que su decrecimiento se asocia con la disminución del soluto en la fase matriz de Al durante el envejecimiento. En tal sentido, los elementos en solución sólida generan un aumento de la resistividad del material que depende del soluto interviniente (especie atómica) y de su cantidad (%p). Particularmente el Zn, Mg y Cu producen un incremento en la resistividad del aluminio de $0,1 \times 10^{-8} \Omega m$, $0,5 \times 10^{-8} \Omega m$ y $0,35 \times 10^{-8} \Omega m$ por cada 1%p respectivamente [26].

La regla de Matthiessen (ec.4.10) puede reescribirse distinguiendo las contribuciones de la siguiente manera:

$$\rho_{Tot}(T) = \rho_p(T) + \rho_F + \rho_{soluto} + \rho_d \quad ec. 4.13$$

Donde ρ_{tot} es la resistividad total del material, ρ_p la contribución fonónica, ρ_F es la contribución dada por la formación de los productos de la descomposición de la SSS (involucra pares S-V y pre-precipitados), ρ_{soluto} es la resistividad dada por la presencia de soluto y ρ_d representa otras contribuciones (vacancias, dislocaciones y otros defectos). Nótese que la regla de Matthiessen implica considerar que todas las contribuciones se suman en forma independiente sin términos de interacción y sin incluir dependencia de T salvo para el término fonónico. Sin embargo, ρ_F , ρ_{soluto} y ρ_d en general dependerán de t y de T durante el envejecimiento.

Los cambios en la ρ ó RE durante un tratamiento isotérmico de envejecimiento pueden interpretarse como $\Delta\rho_{tot}(t) \approx \Delta\rho_F(t) + \Delta\rho_{soluto}(t) + \Delta\rho_d(t)$. La $\Delta\rho_{soluto}$ es el término dominante en gran parte de los TT de envejecimiento y conduce a un decrecimiento de la ρ o de la RE [58], [108], [123], [136]. Sin embargo cuando se produce la expulsión de soluto de la fase matriz como

resultado de un proceso de conglomeración, la contribución $\Delta\rho_F$ produce un aumento de la RE del material durante el envejecimiento (EN y EA80°C) [88], [127].

Por su parte, $\Delta\rho_d$ representa una pequeña contribución durante los envejecimientos que involucra variaciones en la RE despreciables frente al resto de las contribuciones. Tal es el caso, por ejemplo, de la contribución de vacancias cuya concentración decrece durante los envejecimientos (se eliminan las vacancias retenidas por el templado) e involucra cambios en RE despreciables frente a las variaciones registradas durante los ensayos.

Así, mientras que para el EN y EA 80°C se presenta el efecto anómalo en la RE, para TT EA 120°C y EA 155°C la RE decrece durante el envejecimiento y la tasa de decrecimiento disminuye con el tiempo de EA posiblemente por la disminución de la sobresaturación de la solución sólida, que a su vez es inicialmente menor cuanto mayor sea la temperatura de envejecimiento isotérmico.

La pendiente negativa para las curvas EA 120°C y EA155°C (Figura 4.22), indicaría que durante estos TT el término $\Delta\rho_F$ no posee relevancia y las formaciones serían para ambos casos precipitados que por sus características (dimensiones, composición) no modifican la conducción de electrones (no se forman pares S-V y pre-precipitados o son escasos). Para el EA 120°C, se espera la precipitación de la fase metaestable η' , mayoritariamente, según la interpretación realizada sobre los termogramas de la Figura 4.18 (termogramas con pre-EA120°C).

A su vez, en vistas de la acentuada diferencia entre estas dos curvas, en las que el EA 155°C genera una reducción significativamente mayor en la RE, siendo para $t=1,4 \times 10^3 \text{ min} \sim 3,4$ veces mayor a la generada en el EA120°C, debe tenerse en cuenta que para cada temperatura de envejecimiento la cantidad de soluto expulsado de la SSS para un tiempo determinado es diferente. En tal sentido véase que en la Figura 4.22 se presenta el envejecimiento hasta cierto tiempo que no representa el final de las transformaciones de fase ni tampoco se considera que involucre una fracción transformada fija. En el mismo sentido, debe considerarse, como se comentó anteriormente, que el grado de sobresaturación inicial de soluto depende de la T, de modo que al finalizar la

expulsión de soluto es esperable que la disminución en la RE sea mayor para los TT de menor temperatura, contrariamente a lo que se observa en las curvas para los tiempos estudiados. Según este enfoque se estaría en etapas tempranas de la transformación de EA120°C, aún para los tiempos más prolongados de la Figura 4.22, $t=1,4 \times 10^3$ min.

Tanto para la curvas EA120°C y EA155°C se considera que la expulsión de soluto de la fase matriz, $\Delta\rho_{\text{soluto}} < 0$, es la contribución que domina ΔRE durante el envejecimiento.

A continuación se presenta la curva de RE vs t a 80°C durante el comienzo del envejecimiento utilizando una escala logarítmica para el tiempo, esta región es particularmente de interés en este EA ya que es donde se sucede el pico en la RE del material.

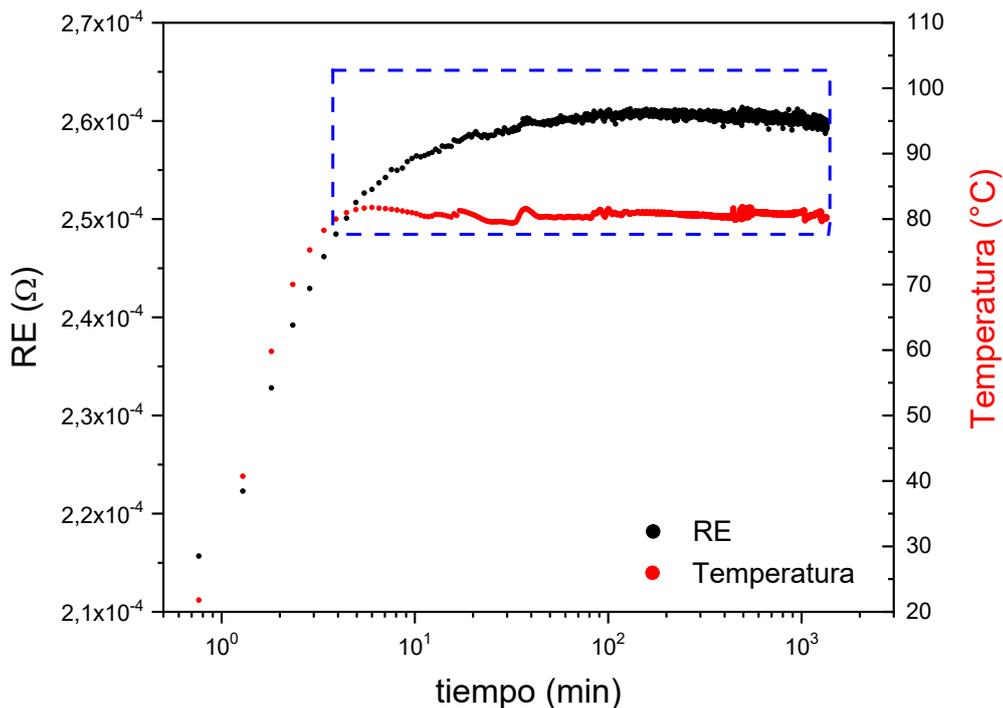


Figura 4.23 RE en función del tiempo para el inicio del EA80°C junto a la evolución de la temperatura durante el TT, se incluye el calentamiento desde temperatura ambiente.

En la Figura 4.23 se puede observar la medición de la RE desde el inicio del calentamiento, la temperatura de la muestra alcanza los $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ al cabo de

2,5 min de su ingreso al horno, periodo en el que se puede ver un considerable aumento de la RE debido a su dependencia con la temperatura (contribución fonónica). La misma aumenta de $2,15E-4 \Omega$ a $20^\circ C$ hasta $2,52E-4 \Omega$ a los $80^\circ C$. A partir de allí la variación en la RE se asocia a la descomposición de la SSS, la región RE vs t delimitada por el rectángulo azul se corresponde con la curva "EA $80^\circ C$ " presentada en la Figura 4.22. Durante los primeros 150 min de permanencia a $80^\circ C$ se registró un aumento en la RE de la muestra $\Delta RE \approx 0,1E-4 \Omega$, luego se observó un periodo de $RE \approx$ constante que se corresponde con el máximo de RE durante el envejecimiento, este se presenta desde $\sim 1,5 \times 10^2$ min hasta $\sim 4 \times 10^2$ min.

En la Figura 4.24(a) se muestra el comportamiento de RE y de la microdureza durante el EA $80^\circ C$ abarcando tiempos de tratamiento más prolongados que los presentados en la Figura 4.22 y Figura 4.23. La curva corresponde a la misma experiencia, comenzando a partir de que se alcanza la T de tratamiento ($80^\circ C$) hasta $t \sim 3 \times 10^4$ min, nuevamente normalizada como $\Delta RE/RE_0$ y con escala logarítmica para el tiempo.

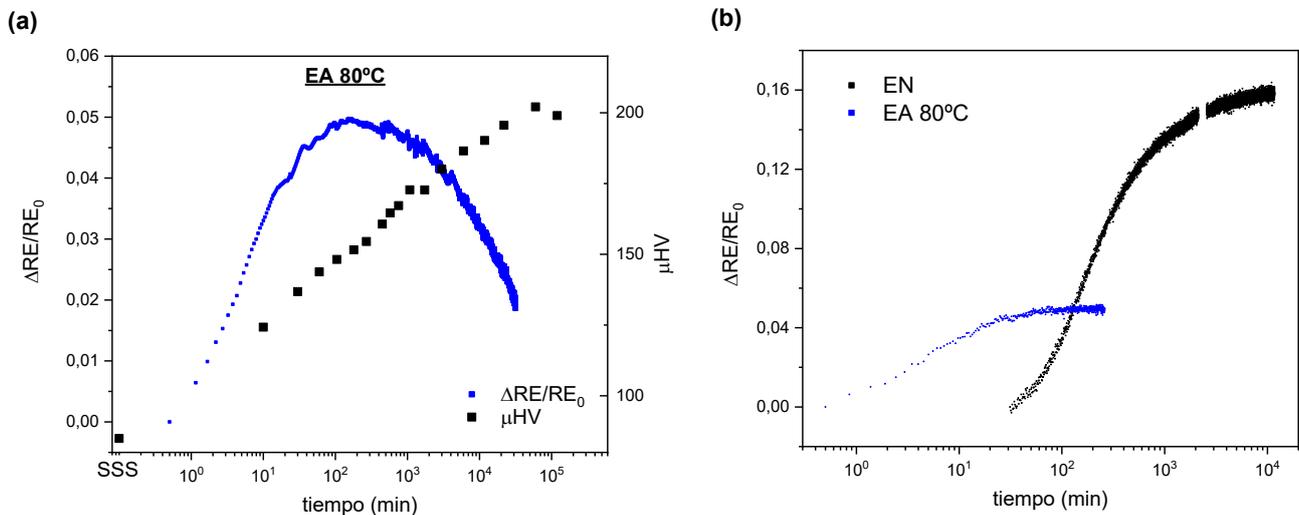


Figura 4.24 $\Delta RE/RE_0$ y μHV versus t durante el EA $80^\circ C$ (a) y $\Delta RE/RE_0$ vs t para la región de crecimiento de RE en el EN y EA $80^\circ C$ (b).

Se observa que el comportamiento general de la curva de RE durante el EA $80^\circ C$ manifiesta un rápido aumento inicial de RE que luego comienza a revertirse. Luego de la permanencia en la región de RE máxima

($\Delta RE/RE_0 \sim 0,049$), la curva decrece alcanzando el valor $\Delta RE/RE_0 \sim 0,018$ a los $3,2 \times 10^4$ min. Pese a que este valor indica una notable reducción de la RE, ΔRE permanece positivo durante los tiempos estudiados, por lo que la contribución $\Delta \rho_F$ permanece $> \Delta \rho_{\text{solute}}$.

Al observar comparativamente μHV y RE en la Figura 4.24 (a) vemos que las curvas no se corresponden, este comportamiento ya fue discutido por lo que a excepción de algunas características que se discutirán, la curva de RE durante el EA 80°C puede interpretarse de modo análogo al material con EN (ver Figura 4.13).

Es decir que el crecimiento de la RE refleja la evolución de pares S-V, complejos S-V y pre-precipitados concurrentemente con la expulsión de soluto que se vuelve el proceso dominante de la curva a partir de $t \sim 10^2$ min (máximo de RE). Y, por otra parte, la curva de μHV es sensible a la formación de precipitados que obstaculicen el movimiento de las dislocaciones endureciendo el material (posiblemente GPII).

En la Figura 4.24(a) puede verse que tanto μHV como RE comienzan a crecer desde el inicio del TT a 80°C, a diferencia del proceso de conglomeración a T_{amb} donde se encontró un periodo de latencia para la microdureza. Esta diferencia muy posiblemente se deba a una mayor cinética de descomposición de la SSS para el EA 80°C. Además, debe considerarse que al inicio del TT se espera que se presenten pares S-V y pequeños conglomerados atómicos (VRC) formados durante el templado, corta permanencia a T_{amb} (~ 10 min) y calentamiento hasta 80°C. Estos están involucrados en la formación de zonas GPII, en el transporte de soluto o como precursores, por lo que este último aspecto (preexistencia de pares S-V y precursores) también puede conducir al comportamiento encontrado, μHV crece monótonamente desde el inicio del EA 80°C.

A su vez, al observar la Figura 4.24(b) y comparar las curvas de RE obtenidas en los tratamientos de EN y EA 80°C, se encuentra que el máximo se presenta a tiempos menores de envejecimiento $t \sim 10^2$ min en el EA 80°C mientras que para el EN se sucede a $t_{\text{EN}} \sim 4 \times 10^4$ min, para un estado avanzado de la transformación. Además, la magnitud del pico es notablemente menor en

el EA 80°C, el pico de $\Delta RE/RE_0$ durante el EN es superior al triple del pico para el EA 80°C.

Esta dependencia entre el crecimiento en la resistividad del material y la temperatura de envejecimiento es la habitualmente encontrada para el comportamiento anómalo de la RE en aleaciones termoenvejecibles de aluminio [122], [126], [129]. Se han propuesto una serie de posibles explicaciones para tal comportamiento [120], [126], una de las propuestas indica que la diferencia la magnitud del pico de resistividad a distintas T de EA depende principalmente de la densidad en número de discontinuidades que dispersan electrones, a mayor temperatura se espera la formación de menor cantidad de pares/complejos S-V y pre-precipitados por lo que el efecto anómalo de la resistividad se ve reducido. Según tal planteo, es de esperarse una menor cantidad de pre-precipitados (precursores de zonas GP) que en el EN lo que conduciría muy posiblemente a una microestructura de precipitados de menor densidad en número pero con mayores dimensiones.

Según los resultados obtenidos mediante DSC para el material con pre-EA 80°C, los que sugieren que la estabilidad térmica de las zonas GP II es creciente con el tiempo EA 80°C (ver termogramas de la Figura 4.17), y en vistas del análisis realizado sobre la curva de RE, la evolución de la microestructura de precipitados luego de $t \sim 10^2$ min (la matriz continúa expulsando soluto y la formación de complejos S-V y pre-precipitados se ha reducido significativamente) posiblemente genere un crecimiento en el tamaño de las zonas GP II, aspecto que es sabido les confiere mayor estabilidad térmica [75], [83].

Por último, por lo mencionado y considerando el aumento sostenido de la dureza durante el EA 80°C, que indica que el mecanismo de deformación plástica no cambia, vinculándose este al corte de partículas por las dislocaciones ($\Delta\mu HV = cte \cdot r^n \cdot f^m$), es esperable que durante el EA 80°C tanto r como f evolucionen crecientemente.

4.5.3.1 RE, Envejecido isotérmico escalonado

A continuación se presentan los resultados de una experiencia en la que se midió la RE del material durante un TT de envejecimiento (comenzando con

el material en estado SSS) que consistió en tres etapas isotérmicas sucesivas, cada una con diferentes tiempos de permanencia. Primero 80°C durante 3.2×10^4 min seguido de 4.5×10^4 min a 120°C y finalmente 180°C durante 1×10^4 min.

En la Figura 4.25 se presenta la medición realizada durante el termoenviejamiento propuesto en esta experiencia.

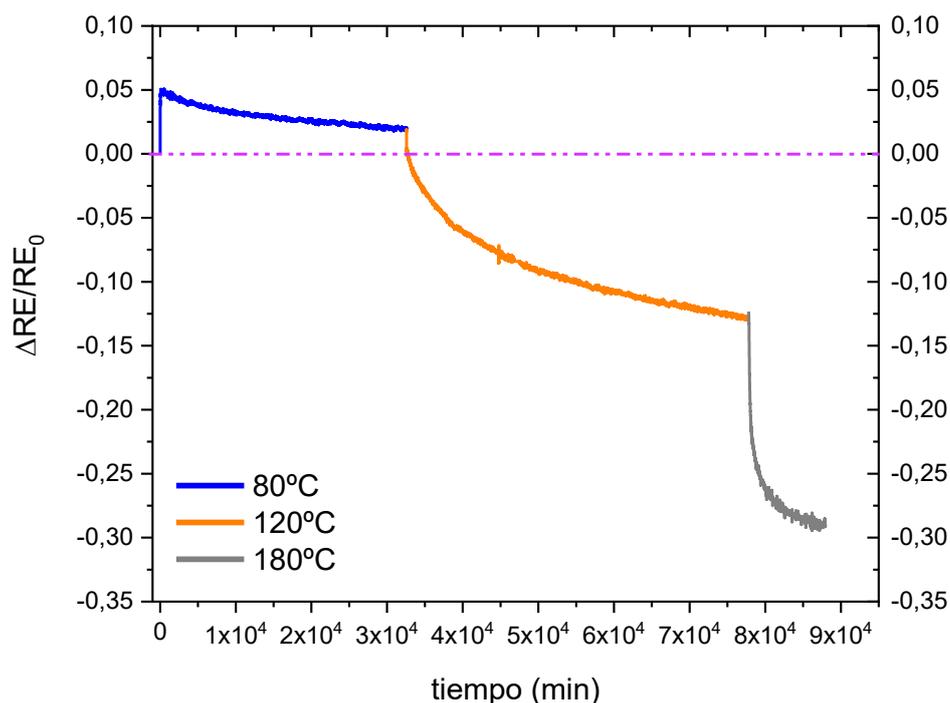


Figura 4.25 $\Delta RE/RE_0$ versus t durante el TT escalonado a 3 temperaturas de EA.

A partir de la curva obtenida, es posible analizar el comportamiento durante cada etapa y realizar comparaciones con las mediciones realizadas durante los TT isotérmicos de una única etapa. A su vez puede estimarse la energía de activación del proceso en los cambios de T , lo que permite tener indicios sobre el proceso que se está midiendo.

Como puede verse, se distinguen 3 regiones bien diferenciadas en la evolución de $\Delta RE/RE_0$ durante el TT, estas se corresponden con las tres temperaturas involucradas.

Como ya se presentó previamente con mayor detalle (ver Figura 4.23), el comienzo del tratamiento a 80°C presenta un crecimiento inicial de la RE (la curva refleja principalmente la evolución de pares soluto-vacancia y pequeños conglomerados), se alcanza el máximo y luego comienza un continuo y prolongado decrecimiento que puede asociarse con la disminución del contenido de átomos de Mg, Zn y Cu en la SSS.

Una vez alcanzadas las temperaturas de 120°C y 180°C la RE disminuye pronunciadamente durante el comienzo de cada etapa, decreciendo cada vez más lentamente con la permanencia a la correspondiente temperatura. Aquí nuevamente (según interpretación de la Figura 4.22), la expulsión de soluto sería la principal contribución para la variación de RE.

Valga aclarar, por si el interrogante se presentase, que en la experiencia de la Figura 4.25 las variaciones ΔRE debidas al incremento de T en cada calentamiento, inicial (desde T_{amb} a 80°C) y entre etapas, fueron suprimidas. La dependencia de RE con la temperatura para un cierto estado de envejecimiento se presentó lineal en todo el rango térmico abarcado en las experiencias, esto implica que durante los calentamientos no suceden cambios microestructurales perceptibles y la evolución de ΔRE se debe principalmente a la contribución fonónica.

Como se mencionó previamente, la curva de la Figura 4.25 puede utilizarse para estimar la energía de activación del proceso observado. Para ello se utilizó un método que permite analizar el proceso allí donde se tenga un cambio repentino en la temperatura, este se describe a continuación.

Teniendo en cuenta que el envejecimiento es esencialmente un proceso difusivo, y considerando que la variación de resistividad puede describirse por una función $f(c,T)$ [137] (llamando por comodidad $\Delta\rho$ a $\Delta RE/RE_0$):

$$\frac{d(\Delta\rho)}{dt} = f(c,T) = F(c)e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)} \quad ec. 4.14$$

Siendo c la concentración de especies migrantes, F(c) una función no especificada de c, E_a la energía de activación del proceso y k la constante de Boltzmann.

Bajo este planteo, al suponer que para un cambio repentino de temperatura de T_1 a T_2 , la concentración de las especies migrantes(c) es la misma en la intersección de las curvas de RE(T_1) y RE(T_2), se puede expresar:

$$f(T) = \left[\frac{d(\Delta\rho)}{dt} \right]_{T_i, c_F} = F(c_F) \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{kT_i} \right)} \quad \text{ec. 4.15}$$

Donde $\left[\frac{d(\Delta\rho)}{dt} \right]_{T_i, c_F}$ representa la tasa de cambio de la resistividad a cada temperatura (T_i) para un valor fijo de $c=c_F$ y $F(c_F)=cte$.

Evaluando la ec. 4.15 para dos temperaturas(T_1 y T_2), y realizando el cociente entre ellas $F(c_F)$ se simplifica y puede reescribirse del siguiente modo:

$$\frac{\left[\frac{d(\Delta\rho)}{dt} \right]_{T_1}}{\left[\frac{d(\Delta\rho)}{dt} \right]_{T_2}} = e^{\left(\frac{-E_a}{k}(T_1^{-1} - T_2^{-1}) \right)} \quad \text{ec. 4.16}$$

La E_a del proceso puede determinarse entonces a partir del ln de la ecuación 4.16. Una descripción de este método (denominado método del cambio de pendiente) puede encontrarse en el trabajo de Nakanishi y col.[137].

Teniendo en cuenta que la medición de RE no percibió transformación alguna durante los calentamientos entre las etapas del TT y que los tiempos allí involucrados son ínfimos comparados con los tiempos involucrados en el proceso, considerar que la variación de T entre etapas es un cambio repentino durante el cual la concentración de especies migrantes permanece constante resulta aceptable.

De esta manera es posible hallar la E_a del proceso, determinando las pendientes de la curva $\Delta RE/RE_0$ vs t de la Figura 4.25, donde se suceden los cambios de temperatura, de 80°C a 120°C y de 120°C a 180°C

Se encontraron los siguientes resultados:

Para $T_1=80^\circ\text{C}$ y $T_2= 120^\circ\text{C}$, $E_a \sim 175\text{kJ/mol}$

Para $T_1=120^\circ\text{C}$ y $T_2= 180^\circ\text{C}$, $E_a \sim 129 \text{ kJ/mol}$

El segundo valor sugiere que se está frente a un proceso difusivo y se está observando esencialmente la migración de átomos de soluto en la fase

matriz. Los valores de la energía de activación para la difusión en aluminio de los principales solutos, encontradas en la bibliografía son: $E_a(\text{Cu}) \sim 135\text{kJ/mol}$, $E_a(\text{Mg})$ 113-129 kJ/mol y $E_a(\text{Zn})$ 116-129 kJ/mol [138], [139], [140]. En lo que respecta al primer valor (175kJ/mol), bastante más alto, hay que tener en cuenta que la curva que corresponde al envejecido a 80°C se ve afectada por la formación de complejos S-V, responsable del crecimiento de $\Delta RE/RE_0$ (para el tiempo entre etapa I y II la curva aún permanece con $\Delta RE/RE_0 > 0$). Por lo tanto el resultado obtenido en esta determinación no es confiable.

Sobre la tercer etapa del TT (continua el envejecimiento a 180°C), puede considerarse que si durante el inicio de esta etapa (ver Figura 4.25) se presentase una copiosa disolución de los precipitados presentes por ser estos inestables (muy posiblemente n'), existiría una contribución positiva ($\Delta\rho_{\text{solute}}$) y debería manifestarse un aumento de $\Delta RE/RE_0$, claramente esto no se observa. No obstante, igual puede que exista disolución y que tras ella los átomos de soluto no se distribuyan homogéneamente en la matriz, y consecuentemente la contribución $\Delta\rho_{\text{solute}}$ no se manifieste como se esperaría. En tal caso, al permanecer los solutos relativamente cerca de la posición original, la formación de otros precipitados puede verse facilitada en las regiones que se presenten ricas en soluto.

Por último, es interesante señalar que para el envejecimiento en tres etapas isotérmicas sucesivas, se alcanzó un valor de $\Delta RE/RE_0 \sim -0,3$ hacia el final del TT (ver Figura 4.25). Si se tiene en cuenta que a mayor temperatura el material tiene una menor cantidad de soluto en exceso en el estado SSS, es de esperarse que en los TT con $T_{EA} < 180^\circ\text{C}$ se observe una disminución mayor en la resistencia eléctrica, $\Delta RE/RE_0 < -0,3$, cuando la solución sólida alcance la concentración de solutos de equilibrio a la temperatura de envejecimiento.

Esto permite notar que todas las otras curvas de RE con $T_{EA} < 180^\circ\text{C}$ persisten sobresaturadas para los tiempos estudiados. Este aspecto no puede valorarse en las curvas con comportamiento anómalo en la RE, sin embargo para el EA 80°C, la Figura 4.25 permite notar claramente que el material permanece sobresaturado dentro de los tiempos de EA 80°C estudiados. Nada puede concluirse en tal sentido para la curva del EN.

4.5.4 Energía de activación para la formación de las fases η' y η

Las energías de activación (E_a) de las fases η' y η se hallaron a partir de termogramas registrados durante el calentamiento del material en estado inicial SSS a T_{amb} . Como fue presentado anteriormente (ver descripción del termograma de la Figura 4.1), los eventos térmicos vinculados a estas fases se presentan en un agrupamiento de señales superpuestas (visibles como un triplete en los termogramas), de entre las cuales el primero, pico (B) y el segundo, pico (C) corresponden a las fases η' y η respectivamente, por su parte el tercer pico corresponde a la formación de fases de equilibrio a mayor temperatura, posiblemente se deba a la formación de la fase T ($Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$) [77], [141]. Este último evento térmico no se analiza en este trabajo que se acota aquí a las fases η' y η , dada su importancia en el termoendurecimiento del material.

Esta particularidad, superposición en las temperaturas de ocurrencia de los picos, dificulta el análisis de la señal imposibilitando determinar las temperaturas de inicio y fin de transformación, el cambio de entalpía asociado a la formación de las diferentes fases, o realizar un seguimiento de la fracción transformada, $\alpha(t)$.

No obstante es posible realizar una estimación aceptable de sus E_a efectivas a la T_{pico} según el método de Kissinger [109], ya presentado previamente (ver sección 4.4.1.3). Valga reiterar que el mismo plantea una consideración de central importancia: la velocidad de reacción máxima (donde $\frac{d^2Q}{m dT^2} = \frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$) se produce siempre para el mismo valor de α , es decir que se tiene para las distintas Φ una fracción transformada constante para cada fase a la respectiva temperatura de pico del termograma; además debe suponerse (lo cual resulta aceptable para los termogramas bajo estudio) que a la T_{pico} no existe superposición de eventos térmicos, sucediendo en cada pico únicamente la reacción de formación de la fase involucrada.

En síntesis, el método predice (ver ec. 4.7 y 4.8) una relación lineal $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right)$ vs $\frac{1}{T_{pico}}$ de cuya pendiente ($-E_a/R$) se puede obtener la energía de activación del proceso (E_a).

En la Figura 4.26 se presentan las regiones de interés (el triplete) de las curvas DSC obtenidos a distintas Φ y en la Tabla 4.3 los valores de T_{pico} determinados.

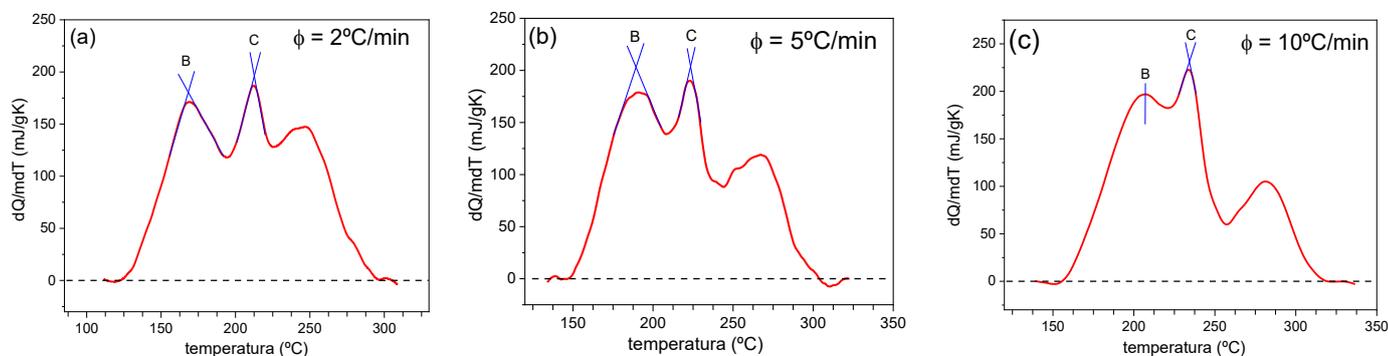


Figura 4.26 Curvas DSC obtenidos a distintas Φ , 2°C/min (a), 5°C/min (b) y 10°C/min (c). Se indican las T_{pico} para los distintos picos, B (fase η') y C (fase η).

Tabla 4.3 T_{pico} para los distintos eventos térmicos y distintas Φ

Φ [°C/min]	$T_{pico}B$ [°C]	$T_{pico}C$ [°C]
2	168,1	212,7
5	189,3	223,4
10	207,1	234,2

A continuación se grafica $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right)$ vs $\frac{1}{T_{pico}}$ para los picos B y C junto con los ajustes lineales, Figura 4.27.

Las E_a obtenidas y los coeficientes R^2 del ajuste lineal se presentan en la Tabla 4.4.

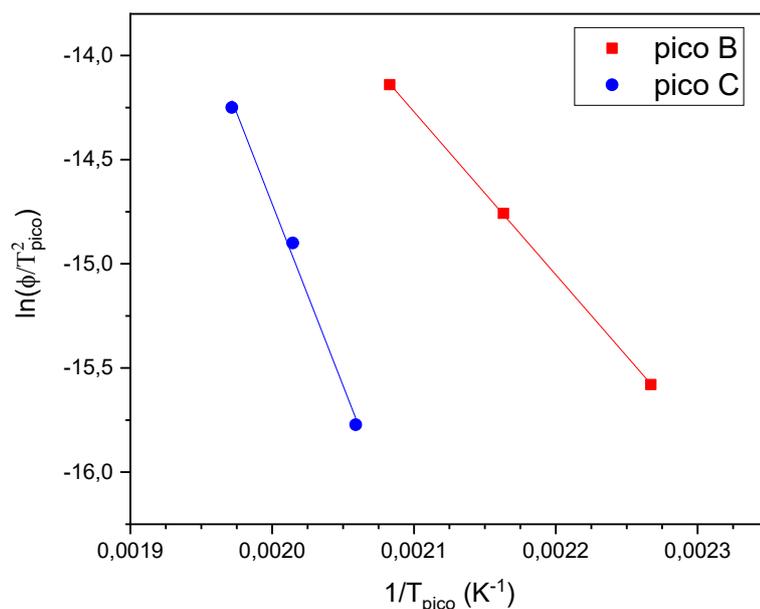


Figura 4.27 $\ln\left(\frac{\Phi}{T_{pico}^2}\right)$ vs $\frac{1}{T_{pico}}$ junto con el ajuste lineal de los resultados.

Tabla 4.4 Energías de activación para la formación de fases η' y η

Fase formada	E_a [KJ/mol]	R^2
η' (B)	$65,0 \pm 0,5$	0,999
η (C)	145 ± 10	0,994

Como puede verse en la Figura 4.26, se encuentra que el conjunto de eventos térmicos se desplaza a mayores temperaturas al aumentar Φ , lo cual es característico de procesos termalmente activados. Los resultados muestran un marcado comportamiento lineal entre $\ln\left(\frac{\phi}{T_{pico}^2}\right)$ y $\frac{1}{T_{pico}}$, siendo los coeficientes de correlación lineal (Tabla 4.4) $>0,99$ para ambos eventos térmicos, B y C. Es evidente que las transformaciones responden favorablemente al método de Kissinger.

Se obtuvo un valor de ~ 65 kJ/mol para la energía de activación de la fase η' , y de ~ 145 kJ/mol para la fase de equilibrio η . Al comparar los resultados, ($E_a(\eta) > 2E_a(\eta')$), se encuentran comportamientos marcadamente diferentes para las fases, siendo el valor hallado para la fase η' cercano al obtenido para las zonas GPII, $E_a(\text{GPII}) \sim 62$ kJ/mol (próximos a la energía de migración de vacancias en Al, ~ 60 kJ/mol, como ya fue mencionado). Por su parte, la energía de activación estimada para la fase η , aunque no coincidente, es más próxima a los valores de E_a para la difusión de solutos en la matriz de aluminio (E_D) que a un proceso de difusión de pares S-V [88]. El valor hallado ~ 145 kJ/mol es aproximadamente un 20% superior a las E_a para la difusión de los principales solutos involucrados en la fase η (MgZn_2) y aproximadamente un 10% superior para el caso del Cu. Este último también involucrado (en menor proporción) en la estructura de la fase η , de posible composición $\text{Mg}(\text{Zn,Cu,Al})_2$ donde el Cu y el Al sustituyen al Zn en la estructura cristalina [142], [143]. Los valores de E_D de referencia empleados son: *Cu*, $E_D \sim 133.9$ kJ/mol; *Zn*, $E_D \sim 116.1$ kJ/mol; *Mg*, $E_D \sim 120.5$ kJ/mol [140].

También es posible que valores altos de E_a (~ 145 kJ/mol) provengan de la difusión dentro de los precipitados dado que la difusión en la matriz tiene valores más bajos.

Valga señalar nuevamente que los termogramas de aleaciones 7xxx presentan dificultades para su análisis, por lo que aquí se han analizado bajo algunas suposiciones y atendiendo a las limitaciones que les son propias. En tal sentido, pueden encontrarse en la bibliografía ciertos análisis acotados de termogramas de esta familia de aleaciones [84], [103], [111]. Los valores obtenidos, deberán entonces considerarse sin perder de vista las suposiciones realizadas.

4.5.5 Conclusiones

Mediante DSC, determinaciones μHV y RE, se pudieron abordar las transformaciones de fase que ocurren durante el envejecimiento artificial del material arribando a algunas conclusiones que a continuación se detallan:

- Los precipitados formados durante EA 80°C corresponderían a ZGP, muy posiblemente con una fracción mayoritaria de GPII. No se encontraron indicios de formación de η' en el EA 80°C.
- Las curvas de RE anómala no se corresponden con las de μ HV, su evolución responde a distintos procesos durante envejecimiento, (aspecto observado durante el EA80°C como también en el EN (ver sección 4.4). Las primeras permiten identificar la formación de los primeros productos de la descomposición de la SSS (pares S-V, VRC, pre-precipitados), mientras que las curvas de μ HV reflejan principalmente la evolución de la población de precipitados termoendurecedores.
- Las experiencias realizadas sugieren la secuencia de descomposición, SSS \rightarrow VRC \rightarrow GPII, para el EA 80°C.
- Las zonas GPII evolucionan durante el EA 80°C incrementando su tamaño y fracción en volumen.
- Los resultados sugieren que las zonas GPII podrían actuar como fase precursora de η' .
- La presencia de zonas GPI no retrasan ni tampoco propician la formación de η' . No son precursoras y se disuelven en el calentamiento.
- La precipitación para el TT de EA a 120°C corresponde a formación de la fase η' , principalmente.
- Frente a los resultados encontrados en distintas experiencias la fase η' se propone como fase precursora de η .
- Las energías de activación para la formación de las fases η' y η , resultaron en ~ 65 kJ/mol y ~ 145 kJ/mol respectivamente.
- Las curvas de RE (no anómala) dan información principalmente del proceso difusivo, la variación en la concentración de soluto en la SS sería la contribución principal en ellas.
- Las curvas de RE vs t muestran que para envejecimientos prolongados la RE continúa decreciendo, lo que sugiere que los estados de máximo termoendurecimiento no involucran todo el soluto disponible, permaneciendo aún la fase matriz sobresaturada.

4.6 Secuencia de precipitación durante envejecimiento

A continuación se analiza la secuencia de precipitación del material cuando este evoluciona desde el estado SSS dando lugar a la formación de diferentes estructuras de precipitados (metaestables y de equilibrio) tendientes a la estabilización del material inicialmente caracterizado por una gran sobresaturación de solutos y exceso de vacancias. La misma, se discute a partir de los resultados experimentales obtenidos y en vinculación con estudios recientes, principalmente centrados en el análisis de resultados de microscopía (TEM) de las transformaciones de fase de aleaciones 7xxx [25], [91], [144], [145].

El trabajo de Xu y col. [25] presenta un análisis detallado de la evolución microestructural durante EA 150°C en una aleación 7075. La transformación de la SSS (FCC) hacia η (HCP) es propuesta como un proceso gradual en el cual los conglomerados atómicos van evolucionando a través de una serie de estructuras metaestables intermedias (todas en general incluidas en la denominación η'), conducido por un proceso de migración y ordenamiento atómico interno de los precipitados, aunque el proceso difusivo continúa y la fracción de volumen de los precipitados seguirá creciendo.

En igual sentido, dando cuenta de transformaciones basadas en reacomodamientos atómicos, Chung y col. [144] observan una transformación de fase en el interior de un precipitado con dos regiones de disímil estructura (ver Figura 2.29 (b)) que asocian a la transformación $\eta' \rightarrow \eta$. Asimismo en [145] y [91] se da cuenta de la existencia de varias estructuras de precipitados, no pudiendo definirse una única fase, η' , en la evolución hacia la fase de equilibrio η .

Los trabajos mencionados conducen a interpretar a la fase η' como un conjunto de estructuras de transición no demasiado bien definidas (se han encontrado distintas estructuras intermedias), que se presentan durante la secuencia de descomposición de la SSS. La evolución de la precipitación, $GPII \rightarrow$ conjunto de estructuras $\eta' \rightarrow \eta$, conlleva principalmente el ordenamiento interno, cambios de composición, crecimiento en tamaño de las partículas

precipitadas, como también un cambio en el grado de coherencia en los distintos planos de interfase matriz-precipitado.

A continuación, pueden verse imágenes de alta resolución de precipitados transitorios en aleaciones 7xxx, que denotan lo gradual de la transformación.

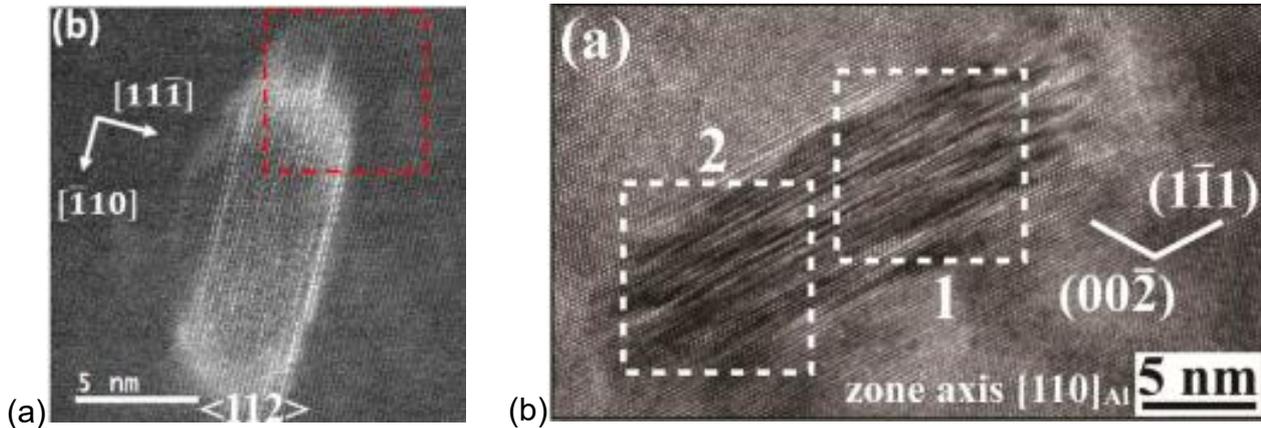


Figura 4.28 Imágenes TEM de aleaciones similares a la estudiada en este trabajo. (a) η' en Al- 5,47 Zn- 2,54 Mg- 1,44 Cu (%p) EA150°C por 4h, las zonas brillantes indican mayor concentración de Zn [25]. (b) transformación de $\eta' \rightarrow \eta$ en el interior de una partícula precipitada en Al- 6,25 Zn- 2,14 Mg-2,23 Cu (%p), región 1 identificada como η_2 (relación atómica Zn/Mg= 1,7) y región 2 como η' (Zn/Mg= 1,3), [144].

Las imágenes corresponden a distintas instancias de la secuencia de precipitación y dan cuenta del complejo proceso de reestructuración de los precipitados. La transición de $\eta' \rightarrow \eta$ se cree que comienza en los bordes de las partículas donde se observa inicialmente el enriquecimiento en Zn [25].

Teniendo en cuenta la descripción de Xu y col. y al observar los resultados obtenidos en los termogramas (Figuras 4.1 y 4.26) vemos que estos no son contrapuestos, sino que por el contrario pueden interpretarse en acuerdo brindando nuevos elementos acerca de la secuencia de precipitación. Nótese que los eventos térmicos que se suceden desde el estado SSS, son todos exotérmicos en el rango 50°C a 350°C y al ser observados a diferentes Φ no dan indicio alguno de presencia de disoluciones para la continuidad de las transformaciones. Esto sugiere un proceso de reacomodo de átomos que

conduce la evolución estructural de los precipitados sin requerir de la disolución de los precipitados de una fase para la nucleación y crecimiento de otra fase más estable. Es notable, sin ser por ello incompatible con la anterior descripción, que en las curvas calorimétricas no se visualiza un proceso continuo de evolución de los precipitados, sino que se distinguen etapas (eventos térmicos) durante la evolución de la SSS hacia la fase de equilibrio η . Estas etapas claramente distinguibles en el calentamiento, permiten por un lado notar que el proceso no es continuo y además determinar las E_a durante la secuencia de precipitación (valores ya presentados previamente, secciones 4.4.1.3. y 4.5.4), [146].

Según lo expuesto, en el termograma obtenido en el calentamiento desde la SSS (ver Figura 4.1), puede interpretarse que:

- El pico A corresponde a la formación de GPII por un proceso de nucleación y crecimiento, la E_a ($\sim 62\text{kJ/mol}$) indica que el mismo está gobernado por la migración de pares y complejos S-V en la red FCC
- El pico B corresponde a la transformación $\text{GPII} \rightarrow \eta'$, durante ésta los conglomerados (GPII), ya con un naciente ordenamiento interno y caracterizados por la presencia de vacancias en su estructura [76] evolucionan por un proceso de reacomodos atómicos que dan lugar a la evolución de las distintas estructuras de transición (variantes de η'). En esta etapa el valor de E_a ($\sim 65\text{kJ/mol}$) evidencia que la presencia de vacancias o complejos S-V poseen un rol importante en el proceso de reestructuración de la fase η'
- El pico C, finalmente se asocia a la transformación $\eta' \rightarrow \eta$, la fase η' dispuesta ya con un arreglo atómico particular que la vuelve precursora de η , transforma por un proceso difusivo interno de reestructuración dentro de los precipitados. También es posible que η se forme por un proceso de nucleación en las interfases η' -matriz, esta alternativa para la formación de la fase η se discutirá más adelante.

Es posible que durante la etapa anterior (pico B), se vayan agotando las vacancias en exceso heredadas del templado, por lo que en esta etapa la mayor E_a ($\sim 145\text{kJ/mol}$) se corresponde probablemente

con un proceso difusivo normal con la concentración de vacancias de equilibrio térmico dentro de los precipitados.

En general, durante estas transformaciones, la fracción en volumen de precipitados evoluciona crecientemente. Es decir que durante toda la secuencia de precipitación el proceso de difusión de solutos en la fase matriz está presente, provee las especies atómicas constitutivas y permite las variaciones de composición que sufren las estructuras precipitadas durante su reestructuración [25], [61], [147]. Particularmente, acerca de la composición de las fases η' y η , existe mayormente acuerdo [25], [87], [92], [144], [148] en que la fase η' (Zn/Mg de 1 a 1,3) posee déficit de Zn al compararla con la fase η (Zn/Mg 1,7 a 2). Por lo que inevitablemente la transformación $\eta' \rightarrow \eta$ depende del proceso de migración de solutos en la fase matriz, aunque este proceso no parece ser determinante de la cinética de la reacción.

Ateniéndose a que los valores tanto de E_a como de los factores pre-exponenciales (D_0) de los coeficientes de difusión ($D = D_0 \exp[-E_a/RT]$) de Mg y Zn en Al (FCC) son bastante similares [140], y siendo que las concentraciones atómicas en el material (Mg at% 2.864; Zn at. %2.51) son asimismo próximas, es posible que cuando se forme η' se presenten cantidades similares de Mg y Zn, Zn/Mg ~ 1 , en las inmediaciones de los precipitados. Por lo tanto no podría formarse un volumen significativo de precipitados de composición Mg (Zn, Cu, Al)₂, (además hay menos Cu) que es la reportada para la fase hexagonal de equilibrio, η [143]. En estas circunstancias, con déficit de Zn, evolucionan los precipitados metaestables η' , que como se evidencia en la secuencia de picos exotérmicos ($\Delta H < 0$) son favorables para la gradual estabilización del material. Posteriormente, con mayor tiempo y temperatura se alcanza la proporción de la fase η (Zn/Mg 1,7 a 2) con alguna compensación por otros aleantes [143] o vacancias dado la casi paridad de concentraciones de Zn y Mg en el material.

A continuación, para facilitar la lectura, se incorporan curvas calorimétricas ya presentadas anteriormente, corresponden al material en estado SSS (pueden verse las etapas recientemente analizadas) y con distintos pre-envejecimientos (Figura 4.29).

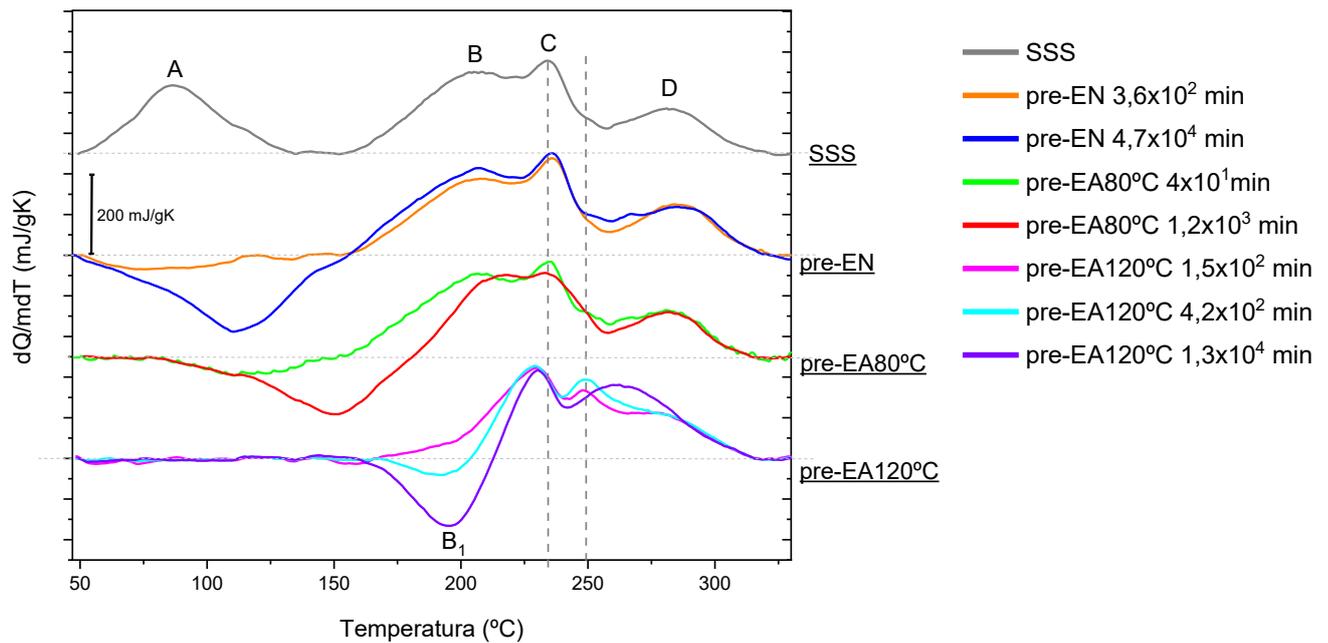


Figura 4.29 Termogramas del material en estado inicial SSS y con distintos pre-envejecimientos, $\Phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Ya interpretada la secuencia de precipitación en el calentamiento del material partiendo del estado SSS, la Figura 4.29 invita a analizar el efecto de la pre-precipitación sobre el conjunto de transformaciones B-C-D.

Restringiendo la discusión a los picos B y C, puede verse que el pre-envejecido a T_{amb} y a 80°C no los afecta significativamente en la comparación con el termograma original (SSS). Pero el caso de pre-EA 120°C es completamente diferente, el pre-EA 120°C afecta notablemente al pico B (formación de η'). Por lo que puede verse en los termogramas de la Figura 4.29, el pre-envejecimiento a 120°C por tiempos prolongados evidencia un evento endotérmico (pico B₁) atribuible a la disolución (puede que sea total o parcial) de las partículas pre-precipitadas. Este se sucede aproximadamente en el mismo intervalo de T que el pico B (SSS), iniciando ambos $\sim 160^\circ\text{C}$ ($\Phi=10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Surge entonces un interrogante: ¿por qué la fase η' pre-precipitada en un envejecimiento isotérmico a 120°C no evoluciona luego, al calentar el material, directamente en la fase η , sin necesidad de disolverse?⁵

En primera instancia, puede interpretarse que lo que se va formando en el pre-envejecimiento isotérmico a 120°C, llamémoslo fase η'_1 , compete con η' en el calentamiento posterior, antes de la formación de la fase η (pico C) (ver detalladamente en la Figura 4.18). A tiempos cortos de pre-EA120°C ($t \leq 1,5 \times 10^2$ min) predomina η' (pico B) y a tiempo más prolongados ($t \geq 4,2 \times 10^2$ min) esta desaparece y solo parece presentarse η'_1 . El detalle interesante es que η no se forma a partir de η'_1 . Es necesario que η'_1 se disuelva (pico B₁) para que pueda luego formarse η .

Es posible que η'_1 se forme con una estructura algo diferente, o bien que se forme igual que η' pero con el largo tiempo de permanencia a 120°C puedan tener lugar fenómenos de difusión interna y reacomodamientos en su estructura dando lugar a una fase η' envejecida (previamente denominada η'_1).

Los termogramas de la Figura 4.29 sugieren entonces la existencia de variantes para la fase η' , lo que concuerda con las diferentes caracterizaciones que se han hecho de esta fase [25], [91], [145]. Este caso particular parece indicar una dependencia entre la estructura de la fase η' y la temperatura a la cual ocurre su formación.

Al continuar analizando la secuencia de picos, se observa que pese a la acentuada disolución (pico B₁) presente en el termograma pre-EA120°C $1,3 \times 10^4$ min, el pico C no muestra modificaciones al compararlo con los termogramas para el material con diferentes tiempos de pre-EA 120°C. Sin embargo al compararlo con el pico C del resto de los termogramas (estado SSS y otros pre-envejecimientos) evidencia un pequeño corrimiento, la T_{pico}

⁵ Para la interpretación de los termogramas con pre-EA120°C se acepta inicialmente que los precipitados formados a 120°C corresponden mayoritariamente al conjunto de estructuras precipitadas denominadas fase η' , como se deduce de los termogramas a distintas velocidades de calentamiento desde el estado SSS (ver Figura 4.26) y en concordancia con numerosos resultados en la bibliografía [11], [62], [226], [227].

disminuye aproximadamente 4°C desde los 234°C correspondientes al pico C(SSS). Más allá del corrimiento de T_{pico} , la forma y altura del evento térmico C no evidencia modificaciones por lo que probablemente la diferencia puede deberse al solapamiento con picos adyacentes.

Lo mencionado es llamativo, si la fase η' (precursora de η) presenta estructuras y comportamientos diferentes (unas se forman en el mismo intervalo de T en que otras (η'_1) se disuelven), sería esperable que la presencia de distintas variantes de η' incida directamente en la formación de la fase η . Como claramente, más allá del pequeño corrimiento en la temperatura del evento C, no es lo que se observa, puede que los mecanismos que conducen el proceso de formación de la fase η tengan aspectos en común independientemente de la variante η' que la anteceda.

Surgen entonces, al notar que el pico C no se modifica con el pre-EA120°C, al menos dos posibles explicaciones:

- ❖ La formación de η ocurre por un mecanismo de nucleación de precipitados en las interfaces matriz-precipitado η' , sucediendo luego su crecimiento a costa del precipitado η' lindante, con una difusión normal de solutos. Mientras que para el caso de pre-EA120°C, cuando se disuelven todos los precipitados η'_1 , los precipitados η se formarían por un proceso "normal" de nucleación y crecimiento ($\text{SSS} \rightarrow \eta$), el que posiblemente se vea facilitado por la presencia de regiones ricas en soluto allí donde existían precipitados η'_1 .

Si bien con ciertas diferencias, la formación de η sería en ambos casos análoga, aunque en un caso se forme en presencia de η' y en el otro tras la disolución de η'_1 .

- ❖ En todos los termogramas existen al iniciarse la formación de la fase η precipitados η' que pueden transformarse en η , $\eta' \rightarrow \eta$. Para ello existen a su vez dos posibles interpretaciones de los termogramas:
 - Se presentan, antecediendo al pico C, dos eventos térmicos concurrentes, la formación de η' en el calentamiento y la disolución de η'_1 .

- La disolución de las partículas pre-precipitadas (pico B₁) es una disolución parcial, la cual no involucra ciertas partículas η' viables para la transformación $\eta' \rightarrow \eta$ a mayor temperatura.

Cualquiera sea la explicación, la disolución de η'_1 produce zonas enriquecidas en soluto que muy posiblemente estén relacionadas con las modificaciones a $T > 240^\circ\text{C}$ en los termogramas con pre-EA120°C. Modificaciones que se vuelven más notorias en tanto mayor sea la disolución de los pre-precipitados η'_1 (pico B₁).

Es necesario señalar que la primera explicación propuesta no condice con interpretar la transformación $\eta' \rightarrow \eta$ como un proceso difusivo dentro de los precipitados.

Por último, al observar en los termogramas (Figura 4.29) la región correspondiente al pico D, más específicamente la región entre las T_{pico} del evento C y D, puede distinguirse la aparición de un nuevo evento térmico ($T \sim 250^\circ\text{C}$) que comienza a visualizarse incipientemente en los termogramas con menores tiempos de pre EA 120°C y se manifiesta notoriamente para pre-envejecimientos prolongados (ver Figura 4.18) incluso enmascarando la presencia del pico D. Tal suceso muestra que el pre-EA 120°C afecta notablemente la secuencia de precipitación en el calentamiento, aunque el pico C no se vea modificado significativamente.

Nótese que, aunque lo concurrente de los eventos térmicos dificulte distinguirlos con claridad, es apreciable que la aparición del evento térmico al cual se hace mención ($T_{\text{pico}} \sim 250^\circ\text{C} - 260^\circ\text{C}$), no corresponde al evento del pico D, cuya T_{pico} es más alta $\sim 282^\circ\text{C}$ y parece no sufrir modificaciones en ninguno de los termogramas de la Figura 4.29.

La presencia de este nuevo pico en la curva para el material con pre-EA120°C muestra coincidencia con los termogramas reportados por Park and Ardell [149] para una aleación 7075 en estado T6, donde se atribuye un primer pico exotérmico a la transformación $\eta' \rightarrow \eta_2$ ($T_{\text{pico}} \sim 230^\circ\text{C}$) y el siguiente a la formación de η_1 desde la SSS ($T_{\text{pico}} \sim 260^\circ\text{C}$) (η_1 y η_2 son variantes cristalográficas de la fase de equilibrio η). También puede que, como ya fue

introducido anteriormente (ver subsección 4.5.1), las modificaciones por encima de 240°C, no involucren a la fase η , sino a otras fases de equilibrio (posiblemente fases S y T).

A instancias de la discusión ya iniciada acerca de la secuencia de precipitación y particularmente de la transición $\eta' \rightarrow \eta$, y al notar la existencia de múltiples aspectos que deben considerarse, es necesario reconocer las limitaciones de los resultados experimentales presentados. Estos no permiten realizar una interpretación acabada de los sucesos observados en los termogramas. Sin embargo, es de notar, que se ha realizado un aporte interesante en lo que respecta al estudio de las transformaciones de fase de aleaciones 7xxx a partir de DSC.

Según la interpretación realizada sobre los termogramas para el material en estado SSS, se propone la siguiente secuencia de precipitación para el calentamiento continuo:



Para el caso de EA 80°C y EA 120°C, los resultados indican que la secuencia de descomposición de la SSS antes planteada (ec.4.17) no se completa. Alcanzándose (para los t_{EA} estudiados) la formación de GPII para EA 80°C y η' para EA 120°C como precipitados mayoritarios. Como pudo distinguirse, a 120°C, la fase η' evoluciona dando lugar a la formación de alguna/s variante/s (η'_1) que no serían viables para la prosecución de la secuencia de precipitación durante el calentamiento a mayores temperaturas. Acerca de la fase η' , puede en general pensarse que imposibilitada por la T_{EA} a transformar en la fase siguiente de la secuencia (η), evoluciona en ciertas variantes que aunque energéticamente más favorables, dejan de poder reestructurarse transformando en η al elevar la T. Para tratamientos de envejecimiento isotérmicos con $T_{EA} \geq 150^\circ\text{C}$, la secuencia de precipitación ya sí alcanzaría la formación de la fase η , según resultados en [25], [91].

Ya discutida la secuencia de precipitación a partir de los resultados experimentales presentados, valga destacar el gran interés existente en torno a las fases η' y η por ser ambas fases las principales involucradas en los TT más utilizados, T6 y T7 [61]. La fase η' , con sus múltiples variantes [91], es

característica de los precipitados endurecedores por excelencia mientras que la fase η aunque con una contribución menor al endurecimiento también es de central importancia por su efecto sobre otras propiedades del material, principalmente por mejorar la resistencia a la corrosión [150], por lo que su presencia, aunque en desmedro de la resistencia mecánica, es también buscada en estas aleaciones.

4.7 Síntesis y conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha presentado el estudio de las transformaciones de fase que suceden en el material (AW-7075) cuando el mismo es sujeto a distintos tratamientos térmicos de envejecimiento, los que incluyen TT en etapas, isotérmicos, no isotérmicos o una combinación de estos. Todos ellos con un denominador común, inician a partir del material en estado SSS.

Para el estudio de las transformaciones de fase que como se ha visto presentan gran complejidad para su abordaje, se utilizaron tres técnicas principales: microdureza vickers (μHV), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resistometría eléctrica (RE). Estas, empleadas sinérgicamente, permitieron conducir la tarea propuesta arribando a algunas conclusiones de interés como también dejar expresados ciertos interrogantes e inquietudes en torno a sucesos poco claros.

Las experiencias realizadas se estructuraron en 2 secciones principales, una correspondiente exclusivamente a los procesos de conglomeración (sección 4.4), involucra a las primeras transformaciones que ocurren en el material, habitualmente a baja temperatura, se incluyen allí las transformaciones durante el envejecimiento isotérmico a T_{amb} . Y otra correspondiente a las transformaciones de fase durante el envejecimiento artificial (sección 4.5). Cada una de estas secciones presenta a su término las conclusiones a las que se arribó. De todas formas las secciones no son independientes sino que existe una continuidad en los resultados y conocimientos que se van incorporando a lo largo del capítulo.

Por último se incorpora una discusión acerca de la secuencia de precipitación (sección 4.6), abarcando esta todas las transformaciones a partir del estado SSS hasta alcanzar la fase de equilibrio.

A continuación se mencionan algunas conclusiones del capítulo, transversales a las distintas secciones:

Acerca de las técnicas experimentales utilizadas, puede concluirse que su complementariedad fue quizás lo más valioso para el abordaje de los sucesos durante el envejecimiento. DSC se mostró sensible a las transformaciones de fase y condujo mayormente el desarrollo de la

investigación. μHV y RE permitieron robustecer el análisis, brindando resultados que en ocasiones resultaron ser claves para esclarecer el análisis de las transformaciones de fase.

Las determinaciones de microdureza Vickers, en ocasiones empleadas en la obtención de lo que se conoce por curvas de termoendurecimiento (μHV vs tiempo de envejecimiento), permitieron observar (en cierta forma) la evolución de los precipitados dado que μHV es sensible a los cambios que sufre la población de precipitados.

Por su parte, RE, si bien no fue sensible a las transformaciones de fase, permitió observar la variación en el contenido de solutos en la fase FCC de Al, la que está en estrecha relación con la evolución de la fracción en volumen precipitada. Para los casos particulares en que se presenta el comportamiento anómalo de la RE, permitió detectar la formación de pares S-V y complejos S-V. En ocasiones, los pares S-V evidencian los primeros indicios de que el material inicialmente en estado SSS ha comenzado a modificarse. Tal información resultó de central relevancia al momento de interpretar los resultados obtenidos por las otras técnicas, siendo en general un punto clave para el entendimiento de las transformaciones de fase observadas.

Por otra parte, ya concretamente sobre los resultados, en vistas del conjunto de experiencias analizadas, se proponen las siguientes secuencias de precipitación:

Envejecimiento a T_{amb} : $SSS \rightarrow \text{pares y complejos } S - V \text{ y zonas } GPI$

Envejecimiento a 80°C : $SSS \rightarrow \text{pares y complejos } S - V \text{ y zonas } GPII$

Envejecimiento a 120°C : $SSS \rightarrow \text{pares y complejos } S - V \rightarrow \text{zonas } GPII \rightarrow \eta'$

Para el calentamiento isócrono desde T_{amb} :

$SSS \rightarrow \text{pares y complejos } S - V \rightarrow \text{zonas } GPII \rightarrow \eta' \rightarrow \eta \rightarrow T$

El conjunto de resultados más específico y detallado acerca de la estabilidad de las fases, aspectos cinéticos, posibles mecanismos para la formación de precipitados, etc.; se encuentran listados en las conclusiones de cada sección (ver subsecciones 4.4.3 y 4.5.5).

Las secuencias de precipitación propuestas se consideran nociones claves y fundamentales para el abordaje de las propiedades mecánicas del material que se presenta en el siguiente capítulo donde se dedica especial atención justamente a los mismos tratamientos isotérmicos de envejecimiento, EN, EA 80°C y EA 120°C.

Hasta aquí entonces se considera que se ha logrado abordar de un modo amplio las transformaciones de fase durante envejecimientos en la aleación AW 7075, aunque queden, como ya se ha hecho mención, muchas inquietudes que invitan a profundizar la investigación iniciada.

Capítulo 5

Propiedades mecánicas, *resultados*

5 Propiedades mecánicas, resultados

Las propiedades mecánicas son un aspecto muy relevante relacionado directamente con la gran cantidad de aplicaciones que encuentran las aleaciones Al-Mg-Zn, que como fueron previamente mencionadas, abarcan un amplio espectro de usos, principalmente estructurales, en muchos casos vinculados al área de transporte con un fuerte interés desde un abordaje energético de la selección de materiales.

En esta sección nos abocamos a su estudio con la intención de analizar el comportamiento mecánico del material y la variabilidad que presentan sus propiedades frente a tratamientos térmicos.

Se realizaron ensayos tensión-deformación en dos tipos de esfuerzo, tensiones de compresión y de tracción. A su vez se estudió si la direccionalidad de la microestructura encontrada, con presencia de granos con geometría que dista enormemente de ser esférica y fibrado mecánico⁶, genera anisotropía en las propiedades mecánicas [49], [97]. Tanto la direccionalidad como ambos tipos de esfuerzo se estudiaron para diferentes estados durante el envejecimiento natural del material. El análisis de los resultados de ensayos de compresión es limitado dado el comportamiento observado de las muestras, cómo se detallará más adelante.

Para el abordaje de la respuesta mecánica frente a tratamientos de envejecimiento artificial, se realizaron ensayos de tracción en la dirección transversal mayor. A su vez se efectuaron determinaciones de microdureza

⁶ Se entiende por fibrado mecánico al alineamiento preferencial de discontinuidades estructurales como inclusiones, partículas no metálicas, partículas de segunda fase, etc, en la dirección principal de conformado plástico [49], correspondiente a la dirección longitudinal para el caso de materiales laminados.

para una gran variedad de temperaturas y tiempos de envejecimiento isotérmico.

El conjunto de resultados de esta sección se constituirá como información valiosa acerca de las prestaciones mecánicas del material. Los resultados obtenidos se encuentran en vinculación con el conocimiento presentado en capítulos previos, centrados en la caracterización microestructural y en el estudio de las transformaciones de fase que ocurren durante tratamientos de envejecimiento.

Valga subrayar que la microestructura en general y las partículas implicadas en el termoendurecimiento del material en particular son responsables de los cambios en las propiedades del material, entre ellas las mecánicas, objeto de este capítulo.

5.1 Detalles experimentales

Previo a cada uno de los experimentos, las muestras fueron sometidas al tratamiento térmico de solubilizado descrito con anterioridad (ver sección 2.2). Posteriormente, se realizaron tratamientos isotérmicos a temperaturas T_{iso} ($T_{amb} \leq T_{iso} \leq 200^{\circ}C$) y tiempos variables de hasta 10^6 min (~695 días), dado que el proceso de envejecimiento en ciertas condiciones es muy lento.

Es oportuno mencionar que para las curvas de microdureza, los envejecimientos se realizaron de modo discontinuo, interrumpiendo el tratamiento para cada tiempo de envejecimiento (t_{env}) en que se realizaron determinaciones, enfriando la muestra hasta T_{amb} y retornándolas a la T_{iso} una vez concluida la medición para la prosecución del envejecimiento.

Para el tratamiento de los resultados de los ensayos de tracción y compresión se trabaja con las curvas σ - ϵ reales por tener una mejor correlación con los procesos y transformaciones del material que las curvas convencionales o ingenieriles. Estas últimas se enfocan en el diseño y aplicación de los materiales ensombreciendo la relación entre el comportamiento y los procesos físico-metalúrgicos relacionados. De todas

maneras, sobre el final del capítulo se presentará brevemente un análisis de las discrepancias asociadas a los diferentes tratamientos de resultados.

Debido a la dispersión de las dimensiones de las probetas utilizadas, las velocidades iniciales de deformación $\dot{\epsilon} = v/l_0$ (para el conjunto de probetas de tracción y compresión) estuvieron entre $4,1 E^{-4} \leq \dot{\epsilon} \leq 5,9 E^{-4} [s^{-1}]$. Se considera que el material no es sensible a variaciones de la velocidad de deformación en el rango indicado, el cual se corresponde con ensayos cuasi estáticos [151]. La misma consideración se hace extensiva a la variación de la velocidad de deformación en el ensayo, durante el cual sufre alteraciones que se incrementan en tanto aumente Δl , modificándose por ejemplo en un 20% del valor inicial para $\epsilon=0,2$. Por lo expuesto se puede considerar que los ensayos se realizaron a una velocidad de deformación aproximadamente constante $\dot{\epsilon} \sim 5 E^{-4} [s^{-1}]$, permitiéndonos efectuar las comparaciones entre las curvas obtenidas.

Para cada estado de envejecimiento estudiado (T_{iso} , t_{env}) se ensayaron dos probetas de tracción. A partir de las curvas σ - ϵ obtenidas se determinaron los valores críticos (σ_0 , σ_{max} y ϵ_P^{max} ; ver Fig. 2.9) que se presentan como el promedio de las dos mediciones.

El endurecimiento por deformación se estudió exclusivamente a partir de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción, mediante gráficas θ - $(\sigma-\sigma_0)$. Las mismas se obtuvieron al derivar las curvas σ - ϵ , a las que previamente se les realizó un suavizado para reducir la gran dispersión de valores a la que conducía la determinación de la derivada, $\theta=d\sigma/d\epsilon$. Dispersión posiblemente debida a la naturaleza discreta de la adquisición de datos y a la presencia de serraciones en la tensión. Para el suavizado se utilizó el software de análisis de datos Origin con el método de Adjacent Averaging (toma el promedio de un número de datos a elección alrededor de un punto, y reemplaza ese punto por el valor promedio), tomando de a ~ 30 datos.

5.2 Envejecimiento natural, EN

El tratamiento de EN comprende el solubilizado durante 90 min a 480°C, temple en agua fría (2-5 °C) y envejecimiento durante diferentes tiempos (t_{EN}) a temperatura ambiente.

Como se concluyó en el capítulo previo (capítulo 4), durante este TT la SSS evoluciona según la secuencia de precipitación: $SSS \rightarrow$ *pares y complejos S – V y Zonas GPI*. Los pares y complejos S-V son los primeros productos de la descomposición de la SSS, su formación persiste luego en simultáneo con el proceso de formación de zonas GPI, que inicia tras un periodo de incubación de $\sim 10^2$ min. Durante este TT se encontró que el suceso dominante del endurecimiento hasta alcanzar el máximo de μHV para $t_{EN} \sim 10^6$ min es el crecimiento de la fracción de volumen de GPI (ver sección 4.4.2).

Antes de presentar los resultados de esta sección, valga recordar que las zonas GPI formadas durante EN (principales endurecedores en este TT) se disuelven durante el calentamiento entre 50 y 155°C, por lo que no debe perderse de vista que las propiedades mecánicas que se adquieran durante este TT no serían estables frente a posteriores calentamientos del material.

A continuación se presentan las curvas σ - ϵ obtenidas a partir de los ensayos de compresión y tracción para diferentes estados de envejecimiento natural, en la dirección transversal mayor (DT_M).

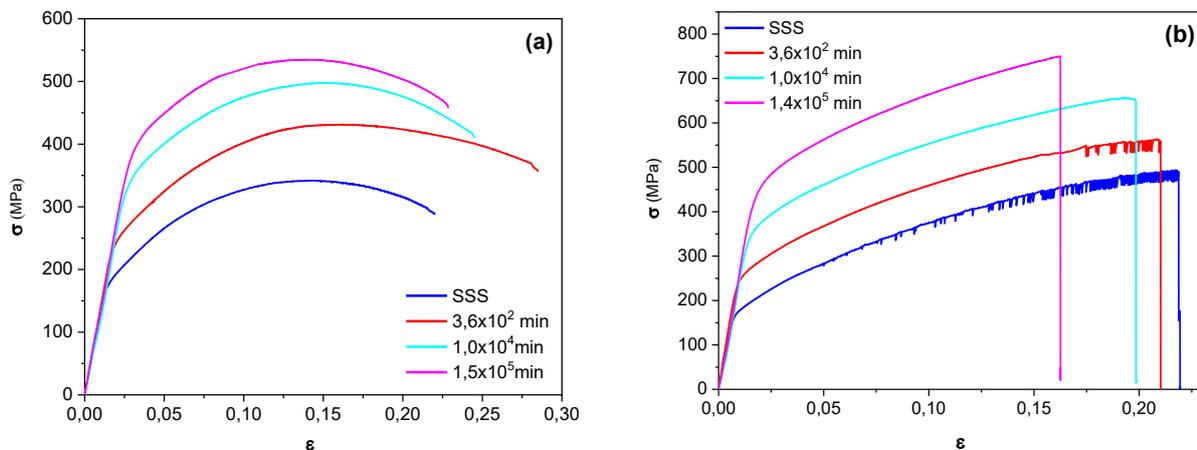


Figura 5.1 Muestras con EN. Curvas σ - ϵ (reales) para diferentes t_{EN} .

a) Ensayos de compresión, b) Ensayos de tracción

En la Figura 5.1 se observa claramente que el EN tiene un fuerte efecto sobre las propiedades del material. Su comportamiento se ve alterado de forma generalizada, modificándose por ejemplo los valores característicos σ_0 , σ_{\max} , y ε_P^{\max} (ver Figura 2.9). Aunque la resistencia mecánica se presenta creciente para todos los t_{EN} estudiados, los efectos del envejecimiento sobre las curvas σ - ε son notablemente más marcados para tiempos cortos de envejecimiento natural.

Las curvas σ - ε presentadas en la Figura 5.1 abarcan a los ensayos completos, en ellas se puede diferenciar una región en la que la relación entre las variables se presenta con una dependencia lineal, correspondiendo a la región puramente elástica de la curva. Allí no existe deformación permanente en el material y su comportamiento responde a la ley de elasticidad de Hooke, $\sigma = E \cdot \varepsilon$, la constante de proporcionalidad E se conoce como el Módulo de Young, este comportamiento se observa hasta alcanzar σ_0 donde se considera termina el régimen puramente elástico, observándose un apartamiento de la linealidad, (el E observado en estos ensayos no es realmente el de la probeta que se ensaya, ya que hay una contribución de la rigidez de la máquina de ensayo, que puede ser importante.) Figura 5.1. En adelante, para $\sigma > \sigma_0$, el material sufre una deformación permanente, denotando el inicio del campo plástico de la curva. A partir de allí la deformación total del material posee una contribución elástica (restituible) y otra plástica (permanente).

La deformación plástica continúa hasta la rotura de la probeta, aunque para deformaciones menores el sistema puede apartarse de las condiciones ideales de ensayo⁷ debido a una deformación no homogénea del material o como consecuencia de la acción no deseada de alguna fuerza externa. En tal caso, los resultados obtenidos en los ensayos presentarán una dependencia compleja con las propiedades mecánicas del material.

Particularmente, en los ensayos de tracción, es habitual que se alcance una carga máxima, y al continuar deformando se produzca la fractura o bien una disminución en la carga como consecuencia de la localización de la

⁷ En un ensayo de tensión simple la carga aplicada a la probeta debe producir una tensión uniaxial homogéneamente distribuida en la sección transversal de la misma. La sección transversal debe ser uniforme en toda la longitud de medida de la probeta: h (compresión) y l (tracción). En estas condiciones el material se deforma homogéneamente durante el ensayo.

deformación (estricción de la muestra). La aparición de la estricción o estrangulamiento es prácticamente inherente al ensayo de tracción de materiales dúctiles, por lo que las curvas σ - ϵ se analizan con relativa simplicidad hasta alcanzada la carga máxima donde se asume que se pierde la condición de deformación homogénea [48].

Por su parte, los ensayos de compresión presentan una ventaja relativa debido a que el aumento en la sección transversal de la muestra con la deformación evita la localización de la misma en una zona de estricción (inhomogeneidad característica del ensayo de tracción). Esta particularidad permitiría ampliar la región de σ - ϵ posible de explorar bajo una tensión uniaxial uniforme. En principio, se esperaría que las curvas de compresión presenten un comportamiento creciente hasta la rotura o detención del ensayo.

Sin embargo, no es lo que se observa en la figura 5.1(a), allí la presencia de una carga máxima sugiere una inestabilidad mecánica en los ensayos de compresión realizados, la que se confirma con la observación del estado de las probetas luego del ensayo (ver figura 5.2(b)). El origen de esta anomalía, debida a causas indeseables como el pandeo o alguna inestabilidad mecánica que perturban la experiencia, hacen inviable el análisis completo de las curvas obtenidas en los ensayos de compresión [49], [152].

En cualquier caso debe de tenerse en cuenta que la limitación impuesta por las condiciones de ensayo no implica que el material no pueda alcanzar valores de tensión-deformación mayores a los allí obtenidos.

En la Figura 5.2 se presenta el estado de las probetas al finalizar el ensayo, pudiéndose visualizar el efecto de la inestabilidad plástica (en tracción) y/o la deformación no homogénea sufrida (en general). La inestabilidad plástica en tracción se origina en algún punto de la probeta que sea ligeramente más débil que el resto, pudiéndose deber a irregularidades en el área transversal o algún otro posible defecto asociado a discontinuidades, concentración de tensiones y aspectos microestructurales como el tamaño de grano y su orientación.

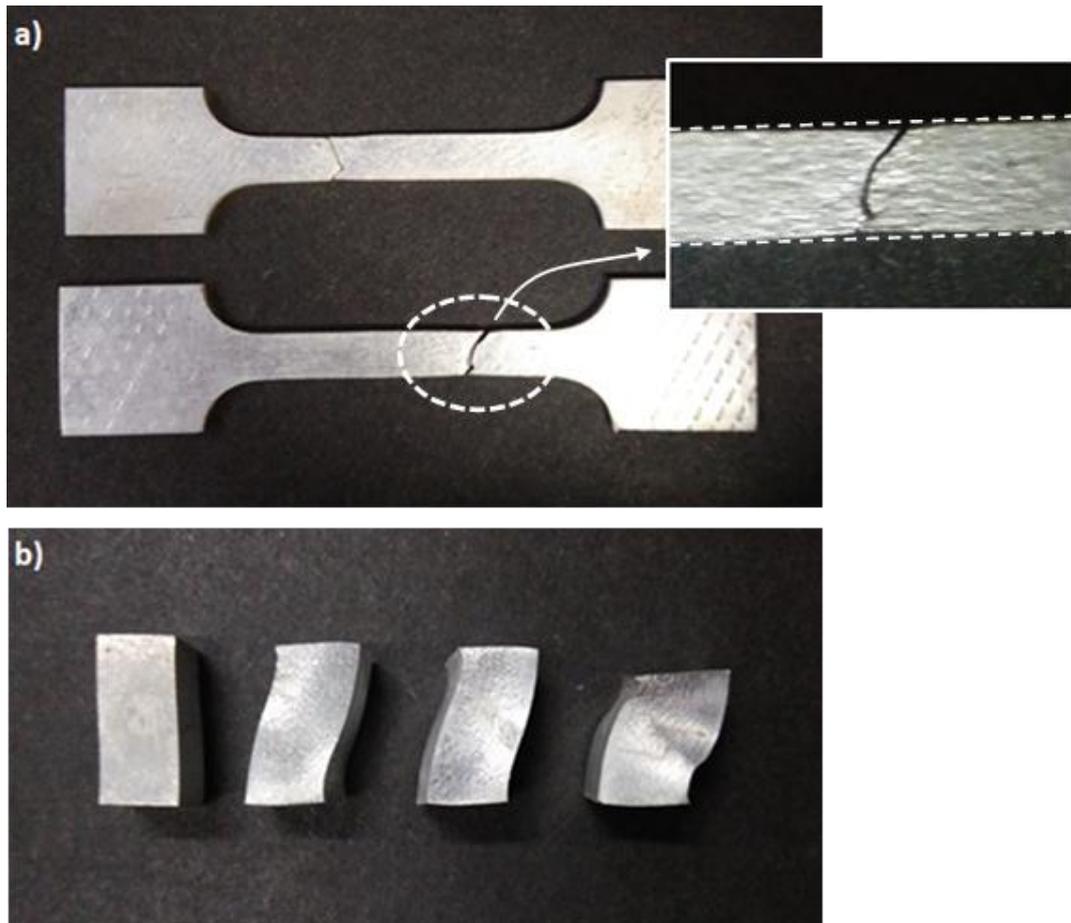


Figura 5.2 Probetas con EN luego del ensayo mecánico denotando la inestabilidad plástica a) tracción b) compresión.

En la Figura 5.2(a) (ver detalle de la zona de rotura), se nota una ligera estrangulación, se ve que la inestabilidad comienza en algún lugar de la muestra y progresa rápidamente hasta la ruptura, esto en coincidencia con la Figura 5.1(b), donde se ve que prácticamente el material se fractura a la σ_{max} .

Para el caso de las muestras de compresión, en la Figura 5.2(b) se presentan una serie de probetas ensayadas. La magnitud de la deformación plástica se revela creciente de izquierda a derecha, en todos los casos las probetas se mantuvieron sin fragmentarse, su geometría final refleja una deformación no uniforme, desplazamiento lateral en las caras de contacto probeta-plato, acompañada con una particular modificación en la geometría. Llamativamente, se observa que para el caso extremo (a la derecha en la Figura 5.2b) la muestra denota una región de gran deformación sobre un plano con normal cerca de 45° con respecto al eje vertical, se correspondería con el plano de máxima tensión de corte en ensayos uniaxiales [49].

En este contexto, a partir de las curvas σ - ϵ obtenidas en compresión (Figura 5.1-a) acompañadas de la observación del estado de las probetas luego del ensayo (Figura 5.2-b), en las que se identifica que la deformación en las muestras no fue homogénea, y, frente a la imposibilidad de precisar a partir de qué valor de deformación las muestras dejaron de estar sometidas a un esfuerzo uniaxial, se desprende que los resultados obtenidos no pueden analizarse de la misma manera que los obtenidos en las curvas de tracción. Queda pendiente explorar otras condiciones experimentales tendientes a lograr una deformación homogénea durante todo el ensayo, lo que permitiría explotar la potencialidad de este tipo de ensayo para el estudio de las propiedades mecánicas del material.

Los ensayos de compresión realizados, deben considerarse tan solo como experiencias preliminares para obtener información acerca del desempeño mecánico del material bajo tal tipo de esfuerzo. Si bien no pudieron analizarse en detalle por los motivos antes desarrollados, permitieron obtener la tensión de fluencia (σ_o) del material y a su vez evaluar la anisotropía mecánica, mediante la comparación de los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales en dos direcciones relativas al proceso de laminado, DL y DT_M, previamente definidas (capítulo 3).

Para el caso del análisis de las curvas obtenidas en tracción, en especial para el estudio del comportamiento plástico del material, se vuelve necesario considerar un criterio acerca de la inestabilidad plástica más allá de la primer aproximación (la inestabilidad plástica coincide con la carga máxima), este se presentará junto con el tratamiento de la región plástica de las curvas σ - ϵ (tracción) en la sección 5.2.3.

En adelante se aborda la evolución de las propiedades mecánicas durante el EN a partir del seguimiento de los valores críticos de tensión o tensiones características (σ_o y σ_{max}) y de la deformación plástica máxima (ϵ_P^{max}).

5.3 Propiedades mecánicas, esfuerzos de tracción y compresión

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de los ensayos de tracción y compresión para el material con distintos t_{EN} de EN, realizados en ambos casos en la dirección transversal mayor.

En la Figura 5.3 y 5.4 se presentan graficas σ - ϵ reales para algunos de los t_{EN} analizados, en los dos tipos de esfuerzos: tracción y compresión. Algunas de las curvas ya fueron presentadas previamente en la Figura 5.1, abarcando deformaciones más allá de la inestabilidad plástica en tracción y hasta importantes deformaciones en el ensayo de compresión donde puede asegurarse que el ensayo de compresión se vio fuertemente afectado por la deformación no homogénea ya mencionada de las muestras (ablandamiento aparente).

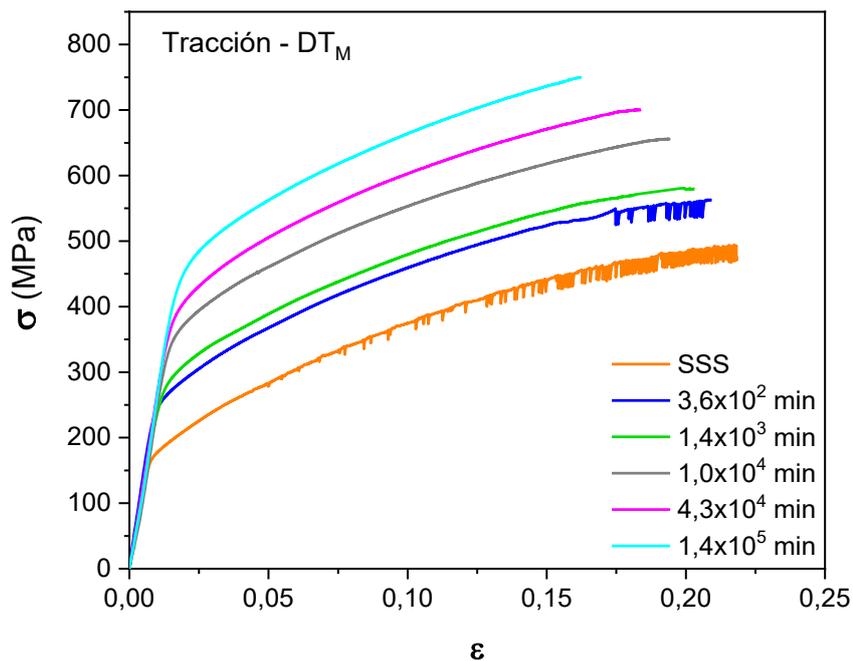


Figura 5.3 Curvas σ - ϵ para el material con distintos t_{EN} , ensayo de tracción en dirección DT_M .

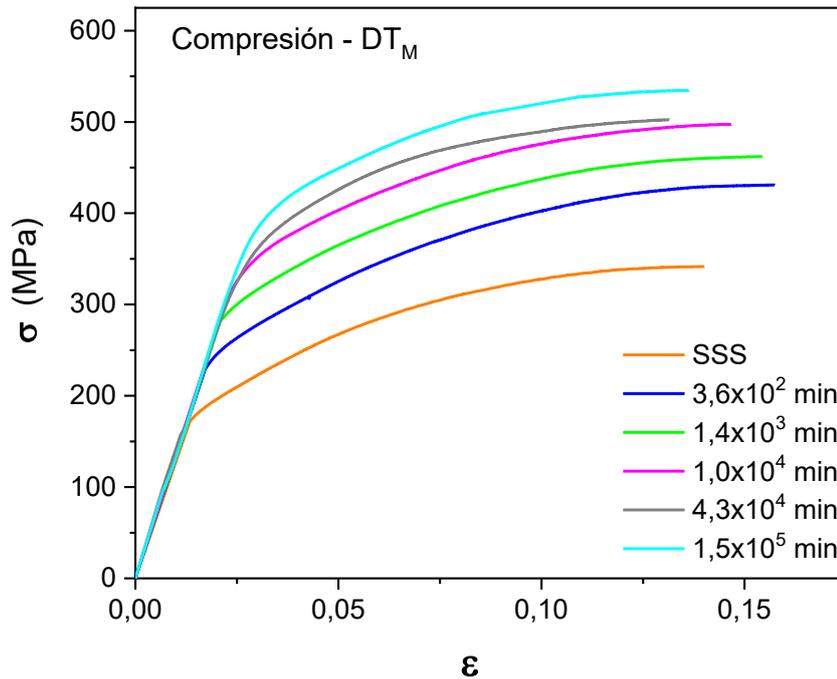


Figura 5.4 Curvas σ - ϵ para el material con distintos t_{EN} , ensayo de compresión en dirección DT_M .

Se determinaron en las curvas anteriormente presentadas los valores de σ_0 , σ_{max} , ϵ_P^{max} , para el caso de las curvas de tracción y simplemente σ_0 en las curvas de compresión ya que se desconoce hasta que valor de deformación las tensiones registradas corresponden a un esfuerzo uniaxial. Estas magnitudes permiten realizar un seguimiento de la evolución de las propiedades mecánicas del material durante el EN. La comparación del comportamiento entre los dos tipos de esfuerzo se restringe, por los motivos hasta aquí explicitados, a la tensión de fluencia. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.5 y Figura 5.6.

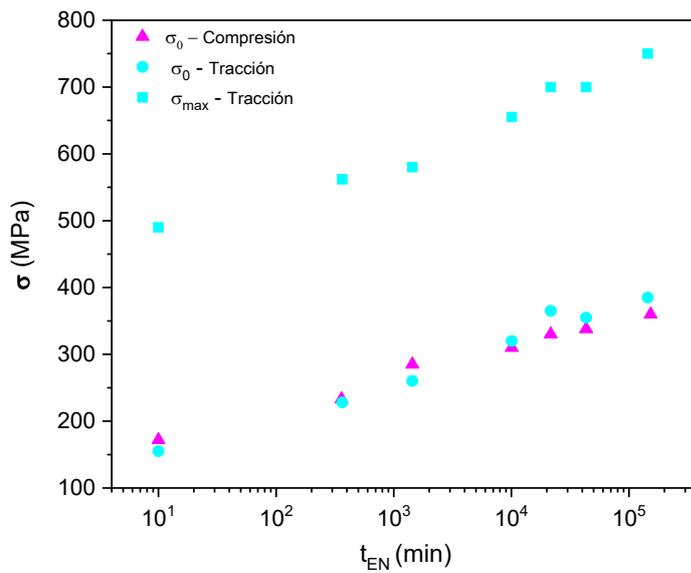


Figura 5.5 Tensiones características, σ_0 vs t_{EN} para ambos tipos de esfuerzo y σ_{max} vs t_{EN} en tracción.

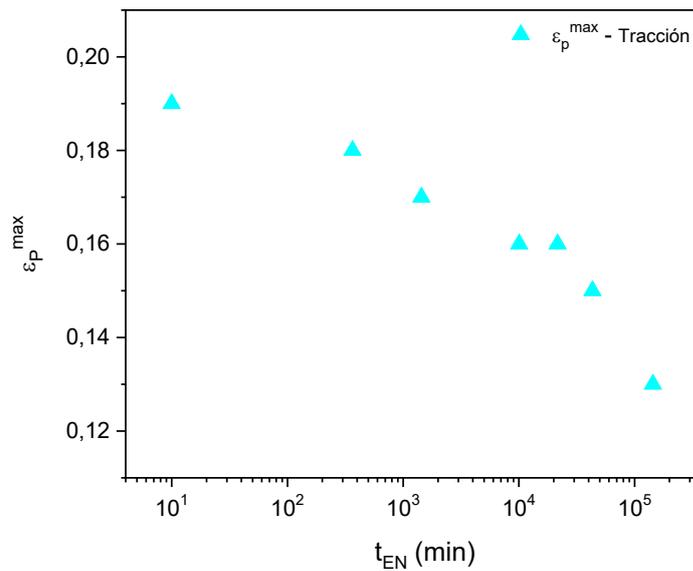


Figura 5.6 Evolución de ϵ_p^{max} en tracción con el t_{EN} .

Vemos que tanto σ_0 como σ_{max} crecen con el avance del EN y simultáneamente ϵ_p^{max} se ve reducida. Las tensiones características presentan un comportamiento monótono creciente con el t_{EN} a la vez que ϵ_p^{max} decrece monótonamente. Los valores de tensión de fluencia son similares para los distintos tipos de esfuerzo para todas las condiciones de EN analizadas, lo que

indica la concordancia tanto en la magnitud de la tensión (σ_0) como en su evolución durante el EN.

Valga recordar que los valores de ϵ_P^{\max} no corresponden a la deformación máxima a la rotura sino a la deformación plástica correspondiente a la tensión máxima (σ_{\max}), (ver Figura 2.9), evaluar la deformación plástica en tal punto sobre las curvas σ - ϵ hace posible la comparación de tal valor crítico para las distintas curvas, el comportamiento a deformaciones mayores no se analiza en este trabajo. Téngase en cuenta que una vez iniciada la inestabilidad plástica, se establece un estado de tensiones complejo que se va modificando a la vez que la deformación continúa.

5.3.1 Efectos de la direccionalidad microestructural

Se estudió el comportamiento mecánico del material buscando analizar la existencia de anisotropía mecánica. Teniendo en cuenta que los rasgos microestructurales encontrados en el análisis metalográfico son significativamente diferentes en cada dirección/plano observado, sería de esperar encontrar comportamientos disímiles (Ver capítulo 3). En tal sentido, si bien se estudió la morfología granular, también es esperable que este tipo de materiales presente textura cristalográfica [42], pudiendo ésta tener injerencia sobre la anisotropía mecánica del material.

Con tal propósito se realizaron ensayos bajo esfuerzos de compresión en dos direcciones perpendiculares entre sí. La dirección longitudinal (DL) y la dirección transversal mayor (DT_M) según se definió en el capítulo 3. Los ensayos se realizaron para una serie de t_{EN} , a fin de permitir analizar cualquier indicio de anisotropía mecánica que se presente en el estado solubilizado así como también durante los procesos de precipitación.

Los resultados para ensayos en la dirección transversal mayor fueron presentados con anterioridad en la Figura 5.4, a continuación se presentan curvas σ - ϵ para ensayos de compresión en la dirección longitudinal.

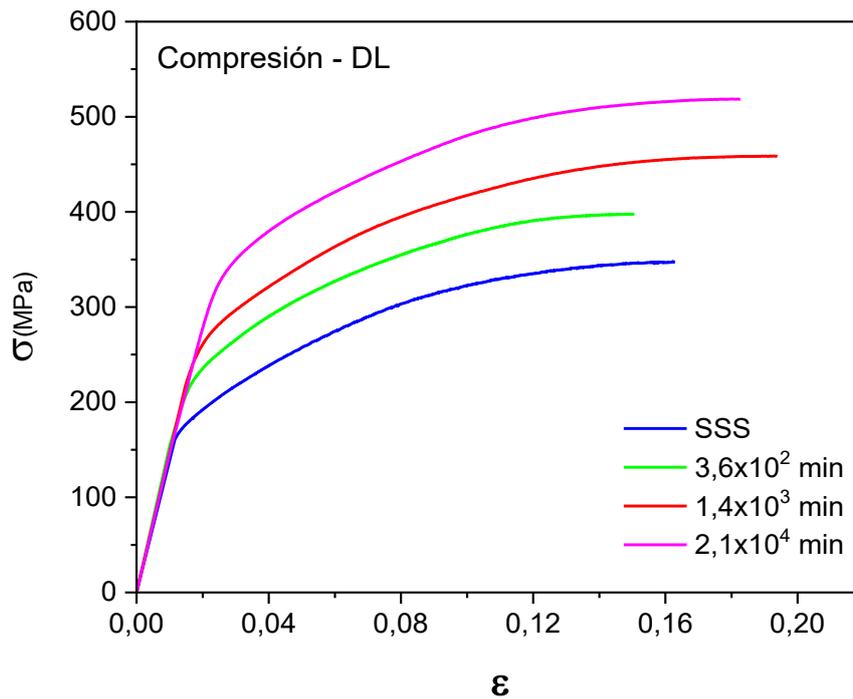


Figura 5.7 Curvas σ - ϵ para distintos t_{EN} - compresión en la dirección longitudinal

A partir de los ensayos en ambas direcciones (DL Y DT_M) se determinaron y analizaron los valores σ_0 . A su vez, se determinaron los valores de σ y ϵ en el máximo de las curvas (de forma análoga a la determinación de σ_{max} , ϵ_p^{max}), por ser este un punto crítico en las curvas bajo las condiciones experimentales específicas en que se realizaron los ensayos, en adelante σ_{crit} y ϵ_{crit} . Estos valores permiten la comparación de la resistencia mecánica del material entre las distintas condiciones de ensayo aunque no representen la resistencia máxima del material bajo esfuerzos de compresión uniaxial, ya que allí las probetas seguramente presentan deformación no homogénea. A continuación, en la Figura 5.8 se presentan los valores obtenidos.

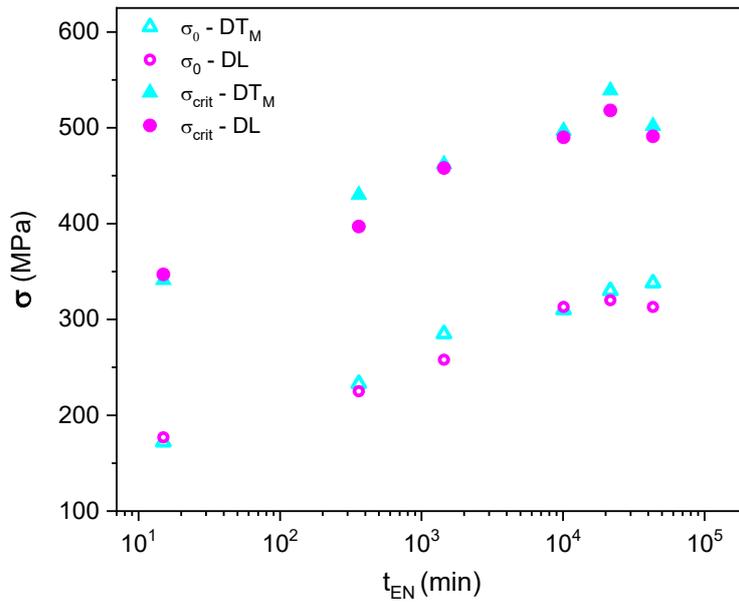


Figura 5.8 σ_0 y σ_{crit} vs t_{EN} en compresión, DL y DT_M .

Los valores de las tensiones críticas muestran que no existe una marcada dependencia entre propiedades mecánicas y la orientación del material, al menos para las direcciones analizadas. Tanto σ_0 y σ_{crit} evolucionan conjuntamente para las dos orientaciones estudiadas. En la Figura 5.9 se presentan comparativamente curvas σ - ϵ en compresión para las dos direcciones estudiadas.

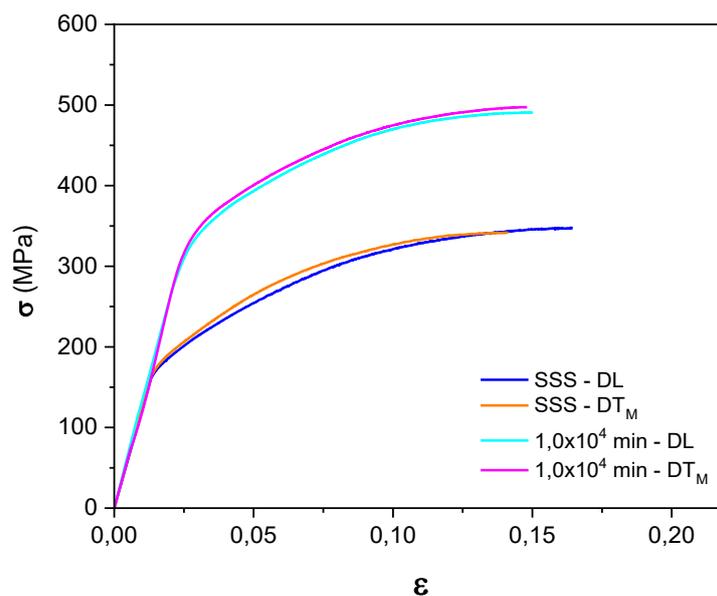


Figura 5.9 Curvas σ - ϵ (compresión) para dos t_{EN} en ambas direcciones.

Se aprecia claramente la inexistencia de anisotropía tanto en las tensiones críticas como en las curvas σ - ϵ en general. La región plástica muestra un comportamiento similar en ambas orientaciones.

En la Figura 5.10 se presentan los valores de la deformación plástica (ϵ_{crit})

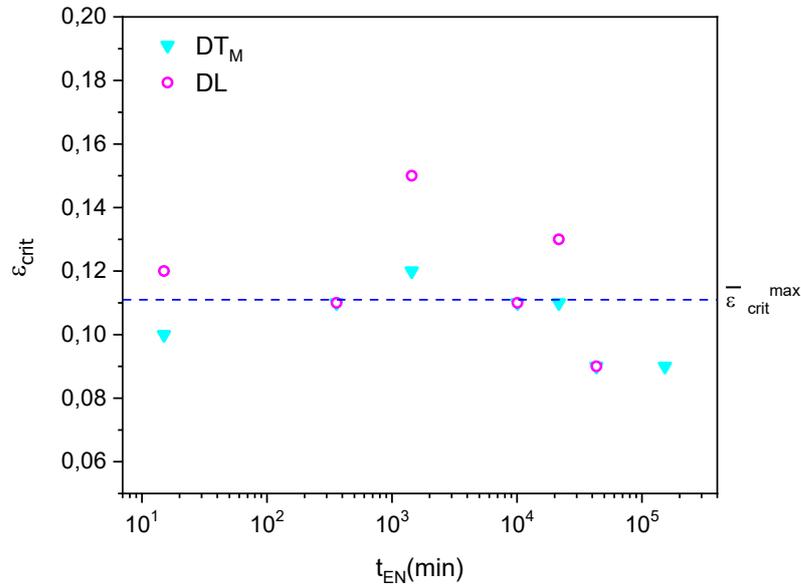


Figura 5.10 ϵ_{crit} vs t_{EN} .

La dispersión de valores obtenida dificulta su análisis, sin embargo parece indicar un comportamiento similar para ambas orientaciones, con un valor promedio de $\overline{\epsilon_{crit}} = 0,11 \pm 0,02$.

Los resultados presentados nos permiten concluir que el material, a temperatura ambiente, posee una notable isotropía mecánica en la dirección longitudinal y transversal mayor y que la misma se mantiene durante el proceso de envejecimiento a T_{amb} . Resultados similares se reportaron para una aleación de composición similar pero ensayada a alta temperatura $\sim 460^\circ\text{C}$ [42] encontrando a su vez que la deformación y la formación de cavidades para grandes deformaciones era independiente de la dirección de laminación.

Sin embargo, otros autores [153] han reportado anisotropía en la tensión de fluencia en aleaciones de la serie 7000 (a T_{amb}) estudiada entre la dirección longitudinal (DL) y la transversal menor (DT_m), y una serie de orientaciones intermedias obteniendo una relación $\sigma_{0(DT_m)}/\sigma_{0(DL)} \leq 0,83$ siendo esta relación

dependiente del estado de envejecimiento, mostrando mayor anisotropía para estados de precipitación tempranos que en el estado de endurecimiento máximo o sobre envejecido.

Por otra parte, Tajally y Emadoddin [154] estudiaron la conformabilidad de una aleación 7075 concluyendo que para chapas de aluminio (espesor de ~2mm) con grandes porcentajes de deformación en frío (~70%) seguidas de un TT de recocido (T en el rango 270°C-400°C durante 5 min), la anisotropía mecánica (estudiada en ensayos de tracción cuasi estáticos a T_{amb}) se presenta dependiente de la temperatura del recocido, la mayor resistencia mecánica (tanto σ_0 como σ_{max}) se halló en la DT_M y la elongación máxima a 45° con respecto a la dirección de laminado. La anisotropía reportada entre la DL y DT_M en las tensiones σ_0 y σ_{max} , fue del orden del 5% (~10MPa).

Por su parte Leacock y col. [97] reportaron resultados de la anisotropía mecánica en una chapa de aluminio 7075 “al clad” (es decir, recubierta en sus caras por una fina capa de otra aleación de aluminio) en estado de recocido, SSS y durante los primeros 120 min de EN. Obtuvieron un comportamiento isotrópico para el estado recocido y la aparición de anisotropía luego del solubilizado y para el material con EN. La anisotropía en la resistencia mecánica entre DL y DT_M fue de ~5% (~10MPa) independientemente del t_{EN} .

Otro estudio reciente [155] centrado en la anisotropía en el estado de peakaged de una chapa (3mm) de Al-Zn-Mg-Sc-Zr de concentración comparable de Zn (6,0 %p/p) y Mg (2,2 %p/p) encuentra que la resistencia máxima se presenta en las muestras orientadas en dirección longitudinal (DL), la diferencia en σ_0 entre DL y DT_M para el estado de “peak aged” representa variaciones de ~4% (20MPa).

Resulta evidente que los resultados encontrados en la bibliografía indican que en general en productos laminados de aluminio Al-Zn-Mg-xxx puede que se presente anisotropía. La direccionalidad de las propiedades mecánicas puede que varíe dependiendo del material y del proceso de conformado (tamaño de grano, TT, composición) siendo la textura cristalográfica una de las principales razones de la presencia de anisotropía [155].

En este contexto, nuestros resultados habilitan a considerar isotropía entre las dos direcciones evaluadas, aspecto de importancia tanto para la caracterización mecánica del material, como por el interés para la aplicabilidad del material en procesos de conformado. Nótese en este punto que el material bajo estudio es una placa de 12mm de espesor, es posible que de continuarse reduciendo el espesor de la placa, se insinúe cierta anisotropía.

En este punto es importante destacar que no se encuentran en la bibliografía estudios de la anisotropía mecánica durante el EN que realicen el seguimiento sistemático de la anisotropía del material durante tratamientos tan prolongados de EN como los realizados en este trabajo.

Salvando las dificultades experimentales impuestas por la aparición sistemática de deformación no homogénea en las probetas, pudieron utilizarse las experiencias realizadas para evaluar la anisotropía mecánica del material. La coincidencia en la evolución de las tensiones características durante el EN y la similitud entre las curvas σ - ϵ para ambas direcciones lleva a inferir que la inestabilidad mecánica o pandeo durante el ensayo de compresión no se debe a algún rasgo o defecto particular de cada probeta, sino más bien a las condiciones experimentales empleadas: lubricación, geometría (cuerpo geométrico y relación de esbeltez). Con especial énfasis sobre esta última (geometría de las probetas); a diferencia de la geometría cilíndrica (recomendada para este tipo de ensayos [152], no está prohibida la cuboidal, pero hay que ver cómo analizan), las probetas empleadas en este trabajo (paralelepípedos rectangulares), presentan falta de simetría axial y además aristas, lo que puede que propicie el pandeo durante la deformación plástica.

5.3.2 Comportamiento plástico

La deformación en el rango plástico genera el endurecimiento del material, la tensión de fluencia va aumentando en tanto se siga deformando hasta alcanzar el máximo endurecimiento posible. Al retirar la carga desde el estado de tensión alcanzado el material restituye elásticamente cierta deformación según $\epsilon_e = \sigma/E$, siendo σ la tensión alcanzada y ϵ_e la componente elástica de la deformación.

Tal endurecimiento suele denominarse endurecimiento por trabajado o por deformación plástica (EPD), indistintamente. La deformación durante la fluencia plástica del material está asociada al movimiento de un gran número de dislocaciones las cuales generan el deslizamiento de planos cristalográficos. En tal situación, el endurecimiento durante la deformación se produce por la interacción de las dislocaciones en movimiento con otras dislocaciones y obstáculos en general. Para el caso particular de metales de estructura FCC, puros y monocristalinos (es decir que la principal interacción sería dislocación-dislocación), la curva tensión–deformación suelen tener la apariencia de la curva que se presenta en la siguiente figura.

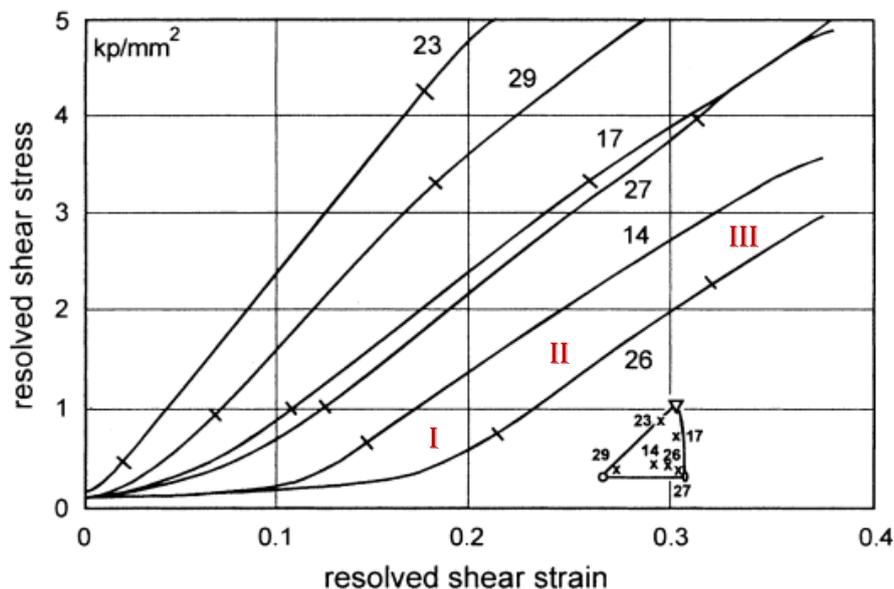


Figura 5.11 Curvas de endurecimiento por deformación para monocristales de Cu con diferentes orientaciones, 20°C. Las líneas sobre las curvas indican el inicio y fin de la etapa II. [156]

La etapa I de la deformación, es donde el deslizamiento ocurre fácilmente involucrando gran deformación a tensiones bajas (denominada “easy glide” en inglés), depende fuertemente de la orientación de la red cristalina y no se observa cuando la fluencia involucra el deslizamiento en múltiples sistemas de deslizamiento como ocurre en materiales policristalinos orientados al azar (un sistema de deslizamiento refiere al conjunto de dirección y plano cristalográfico involucrado en el deslizamiento). Durante esta etapa la

densidad de dislocaciones (ρ_{dis}) crece con la deformación y la tensión se incrementa proporcionalmente con $\rho_{dis}^{1/2}$.

La etapa II, de tasa de endurecimiento constante, se corresponde con la región donde el endurecimiento por deformación es máximo, en esta etapa varios sistemas de deslizamiento contribuyen a la pendiente observada en las curvas, su valor es del orden de $G/200$ (G , módulo elástico de corte). Durante esta etapa la tensión continúa creciendo con $\rho_{dis}^{1/2}$, aunque la dependencia con la deformación es diferente a la de la etapa I. Las dislocaciones se van acumulando en el material y se generan agrupamientos de dislocaciones habitualmente denominados “forest”, estos dejan de ser defectos móviles e interactúan con las dislocaciones deslizantes endureciendo el material.

La etapa III, presenta una pendiente decreciente, la tasa de endurecimiento por deformación disminuye con el aumento de la tensión, lo cual se asocia a la presencia de recuperación dinámica. Durante esta etapa puede interpretarse que el endurecimiento por deformación continua en la medida que el material se deforma y simultáneamente y con efecto contrario ocurre la recuperación (ablandamiento, disminución de ρ_{dis}) del material. Esta última implica que se produzca la aniquilación de dislocaciones, lo que sucede cuando dislocaciones de signo opuesto, las que se atraen mutuamente y disminuyen la energía del sistema al cancelarse, se encuentran. Para ello, es necesario el movimiento de las dislocaciones entre distintos planos de deslizamiento, ya sea por trepado o deslizamiento cruzado según se trate de dislocaciones de borde o helicoidales, respectivamente. La recuperación se sucede durante la deformación plástica del material (recuperación dinámica), lo que propicia el deslizamiento cruzado de las dislocaciones helicoidales, el cual se ve favorecido a su vez en aleaciones con alta energía de falla de apilamiento, γ , (SFE, por su abreviatura en inglés), tal es el caso del Al ($\gamma=200\text{mJ/m}^2$). Contrariamente materiales con baja SFE como el Cu (FCC), ($\gamma=73\text{mJ/m}^2$), presentan una región extendida de la etapa II lo que conduce a un mayor endurecimiento por deformación al verse demorado el inicio de la recuperación dinámica.

Una característica importante de las distintas etapas es que la etapa II no posee dependencia directa con la T , depende débilmente a través de $G(T)$

(según bibliografía la variación de G entre 4K y 298K para el Al(puro) es de ~3GPa, $G(4K) \approx 29GPa$, aproximadamente un 10%)[157]). Mientras que la etapa III es termalmente activada, depende de la T y de la velocidad de deformación. Para una exposición más amplia acerca de la deformación plástica de metales puede remitirse a [49], [158], [159] y en particular a [156] para metales FCC.

Para el caso de los ensayos de tracción, a partir de los que se analizará el EPD, debe considerarse que durante el ensayo, el material se va deformando uniformemente hasta que la sección sometida a esfuerzos deja de ser constante en la longitud de medida de la muestra. Entonces, las curvas presentan valores que difieren del estado real de tensiones en la probeta. Es por ello que se utiliza un criterio de inestabilidad plástica, denominado "Construcción de Considere" (desarrollado por Armand Considere, francés, 1841-1914), que nos permite definir hasta que valor de ϵ o σ las curvas son representativas del ensayo de tracción uniaxial y por tanto, vale la pena estudiarlas. La condición de inestabilidad se define como el estado en el que el diferencial de fuerza posee valor nulo [48], [160].

$$F = \sigma A$$

$$dF = 0 \quad \text{Máxima capacidad de carga}$$

$$dF = A d\sigma + \sigma dA = 0$$

Considerando la conservación de volumen $L \cdot A = cte$, y siendo:

$$d\epsilon = \frac{dL}{L} = -\frac{dA}{A}$$

De la condición de inestabilidad,

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{dA}{A}$$

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \sigma \quad \text{ec. 5.1}$$

La ecuación 5.1 refleja que se alcanza la carga máxima cuando la velocidad de endurecimiento por deformación es numéricamente igual a la tensión sobre el material. Este criterio se presenta gráficamente en la Figura

5.12 mediante curvas propias del material bajo estudio, en estado solubilizado, ensayo de tracción, DT_M .

La deformación localizada o estricción tendría inicio cuando el incremento en la tensión debido a la reducción del área transversal de la probeta supere el incremento de la resistencia del material debido al endurecimiento por deformación. En relación a este aspecto, como se mostró anteriormente (ver Figuras 5.1b y 5.2a), las probetas ensayadas presentan muy poca estricción y las curvas σ - ϵ obtenidas muestran que la rotura se produce aproximadamente a la σ_{max} . Al parecer la inestabilidad plástica es muy localizada y conduce rápidamente a la rotura de la muestra.

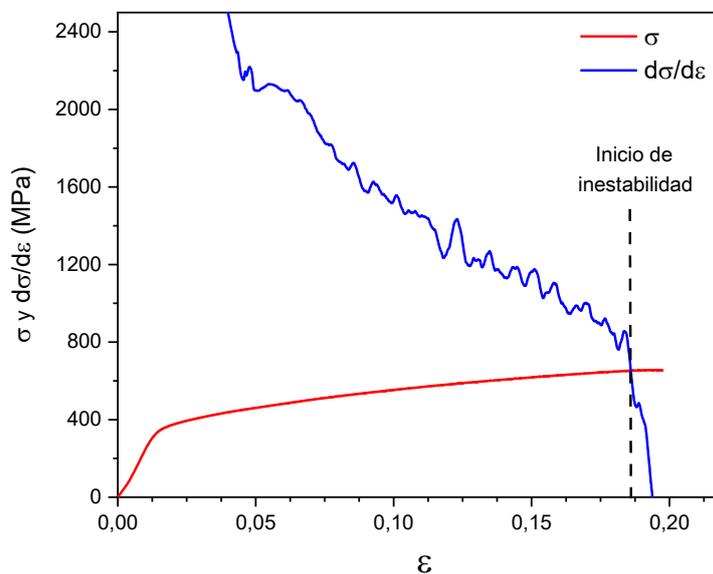


Figura 5.12 Curvas σ y $d\sigma/d\epsilon$ vs ϵ para un ensayo de tracción (10^4 min de EN). Criterio de Considère.

Se considera el inicio de la región plástica de la curva en el estado (ϵ_0, σ_0) . Para el tratamiento de dicha región las curvas se exhiben como $\sigma - \sigma_0$ vs $\epsilon - \epsilon_0$. Las mismas fueron suavizadas considerando el valor promedio de alrededor de 30 puntos para luego realizar la diferenciación obteniendo los valores de $d\sigma/d\epsilon$. Una vez obtenida la derivada se analiza la inestabilidad plástica y se representa $d\sigma/d\epsilon$ vs $(\sigma - \sigma_0)$ en el rango de interés.

Habiendo realizado las consideraciones anteriores e introducidos los conceptos necesarios acerca del endurecimiento por deformación y el rol de las

dislocaciones, analizaremos el comportamiento plástico del material durante el EN. Para ello estableceremos ciertos parámetros operacionales que nos permitirán estudiar el endurecimiento por deformación del material. Los mismos se indican en la Figura 5.13 donde se muestra una curva genérica $d\sigma/d\varepsilon$ vs $(\sigma - \sigma_0)$. Este tipo de curvas se obtienen de diferenciar las curvas σ - ε reales y representan la tasa de endurecimiento por deformación $d\sigma/d\varepsilon = \theta$ durante todo el ensayo.

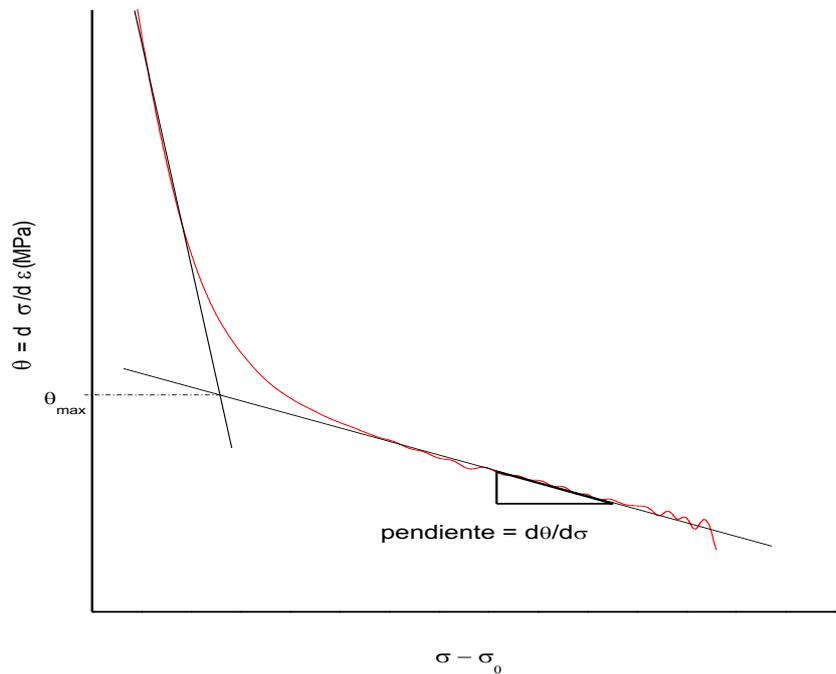


Figura 5.13 Curva típica θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ indicando el parámetro θ_{max} y la pendiente $d\theta/d\sigma$

Las determinaciones indicadas en la Figura 5.13 están asociadas a dos parámetros operacionales de interés. Los "parámetros operacionales" son parámetros que se definen a partir de los datos que están siendo analizados. Uno es la tasa inicial de endurecimiento por deformación θ_{max} , definido como el máximo $d\sigma/d\varepsilon$ dentro del régimen plástico, evaluado en la transición entre regímenes elastoplástico y plástico y el segundo parámetro operacional $-d\theta/d\sigma$, asociado a la pendiente de la región lineal de la curva.

Estos parámetros operacionales se encuentran relacionados con el endurecimiento por deformación del material, estando asociados θ_{\max} a la tasa de acumulación de dislocaciones y $-d\theta/d\sigma$ a la velocidad de recuperación dinámica [161]–[163]. Para mayor claridad, en la siguiente figura se presentan curvas esquemáticas que permiten relacionar cualitativamente el comportamiento de θ durante las etapas del EPD antes presentadas con el comportamiento habitual en materiales policristalinos.

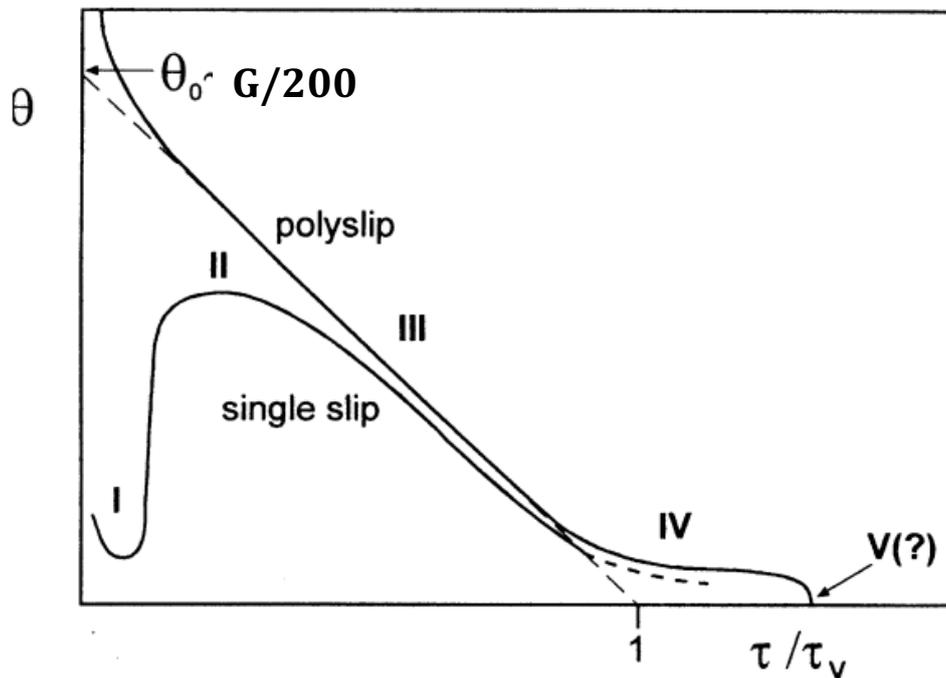


Figura 5.14 Curvas esquemáticas de la tasa de endurecimiento por deformación versus la tensión de corte normalizada. [156]

En el esquema de la Figura 5.14 puede observarse la evolución de θ con el aumento de la tensión aplicada, para el caso de un monocristal deformando en un sistema de deslizamiento simple (single slip), vemos que pueden diferenciarse claramente las etapas del EPD, etapa I con un valor pequeño de θ , etapa II con $\theta \sim cte$ y etapa III donde sucede simultáneamente la recuperación dinámica por lo que el valor de θ decrece.

Comparativamente vemos una curva esquemática correspondiente a un material policristalino en el que la deformación se sucede con múltiples sistemas de deslizamiento actuantes (polyslip). Esta última es similar a la curva típica de la Figura 5.13, claramente la etapa I no se presenta y tampoco se

distingue la etapa II ($\theta \sim \text{cte}$), aunque el valor indicado, θ_0 , se relaciona con esta última.

Seguidamente se presenta la etapa III, la cual se muestra bien definida en ambas curvas del esquema, aunque más extendida en el material policristalino. Las etapas IV y V no se presentan en ensayos de tracción uniaxial en los que la inestabilidad plástica ocurre previo a estas etapas, hacia el final de la etapa III, por lo que no se consideran en este trabajo.

Refiriendo los parámetros operacionales antes definidos a las etapas del EPD, θ_{\max} puede vincularse al final de la etapa II, de modo similar a θ_0 en la Figura 5.14, aunque su determinación es diferente (ver Figura 5.13) lo que la independiza en cierta forma de la extensión de la región de transición elastoplástica y de la determinación de σ_0 .

En el material bajo estudio la etapa III ocurre con facilidad dado que el aluminio presenta una elevada energía de falla de apilamiento lo que facilita la recuperación dinámica. La etapa II es reducida y prácticamente (como se verá en las curvas θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ obtenidas) el material evidencia recuperación dinámica luego de la transición elastoplástica. Nuevamente, θ_{\max} es un parámetro operacional que indica el máximo valor de θ luego de la transición elastoplástica pero no puede atribuírsele directamente al valor de la etapa II (θ_{II}). Finalmente la etapa III puede caracterizarse por el continuo decrecimiento de θ , en esta etapa puede distinguirse una zona lineal en donde se determina el parámetro operacional $-d\theta/d\sigma$ directamente asociado a la recuperación dinámica.

En el presente trabajo los ensayos se realizaron en todos los casos a T_{amb} y con $\dot{\epsilon} \sim \text{cte}$. y prácticamente de igual valor en todos los casos ($\sim 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), por lo que los valores determinados de $-d\theta/d\sigma$ podrán compararse despreciando efectos de T y $\dot{\epsilon}$ sobre el comportamiento observado.

A continuación se presenta la región plástica de las curvas σ vs ϵ para algunos t_{EN} junto a las respectivas gráficas θ vs $(\sigma - \sigma_0)$.

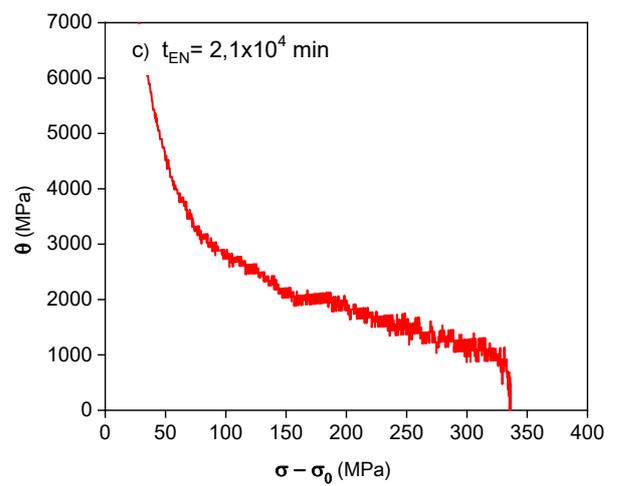
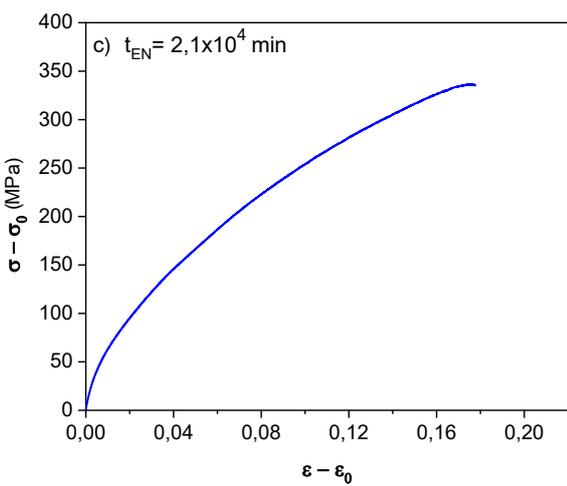
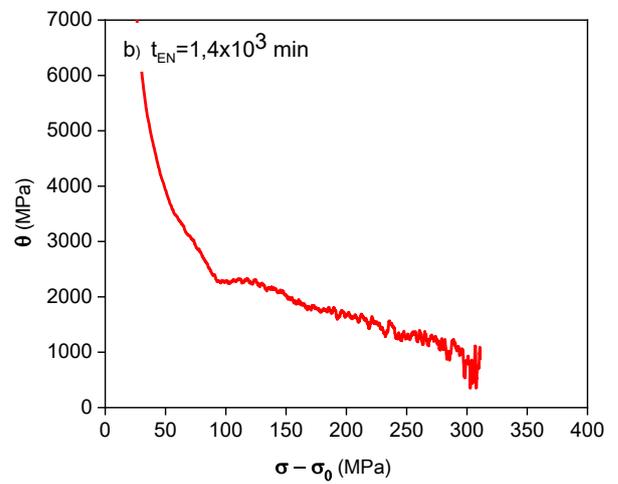
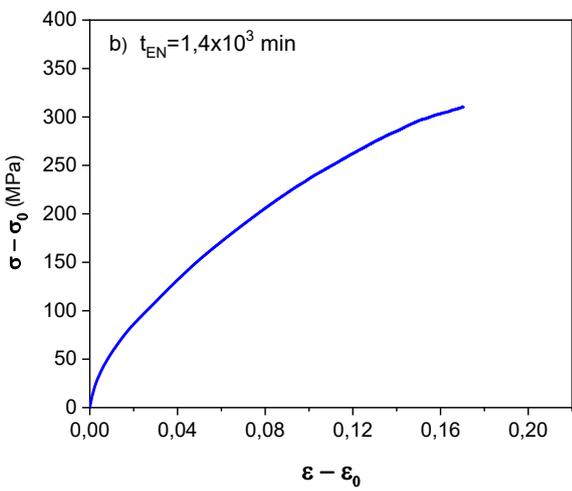
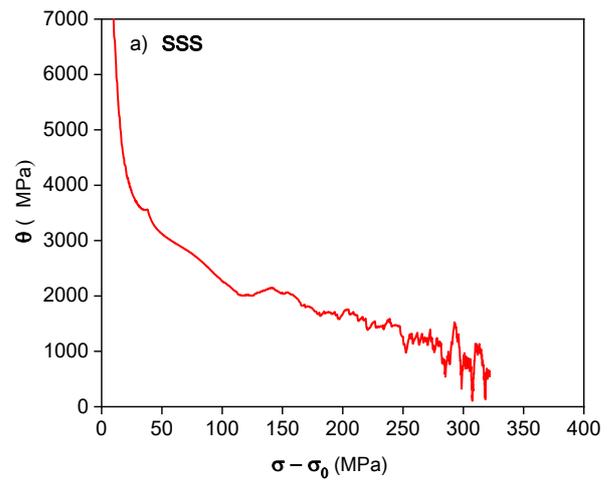
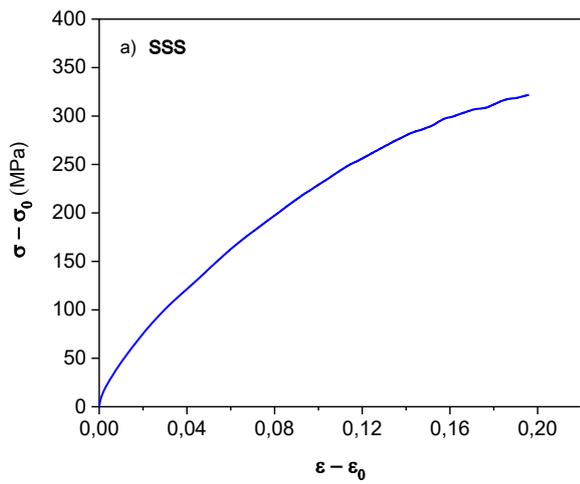


Figura 5.15 Curvas tensión deformación y $d\sigma/d\varepsilon$ vs $(\sigma - \sigma_0)$ para 3 estados de envejecimiento natural, a) SSS, b) $1,4 \times 10^3$ min y c) $2,1 \times 10^4$ min.

Sobre curvas como las exhibidas en la Figura 5.15 se determinaron los parámetros operacionales θ_{\max} y $-d\theta/d\sigma$ para cada estado de EN, los resultados se presentan en la figura a continuación.

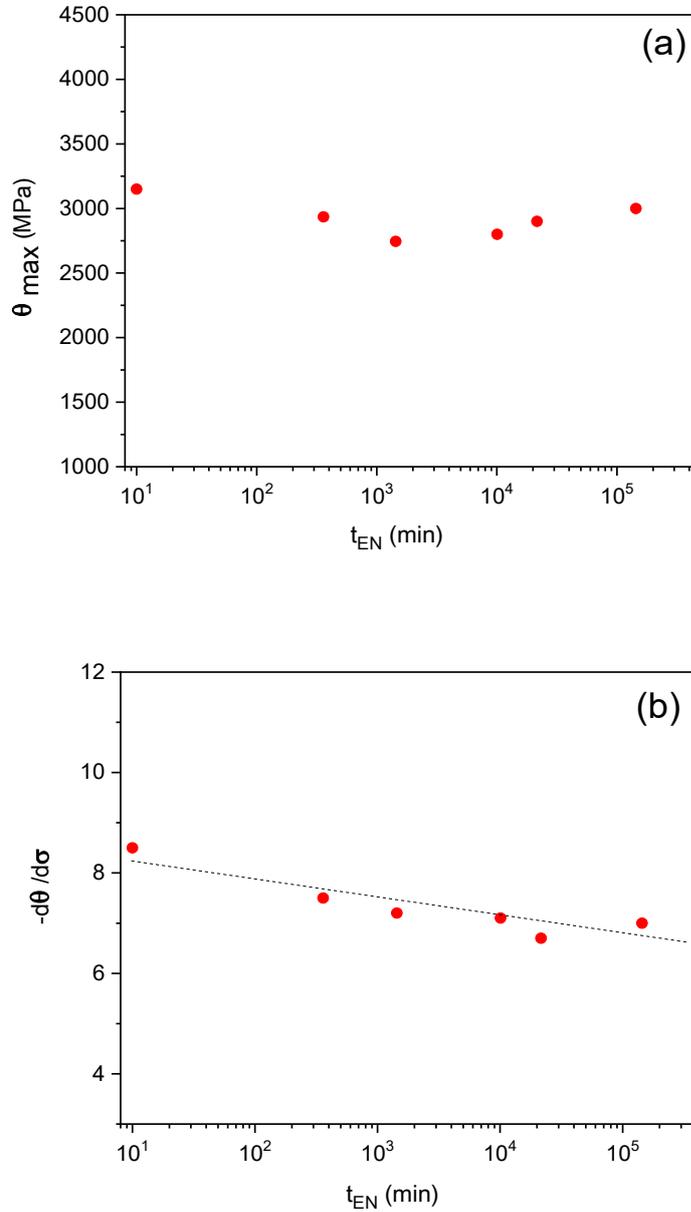


Figura 5.16 Evolución de los parámetros operacionales durante el EN. (a) θ_{\max}
(b) $-d\theta/d\sigma$ (la línea punteada indica la tendencia)

Puede apreciarse que el comportamiento plástico del material no es afectado significativamente por el envejecimiento natural, tanto θ_{\max} como $-d\theta/d\sigma$ se presentan sin grandes variaciones durante el t_{EN} estudiado. En particular $-d\theta/d\sigma$ parece indicar una leve tendencia decreciente con el t_{EN} .

Téngase en cuenta que los parámetros operacionales estudiados brindan información acerca del desempeño del material una vez que este es sometido a deformaciones permanentes. Según el criterio de inestabilidad plástica presentado se desprende que cuanto mayor sea el parámetro θ_{max} y menor sea $-d\theta/d\sigma$ el material ampliará su campo plástico retardándose la inestabilidad y la consecuente rotura. Por lo que, la información obtenida puede resultar relevante para el procesamiento y/o utilización del material [97].

En tal sentido, los resultados antes presentados pueden considerarse un aporte significativo al estudio del comportamiento plástico del material a T_{amb} , un área donde la información es escasa tal como lo señala Guo y col. [164].

Es oportuno contextualizar que los estudios en torno al EN toman protagonismo ya que se avizora gran potencialidad de las propiedades del material bajo este TT para el diseño de tecnologías de conformado en frío [165]. Asimismo, la investigación fundamental acerca de las transformaciones de fase durante el envejecimiento natural continúa [166].

Los resultados de esta sección se compararán luego (Capítulo 6) con el comportamiento del material frente a otros TT de envejecimiento (EA).

5.3.3 μ HV, Termoendurecimiento durante EN

A continuación, se presentan los resultados de las mediciones de microdureza Vickers (μ HV), realizadas para distintos tiempos durante el tratamiento de EN. Estos permitieron obtener la curva de termoendurecimiento para este tratamiento térmico. La misma puede verse en la Figura 5.17

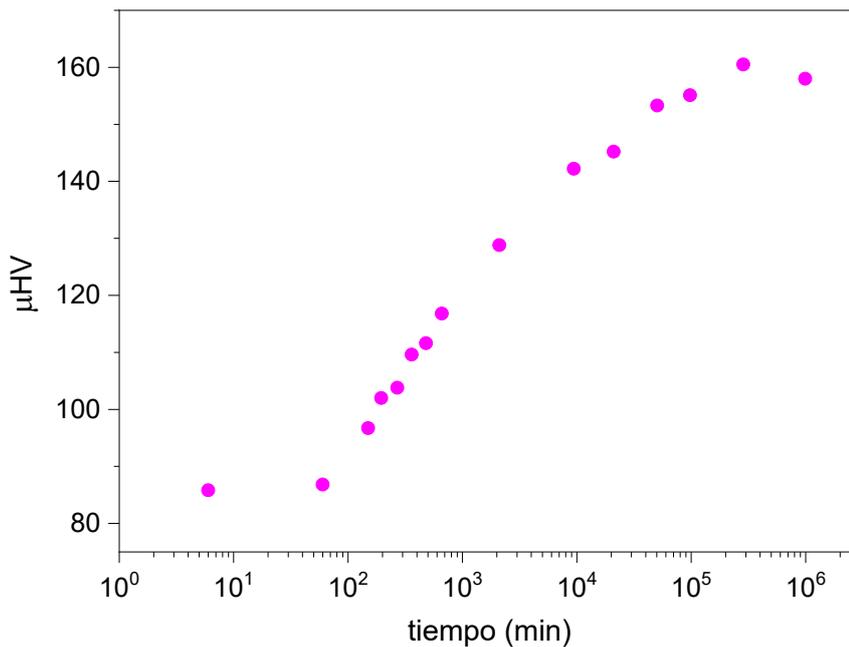


Figura 5.17 Microdureza Vickers vs tiempo de EN.

Puede distinguirse un periodo inicial de latencia (~60 min) durante el cual μHV se mantiene constante con la dureza propia del estado SSS ~86 μHV , luego un comportamiento creciente hasta los $\sim 3 \times 10^5$ min donde se encuentra el máximo endurecimiento a temperatura ambiente ~160 μHV , a partir del cual la dureza permanece aproximadamente constante hasta el t_{EN} máximo estudiado. Relevar el envejecimiento completo requirió de $t_{\text{EN}} = 10^6$ min, estado de precipitación en el cual se considera que el material no continuará endureciendo apreciablemente para tiempos más prolongados.

Por otra parte, en busca de analizar la relación entre dureza (μHV) y tensión de fluencia (σ_0), se compararon los valores μHV determinados para distintos t_{EN} con σ_0 obtenida en ensayos de compresión en la dirección transversal mayor. Para tal fin, la dureza se presenta como μHV^* , es decir que los valores están expresados en MPa (ver capítulo 2).

La relación entre μHV^* y σ_0 es de gran importancia para poder correlacionar las propiedades del material entre los diferentes ensayos. Esta relación es estudiada dada la importancia que reviste para el estudio de

materiales, un tratamiento detallado del tema pueden verse en trabajos de M. Tiryakioğlu y Col. [167], [168].

En la Figura 5.18 se presenta σ_0 vs μHV^* , cada punto de la gráfica corresponde a un mismo estado de EN comprendido en el intervalo de t_{EN} (5; 2×10^5) min.

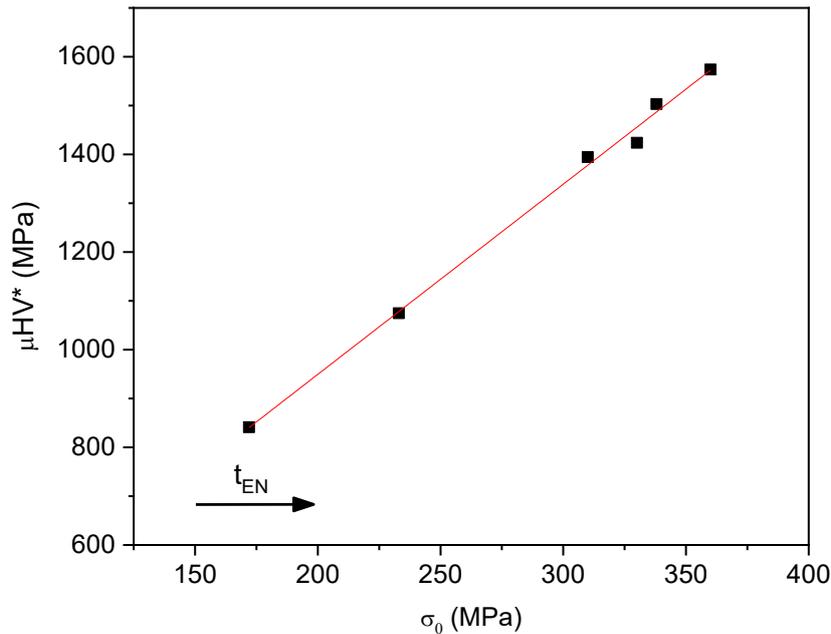


Figura 5.18 Tensión de fluencia σ_0 versus μHV^* .

De la regresión lineal representada en la figura, con coeficiente de correlación $R=0,997$, se obtuvo la siguiente relación:

$$\mu HV^*(MPa) = (3,8 \pm 0,1)\sigma_0 + (170 \pm 36)MPa \quad ec. 5.2$$

De ella se desprende que la evolución de σ_0 durante el EN puede estudiarse también mediante microdureza, ya que su evolución guarda una relación razonablemente lineal con los valores σ_0 de los ensayos de compresión.

Nótese que las determinaciones de microdureza realizadas (Figura 5.17), se extienden a t_{EN} un orden de magnitud mayor que los estudiados por tracción y compresión, permitiendo completar el análisis del envejecimiento.

La tensión de fluencia máxima que puede ser alcanzada con el tratamiento de EN se puede estimar con la relación obtenida. Dado que μHV con $t_{EN}=1 \times 10^6$ min permanece aproximadamente igual a μHV para $t_{EN} \sim 2 \times 10^5$ min, podemos asociar que de igual modo se comportará σ_0 para tales valores de t_{EN} . Entonces la σ_0 máxima será la correspondiente a $t_{EN} \sim 2 \times 10^5$ min, $\sigma_{0(máx)} \approx 360$ MPa.

5.4 Envejecimiento artificial (EA)

Para el análisis de las propiedades mecánicas del material cuando este es envejecido artificialmente, se realizaron ensayos de tracción en la dirección transversal mayor, DT_M , para dos temperaturas de envejecimiento isotérmico, 80°C y 120°C , coincidentes con las T_{EA} empleadas en el estudio de las transformaciones de fase (ver capítulo 4). Para ambos envejecimientos, $EA_{80^\circ\text{C}}$ y $EA_{120^\circ\text{C}}$, se estudió la evolución de las propiedades mecánicas con el t_{EA} partiendo de la SSS hasta alcanzado un estado avanzado de envejecimiento. Los valores críticos de las curvas σ - ϵ y el endurecimiento por deformación se analizaron de igual manera que para el EN (sección 5.2). Valga recordar que las curvas σ - ϵ que se presentan a continuación corresponden, en todos los casos, a curvas de tensión-deformación reales.

Además, se obtuvieron curvas de endurecimiento (μHV vs t_{EA}) para distintos tratamientos de envejecimiento isotérmico. Las mismas involucraron temperaturas, $60^\circ\text{C} \leq T_{EA} \leq 200^\circ\text{C}$, incluyendo 80°C y 120°C . Estas curvas permitieron por un lado observar el efecto de la T_{EA} y el t_{EA} sobre el endurecimiento del material y por otro contrastar los resultados de μHV con la evolución de σ_0 determinada de las curvas σ - ϵ de los ensayos de tracción, esto último para $EA_{80^\circ\text{C}}$ y $EA_{120^\circ\text{C}}$.

5.4.1 Envejecimiento artificial a 80°C

Dado que no se encuentra en la bibliografía información detallada acerca de las propiedades mecánicas de aleaciones 7xxx con $EA_{80^\circ\text{C}}$, es que se decidió estudiar la evolución de la respuesta mecánica durante este TT, en el que como se verá más adelante se alcanzan valores de dureza máximos similares a los del material con envejecimiento a 120°C , ($T6 \sim 200\mu\text{HV}$).

Valga aquí recordar que durante este TT, la evolución microestructural del material está dada por la descomposición de la SSS a 80°C , que como se concluyó en el capítulo 4 involucra: $SSS \rightarrow \text{pares y complejos } S - V \text{ y } \text{GPII}$. Los precipitados formados corresponderían a ZGP, con una fracción mayoritaria de zonas GPII. Estas evolucionan por un proceso de nucleación y crecimiento fuertemente ligado a la presencia de vacancias. A la vez, durante etapas

tempranas de éste TT, al menos hasta los 100 min de EA, pares y complejos S-V evolucionan concurrentemente con la formación de las zonas (ver capítulo 4).

En este contexto, nuestros resultados contribuyen a profundizar el conocimiento en torno al efecto de la evolución de la microestructuras de precipitados (principalmente zonas GPII) en las propiedades mecánicas de aluminio AW 7075.

A continuación se presenta un análisis de las propiedades mecánicas del material sometido al tratamiento de solubilizado y posterior envejecimiento isotérmico a 80°C durante diferentes t_{EA} .

En la Figura 5.19 se presentan las curvas σ - ϵ de los ensayos de tracción realizados en la dirección transversal mayor para el estado SSS y con distintos t_{EA} .

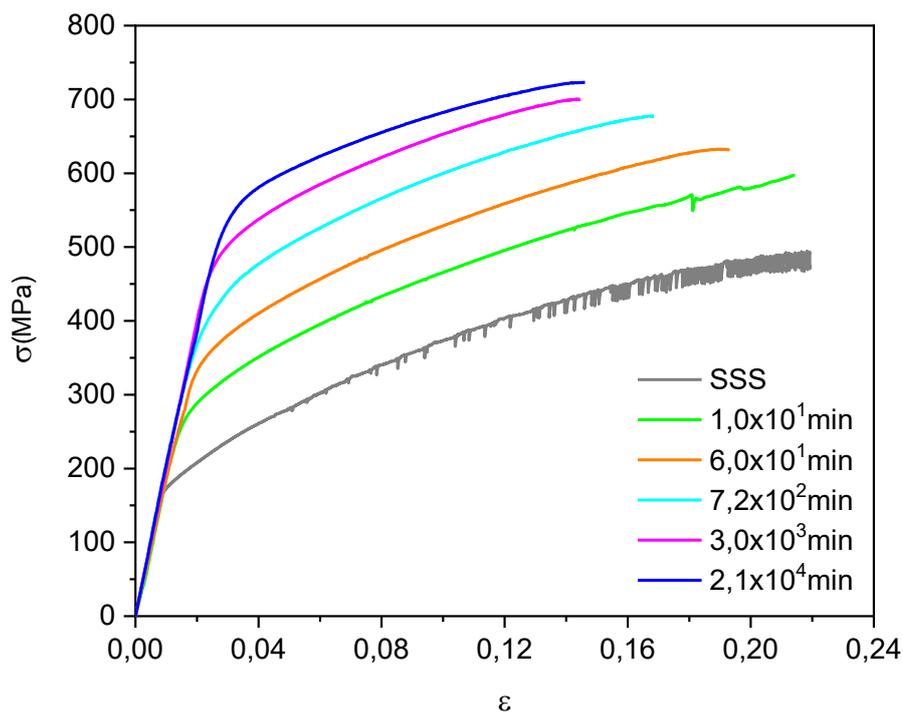


Figura 5.19 σ versus ϵ para el estado de SSS y con distintos t_{EA} a 80°C

En un primer análisis visual de las curvas se aprecia una respuesta creciente de las tensiones características frente al envejecimiento, y a la vez una reducción del alargamiento máximo registrado. La región plástica correspondiente al estado de envejecimiento más avanzado $t_{EA}=2,1 \times 10^4$ min,

muestra un comportamiento ligeramente disímil a los t_{EA} previos, el endurecimiento se revela disminuido en comparación con los estados de envejecimiento anteriores. Esto puede apreciarse en el acercamiento de la región plástica de las curvas correspondientes a $t_{EA}=2,1 \times 10^4$ min y $t_{EA}=3 \times 10^3$ min al aumentar ϵ , situación que sugiere una velocidad de recuperación dinámica mayor para el tratamiento más prolongado a 80°C . Este último aspecto se abordará en el análisis del endurecimiento por deformación del material mediante los parámetros operacionales, θ_{max} y $-d\theta/d\sigma$.

A continuación se presentan las tensiones características y la deformación plástica a la σ_{max} determinadas a partir de las curvas $\sigma-\epsilon$, Figura 5.20 y Figura 5.21 respectivamente.

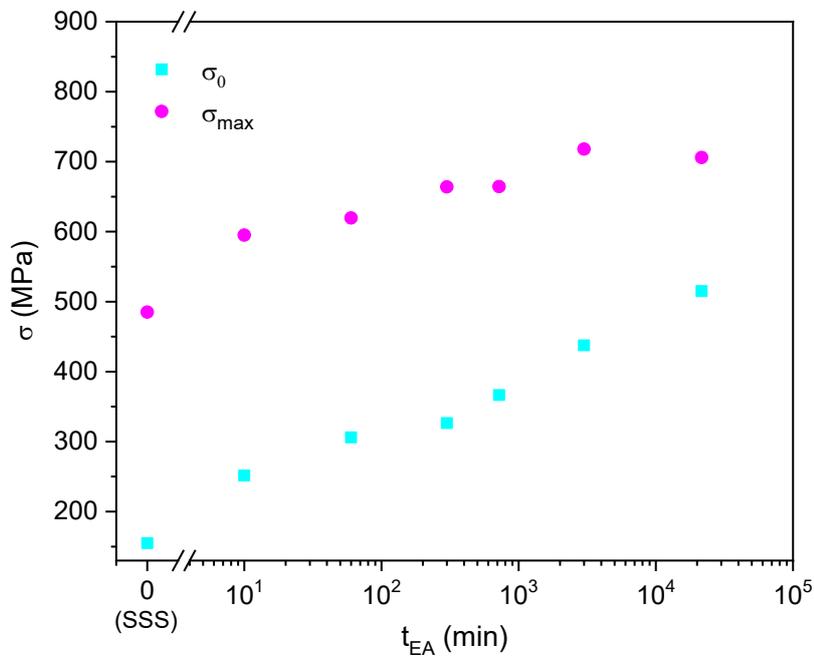


Figura 5.20 Tensiones características vs t_{EA} a 80°C

Las tensiones σ_0 y σ_{max} muestran un comportamiento creciente durante todo el periodo de tiempo estudiado, $0 \leq t_{EA} \leq 2,16 \times 10^4$ [min], σ_0 sufre un incremento que triplica al valor inicial para el estado SSS mientras que σ_{max} aumenta ~ 230 MPa, es decir un 46%, σ_0 crece en todo el intervalo de envejecido, mientras que σ_{max} parece tender a un amesetamiento.

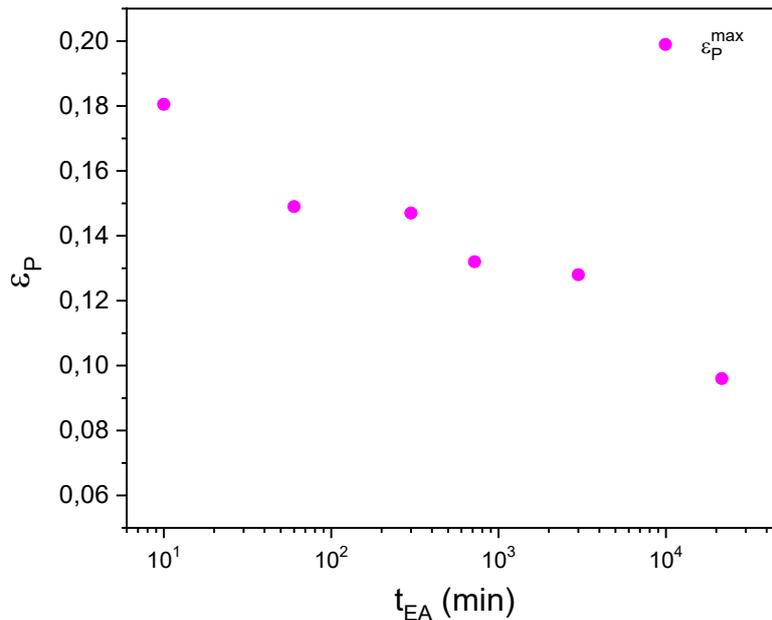


Figura 5. 21 ϵ_p^{max} vs t_{EA} a 80°C

De la evolución de ϵ_p^{max} se aprecia que el campo plástico se va reduciendo en tanto progresa el envejecimiento (Figura 5.21). Esto ocurre acompañado por una marcada reducción en el incremento de la tensión luego del inicio de la fluencia del material, ($\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_0$), aspecto que puede observarse en la Figura 5.20 donde se presentan las tensiones características revelando la diferencia entre σ_0 y σ_{max} para los diferentes t_{EA} . Para ahondar en el estudio de tal comportamiento, seguidamente se analiza la región plástica de las curvas.

5.3.1.1 Endurecimiento por deformación (EA 80°C)

Para estudiar el endurecimiento por deformación del material con EA 80°C, se analizaron las curvas θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ para los distintos t_{EA} ensayados. A continuación se presentan las mismas para algunos de los t_{EA} junto a la región plástica de las curvas σ - ϵ correspondientes.

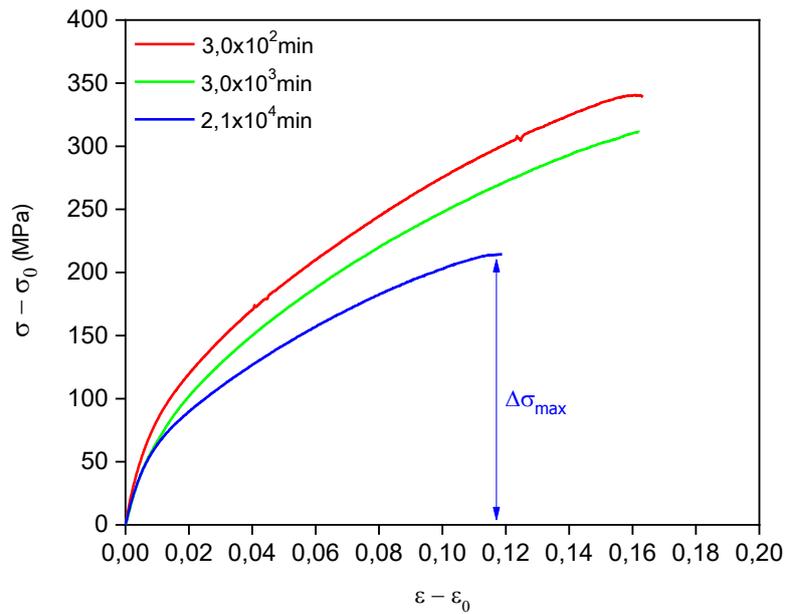


Figura 5.22 Región plástica, $(\sigma - \sigma_0)$ vs $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ para distintos t_{EA} a 80°C

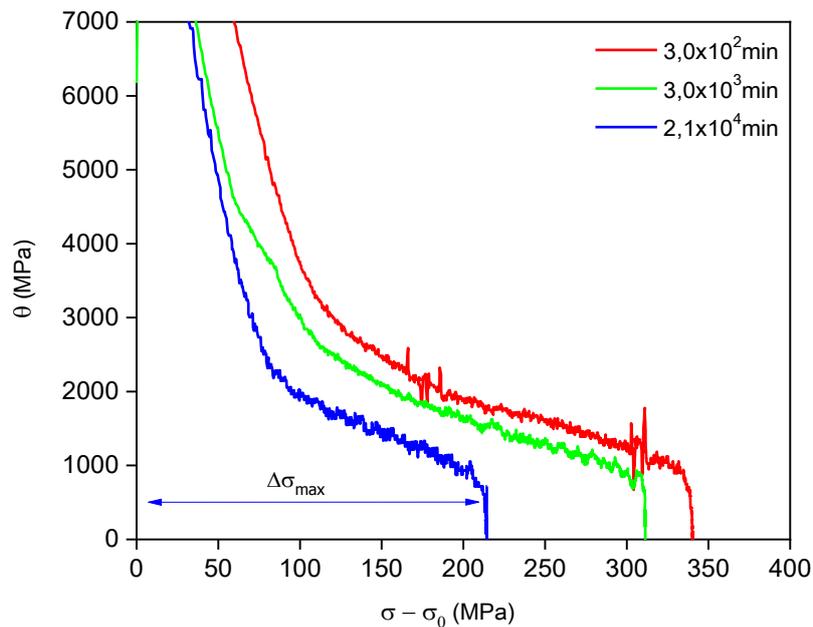


Figura 5.23 θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ para distintos t_{EA} a 80°C

En la Figura 5.22 se observa una disminución de la deformación plástica máxima con el avance del EA 80°C . Además, como puede verse en las Figuras 5.22 y 5.23, el endurecimiento por deformación total ($\Delta\sigma_{\max} = \sigma_{\max} - \sigma_0$) también se presenta reducido para las muestras con mayor envejecimiento, el valor

último o máximo en $(\sigma - \sigma_0)$ corresponde a $\sim 340\text{MPa}$ para $t_{EA} \sim 3 \times 10^2 \text{min}$ y a $\sim 210\text{MPa}$ para $t_{EA} \sim 2 \times 10^4 \text{min}$, es decir que involucra una reducción de $\sim 38\%$ entre tales estados de EA.

A su vez, puede distinguirse que al aumentar el t_{EA} , θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ presenta valores inferiores durante todo el ensayo (Figura 5.23), la disminución de la capacidad de endurecimiento por deformación con el avance del envejecimiento implica una reducción de la deformación (se alcanza antes la inestabilidad plástica) conjugada con un cambio en la evolución de θ vs σ para los diferentes estados de envejecimiento.

Los parámetros operacionales θ_{\max} y $-d\theta/d\sigma$ determinados en las curvas θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ para los t_{EA} estudiados se presentan en la Figura 5.24.

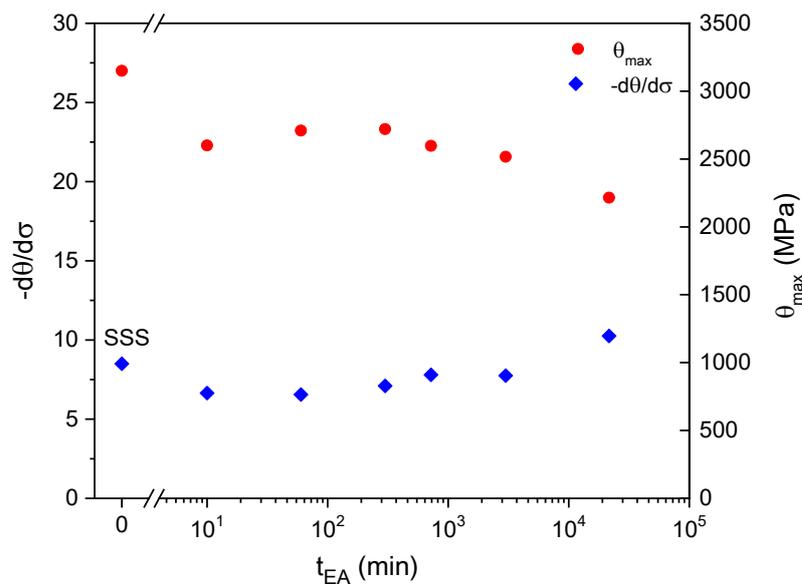


Figura 5.24 Evolución de los parámetros θ_{\max} y $-d\theta/d\sigma$ durante EA 80°C

Los valores obtenidos permiten observar una tendencia ligeramente creciente de la recuperación dinámica del material ($-d\theta/d\sigma$) a partir de $t_{EA}=10\text{min}$ a la vez que la tasa inicial de endurecimiento por deformación θ_{\max} decrece con el t_{EA} . Las variaciones de los parámetros operacionales claramente concuerdan con las observaciones previamente realizadas sobre las curvas de las Figuras 5.22 y 5.23. El material experimenta un menor endurecimiento por deformación y alcanza antes la inestabilidad plástica al prolongar el envejecimiento a 80°C. Esto recordando que cuanto mayor sea

θ_{\max} y menor sea $-d\theta/d\sigma$ el material incrementa su endurecimiento por deformación y viceversa.

Además es de notar que la región de transición elastoplástica es diferente entre las distintas curvas, lo cual se refleja en la tensión $(\sigma-\sigma_0)=\Delta\sigma$ correspondiente a $\theta=\theta_{\max}$ para distintos t_{EA} . Las diferencias en tal región puede que también contribuyan a la diferencia encontrada en el endurecimiento por deformación total ($\Delta\sigma_{\max}=\sigma_{\max}-\sigma_0$) entre los distintos estados de envejecimiento (ver Figura 5.23). Este aspecto debe de tenerse en cuenta asimismo para el EN y EA120°C.

5.3.1.2 μ HV - Termoendurecimiento durante EA 80°C

El termoenvejecimiento se relevó con determinaciones de μ HV hasta t_{EA} de $1,2 \times 10^5$ min. La curva obtenida se presenta a continuación.

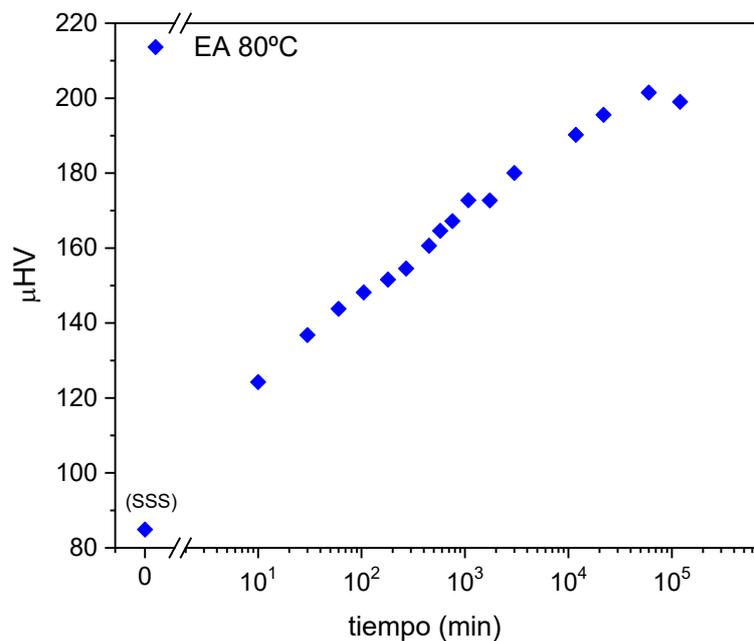


Figura 5.25 Microdureza Vickers versus t_{EA} a 80°C

En la Figura 5.25 puede verse que aún para las mediciones con tiempos más prolongados el material no presenta ablandamiento. Parece haber un valor de saturación insinuado para $t_{EA} \sim 10^5$ min, el cual podría tratarse justamente de un valor de saturación o bien de un inicio de ablandamiento, lo único asegurable es que el crecimiento de la dureza ha finalizado.

A su vez se desprende, comparando con la Fig. 5.20, que los valores de tensiones σ_0 y σ_{\max} máximos obtenidos para $t_{EA}=2.1 \times 10^4$ min no alcanzan el máximo termoendurecimiento posible bajo este tratamiento, requiriendo aún 4×10^4 min para llegar al máximo.

Los tiempos relevados muestran un fuerte endurecimiento de la aleación para el EA 80°C siendo los tiempos de tratamiento involucrados bastante inviabilizados, en cuanto a su aplicabilidad para su uso tecnológico, (~35 días).

5.4.2 Envejecimiento artificial a 120°C

A continuación se analiza la respuesta mecánica del material sometido a tratamientos isotérmicos de envejecimiento a una temperatura de 120°C (EA120°C) durante distintos t_{EA} .

Nuevamente aquí, no debe perderse de vista que la variación de las propiedades mecánicas durante el envejecimiento del material está vinculada con la evolución de la población de partículas (nanoscópicas) de segunda fase, originadas por la descomposición de la SSS, la cual implica para EA120°C la secuencia de precipitación: $SSS \rightarrow \text{pares y complejos } S - V \text{ y zonas } GP_{II} \rightarrow \eta'$. Según los resultados presentados previamente (Capítulo 4), la fase η' se forma rápidamente a 120°C y es la fase mayoritaria en que se presentan las partículas precipitadas durante este TT. Es oportuno remarcar que esta temperatura de envejecimiento es la habitualmente empleada en la industria para alcanzar el termoendurecimiento máximo, estado T6 (ver sección 3.2.2) [27].

Los ensayos de tracción, al igual que para el EN y EA80°C, se realizaron en muestras orientadas en la dirección transversal mayor, las mismas fueron envejecidas durante distintos t_{EA} entre la SSS ($t_{EA}=0$ min) y 3×10^3 min y posteriormente ensayadas.

A continuación se presentan algunas de las curvas obtenidas. Sobre el conjunto de experiencias realizadas se determinaron los valores críticos de las curvas σ - ϵ y se estudió el desempeño del material en el régimen plástico.

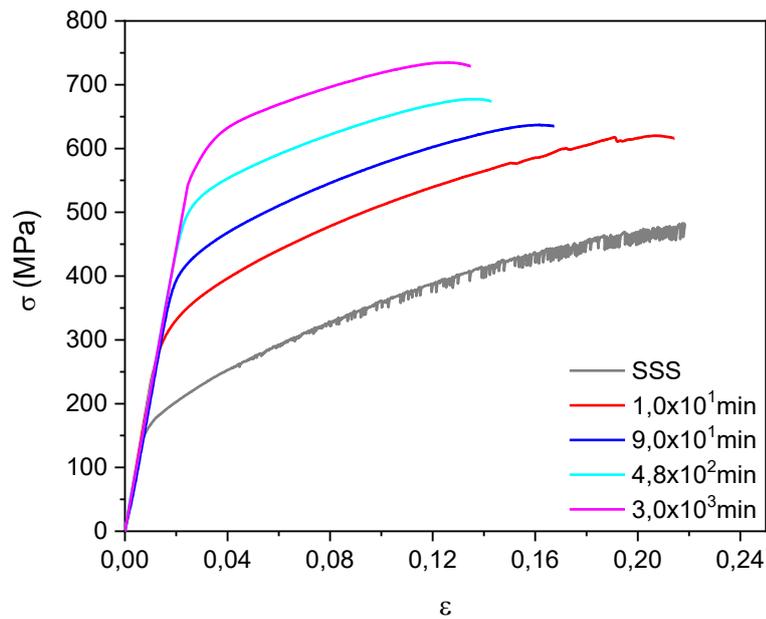


Figura 5.26 σ versus ϵ para distintos t_{EA} a $120^{\circ}C$.

Las curvas σ - ϵ revelan que el envejecimiento artificial a $120^{\circ}C$ produce una respuesta creciente de la resistencia mecánica, sin presentar sobre envejecimiento para $t_{EA} \leq 3 \times 10^3$ min. Los valores de σ_0 , σ_{max} y ϵ_P^{max} determinados se presentan a continuación en función del t_{EA} .

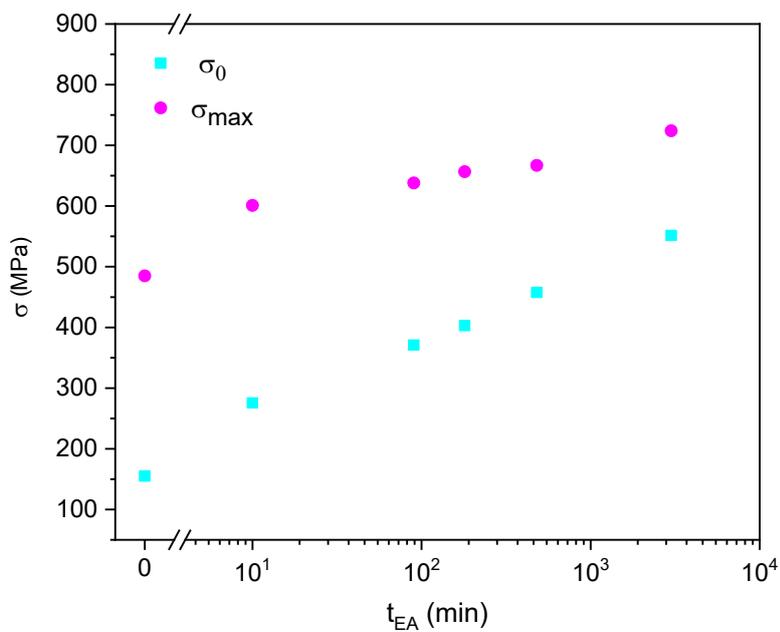


Figura 5.27 Tensiones características vs t_{EA} a $120^{\circ}C$

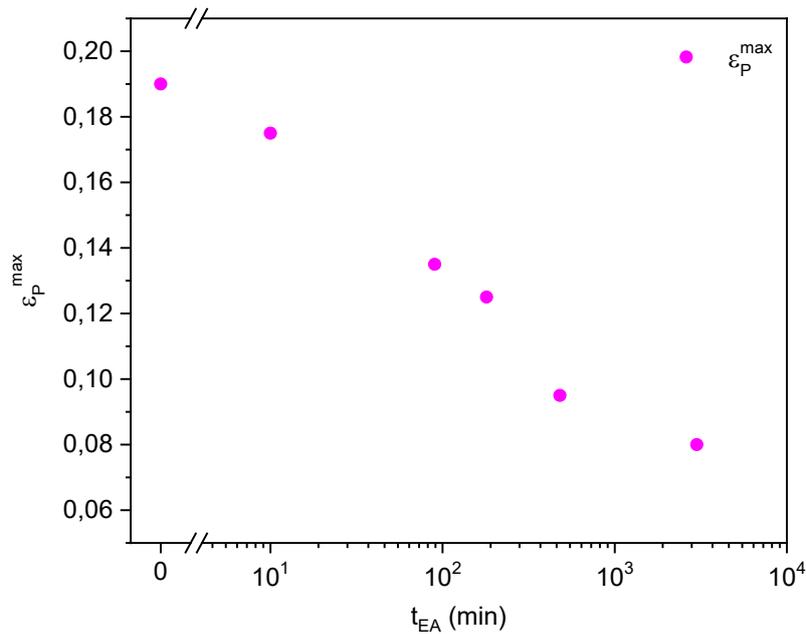


Figura 5.28 ϵ_P^{\max} vs t_{EA} a 120°C

En la Figura 5.27 se distingue la respuesta creciente de la resistencia mecánica con el avance del envejecimiento, simultáneamente el material presenta una notable reducción en la ductilidad (Figura 5.28). La tensión de fluencia alcanza los 550 MPa, valor que representa un aumento de 396 MPa con respecto al estado SSS. La tensión máxima alcanza los 724 MPa involucrando un incremento de 240 MPa. Por su parte, la deformación plástica máxima (Figura 5.28) va disminuyendo con el avance de la precipitación, siendo $\epsilon_P^{\max}=0,19$ para el estado SSS y 0,08 luego de 3×10^3 min de tratamiento; alcanzándose, dentro de los t_{EA} estudiados, una importante reducción de ϵ_P^{\max} , ~ 58%.

5.3.2.1 Endurecimiento por deformación (EA120°C)

Al igual que en los tratamientos térmicos abordados previamente, se analizaron las curvas θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ para todas las condiciones de envejecimiento. A continuación se presentan tres t_{EA} representativos, junto con la región plástica de las curvas σ vs ϵ correspondientes.

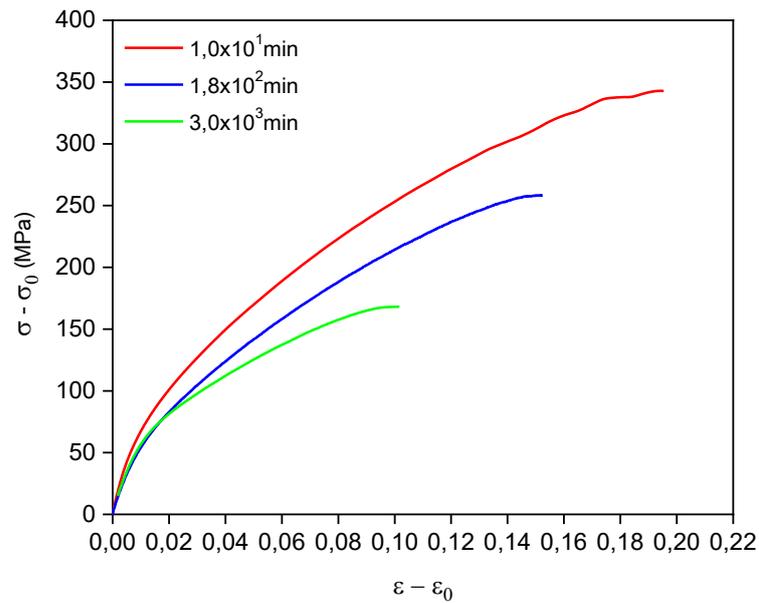


Figura 5.29 Región plástica de las curvas tensión versus deformación

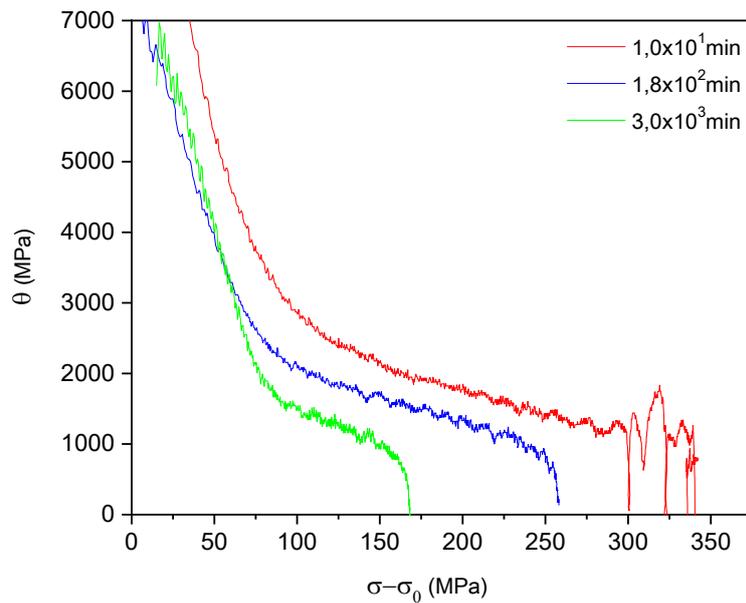


Figura 5.30 θ vs $\sigma - \sigma_0$, para tres estados de envejecimiento a 120°C

En la región plástica de las curvas $\sigma - \varepsilon$ (Figura 5.29) se revela, con el avance del EA, una notoria disminución tanto de la deformación máxima que tolera el material como del endurecimiento por deformación asociado. Este último, representado por $\theta = d\sigma/d\varepsilon$, se muestra dependiente del estado de

envejecimiento, lo cual se distingue fácilmente en la Figura 5.30 donde la evolución de θ durante el ensayo es notablemente distinta para cada t_{EA} .

A continuación, en la Figura 5.31, se presentan los valores de θ_{max} y $-d\theta/d\sigma$ determinados para los distintos t_{EA} estudiados.

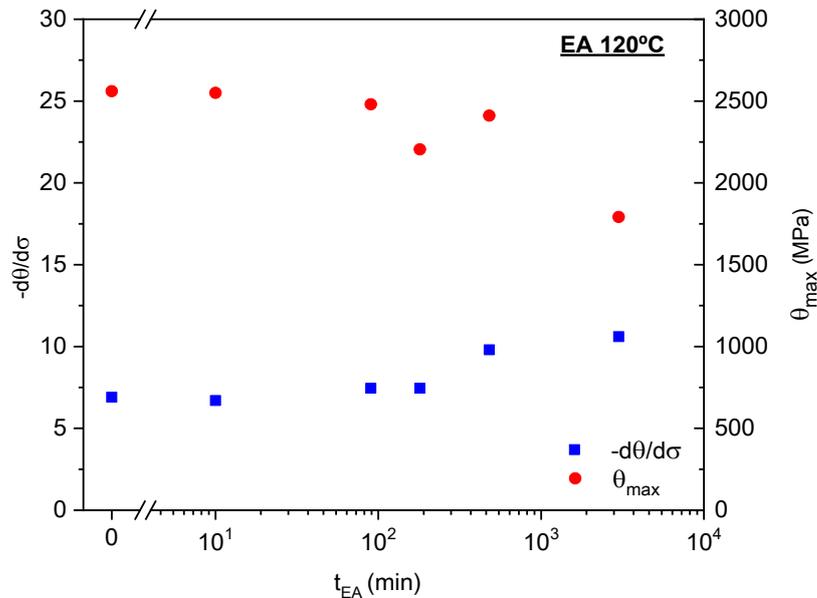


Figura 5.31 Parámetros del endurecimiento por deformación, θ_{max} y $-d\theta/d\sigma$ versus el t_{EA} a 120°C

La tendencia indica una evolución creciente de $-d\theta/d\epsilon$ con el t_{EA} y decreciente para θ_{max} . La inestabilidad plástica ocurre consecuentemente a menores valores de ϵ al incrementar el tiempo de envejecimiento, como se vio en la Figura 5.28. El endurecimiento por deformación se ve reducido con el avance del EA.

5.3.2.2 μ HV durante EA 120°C

La evolución de la dureza durante el EA120°C se estudió mediante determinaciones de μ HV, los tiempos analizados van desde los comienzos del envejecimiento hasta $t_{EA}= 6 \times 10^4$ min, los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5.32.

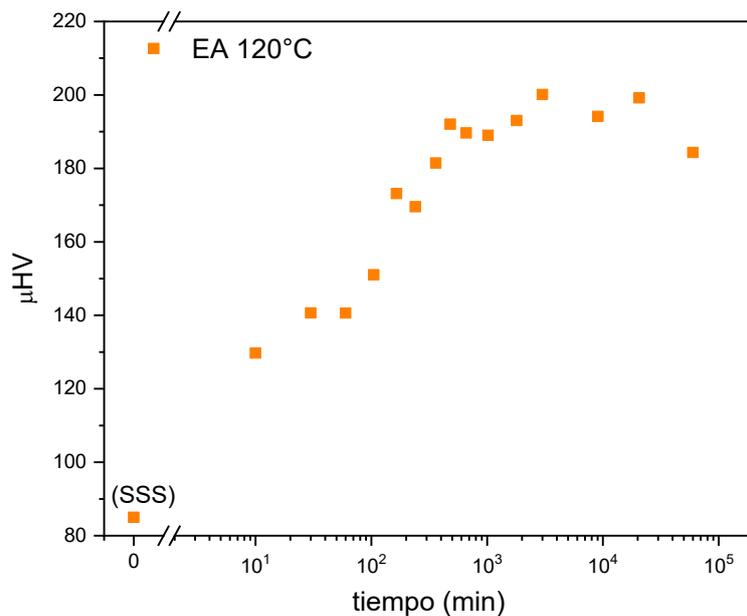


Figura 5.32 μHV versus t_{EA}

La curva de endurecimiento obtenida (μHV vs t) está en acuerdo con los resultados encontrados mediante los ensayos de tracción, ver Figura 5.27, la resistencia del material crece con el t_{EA} hasta $\sim 3 \times 10^3$ min.

En la Figura 5.32 se distingue claramente que el endurecimiento se detiene para $t_{\text{EA}} \sim 3 \times 10^3$ min., a partir de allí no se produce incremento en la dureza e incluso para $t_{\text{EA}} \sim 6 \times 10^4$ min se distingue un marcado ablandamiento del material, suceso que denota que las transformaciones que se suceden a la temperatura y tiempo de tratamiento son capaces de generar el efecto contrario al buscado con el tratamiento, a este estado se lo identifica como sobre envejecimiento. Es muy probable para $t_{\text{EA}} \sim 3 \times 10^3$ min esté operando un cambio de mecanismo de deformación, pasando de corte de partículas a Orowan. Suceso que no tuvo lugar en los envejecimientos EN y EA 80°C (para 80°C parece estar insinuándose) para los tiempos estudiados, aun siendo estos mucho más prolongados que los correspondientes para el EA120°C. Esto es por un lado esperable para endurecimiento asociados a procesos termalmente activados y debe a su vez pensarse sin perder de vista que la precipitación para cada envejecimiento involucra distintas transformaciones de fase (ver Capítulo 4).

5.5 Curvas de endurecimiento para diferentes envejecimientos

Previo a presentar las curvas de endurecimiento para variados tratamientos isotérmicos, retomaremos el análisis sobre la relación entre μHV y σ_0 . Un primer tratamiento de la misma se llevó a cabo al presentar el envejecimiento natural del material en la subsección 5.2.4 (ver Figura 5.18). Aquí nos proponemos analizarla abarcando gran cantidad de los resultados obtenidos. Este análisis comprende así los tratamientos de EN, EA 80°C y EA120°C, para los cuales se estudiaron las propiedades mecánicas mediante determinaciones μHV y ensayos de tracción en la dirección transversal mayor.

En la Figura 5.33 se presentan la correspondencia entre las medidas de μHV^* y σ_0 . Cada dato surge del valor medido de ambas propiedades para determinado estado de envejecimiento del material (T, t). Los datos se distinguen según la temperatura de envejecimiento correspondiente. Además se indica el sentido en que transcurre el tiempo de envejecimiento, aunque este no pueda incorporarse con una escala numérica ya que la cinética del proceso de termoendurecimiento es dependiente de la temperatura.

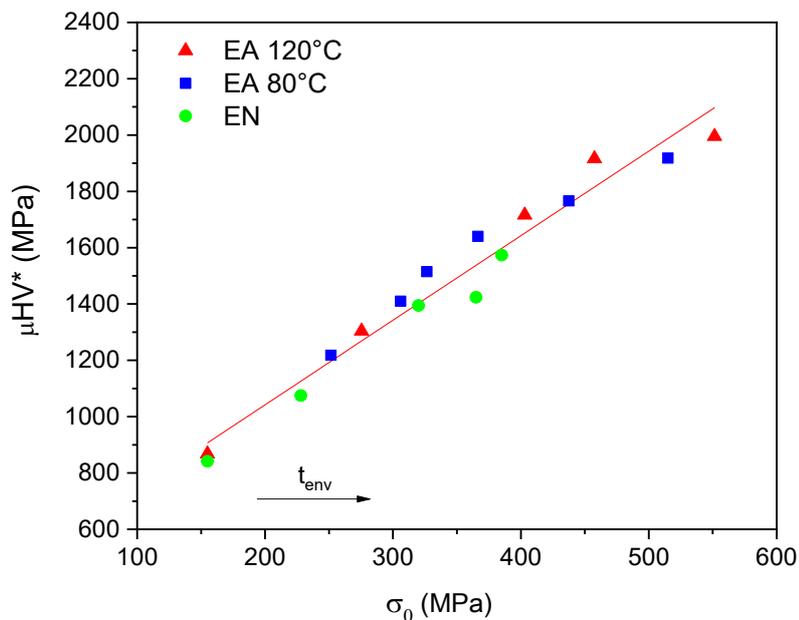


Figura 5.33 Tensión de fluencia versus microdureza Vickers

Sobre la correlación de valores presentada en la Figura 5.33 se realizó una regresión lineal obteniendo la siguiente expresión. (5.5)

$$\mu HV^*(MPa) = (3,0 \pm 0,1)\sigma_0 + (441 \pm 58)MPa \quad ec. 5.3$$

El ajuste obtenido es aceptable ($R=0,97$), pudiendo asumirse una relación lineal entre microdureza y tensión de fluencia.

Sin embargo, es necesario notar la existencia de cierta diferencia entre las ec.5.2 y ec.5.3, tanto en la pendiente como en la ordenada al origen de la relación lineal. El ajuste realizado solo para el EN (Figura 5.18) $R=0,997$, muestra una correlación lineal mejor definida entre μHV^* y σ_0 si se lo compara con la ec. 5.3, $R=0,97$. En tal sentido debe considerarse que en la Figura 5.33 se presenta un ajuste en un rango más amplio de σ_0 y a su vez que éste incorpora el endurecimiento de tres TT diferentes en los que las fases endurecedoras no son las mismas, y puede que no presenten exactamente la misma dependencia entre μHV^* y σ_0 , Tal pareciera ser el caso del EA80°C donde se aprecia un apartamiento de la linealidad de la recta de ajuste (notoria a simple vista en la región $300 < \sigma_0 < 400$, Figura 5.33).

Pese a ello, la ecuación 5.3 resulta de gran interés ya que posibilita la utilización de los resultados de μHV para la estimación de σ_0 en los múltiples termoenvejecimientos abordados mediante microdureza, en presencia de precipitados GPI, GPII y η' .

5.5.1 Curvas μHV vs t_{env} para distintas T_{iso}

Las curvas de termoendurecimiento relevadas por μHV se realizaron bajo los procedimientos y consideraciones presentadas en el Capítulo 2, abarcando temperaturas entre T_{amb} y 200°C. Los resultados se presentan en la figura a continuación.

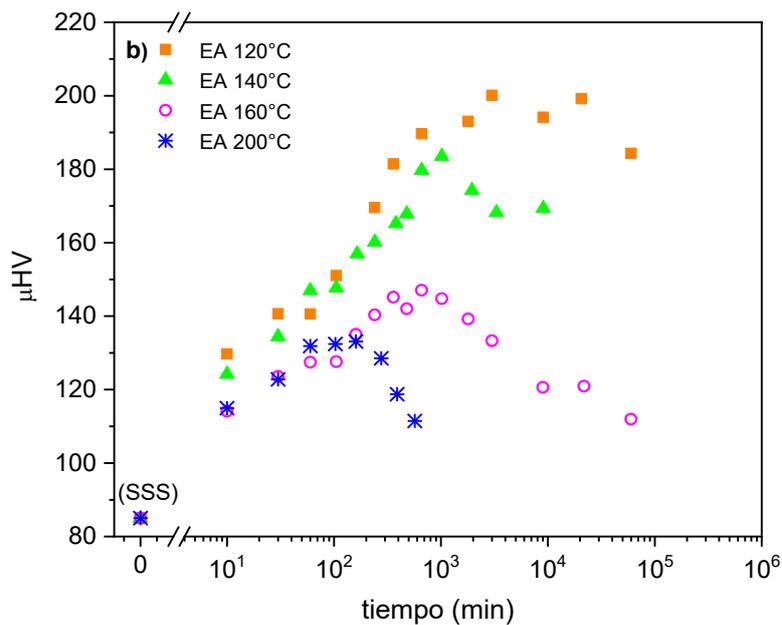
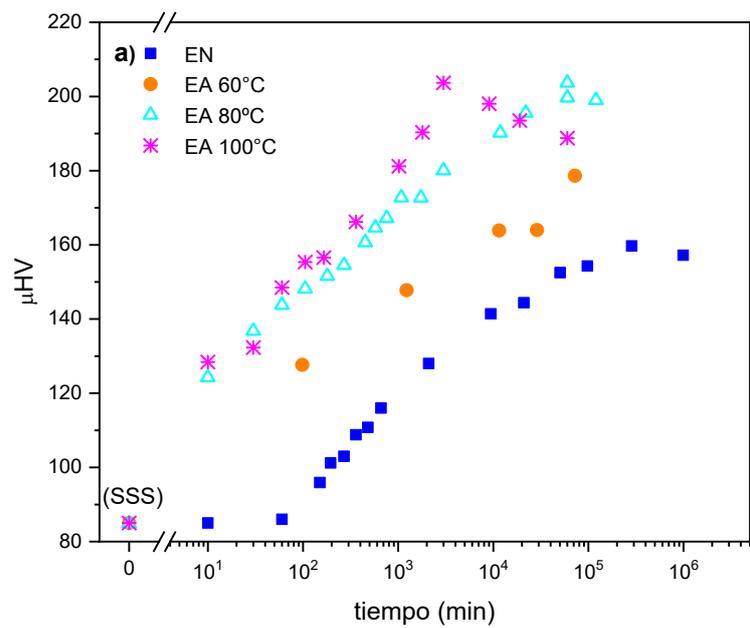


Figura 5.34 μHV versus tiempo de envejecimiento, **a)** T_{amb} / 60°C/ 80°C/ 100°C, **b)** 120°C/ 140°C /160°C/ 200°C

Con las curvas obtenidas se tiene una amplia caracterización del termoendurecimiento del material. En valores de dureza (μHV) el material abarca un amplio rango que va desde $\sim 85 \mu\text{HV}$ hasta $\sim 200 \mu\text{HV}$. En la Figura 5.35 se representa el máximo o “pico” de endurecimiento que puede alcanzarse

para las distintas temperaturas isotérmicas estudiadas, a excepción de $T_{EA}=60^{\circ}\text{C}$ para el cual no se alcanzó el pico de dureza dentro de los tiempos analizados.

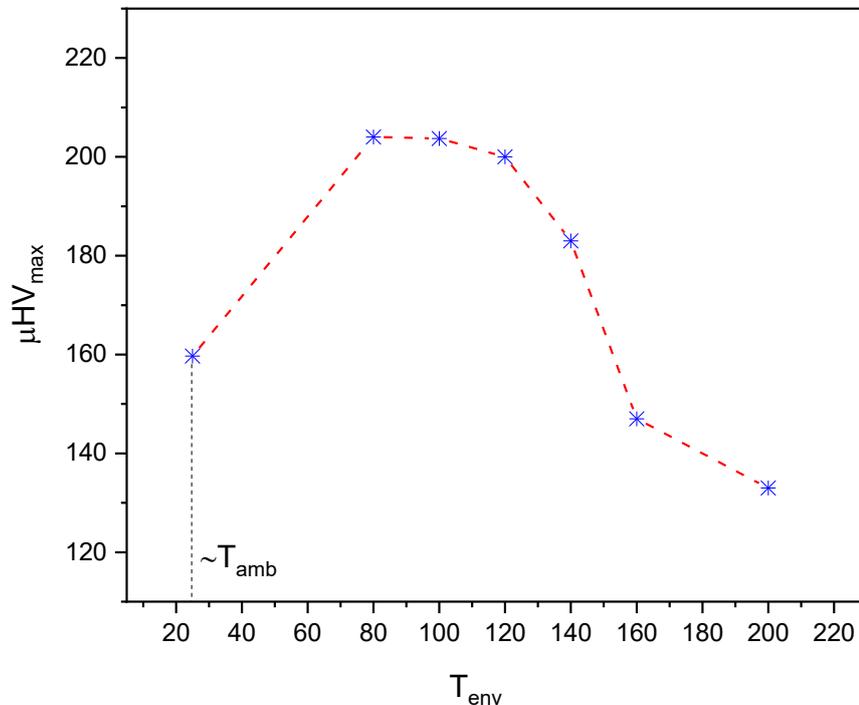


Figura 5.35 μHV_{max} versus T_{env}

Se aprecia claramente que el máximo endurecimiento se obtiene por los tratamientos isotérmicos entre 80°C y 120°C , el valor es aproximadamente el mismo $\sim 200 \mu\text{HV}$ variando el t_{env} necesario para alcanzar el pico de endurecimiento como pudo observarse en la Figura 5.34.

Tratamientos isotérmicos con $T \geq 140^{\circ}\text{C}$ conducen a curvas de termoendurecimiento reducidas que alcanzan valores muy inferiores de μHV (Figura 5.35) y se suceden en t_{env} menores (Figura 5.34 b). El tratamiento térmico a mayor temperatura estudiado fue a $T = 200^{\circ}\text{C}$ y conduce a un máximo de $130 \mu\text{HV}$ que sucede a los 100 min, a tiempos mayores el material presenta sobre-envejecimiento.

En el otro extremo, tratamientos a bajas temperaturas, $T \leq 60^{\circ}\text{C}$ generan también una respuesta empobrecida del termoendurecimiento e involucran t_{env} muy prolongados (Figura 4.34 a), en el caso del envejecimiento a T_{amb} la dureza máxima fue de $160 \mu\text{HV}$ obtenida para $t_{EN} = 3 \times 10^5$ min.

Una característica distintiva de las curvas obtenidas con $T \leq 80^\circ\text{C}$ es que no presentan un claro descenso en la dureza dentro de los tiempos estudiados, mientras que el resto de las curvas muestran un máximo de dureza seguido del ablandamiento del material.

Queda de esta forma evidencia experimental de las distintas curvas de termoendurecimiento que pueden obtenerse al someter al material a TT isotérmicos en todo el rango térmico de interés, desde T_{amb} hasta 200°C . Atendiendo al endurecimiento máximo, el rango de temperatura se reduce a la región entre 80°C y 120°C .

5.6 Comparación de curvas σ - ε convencionales y reales

Como fue mencionado previamente, en el tratamiento convencional de las curvas σ - ε (también denominado usualmente como “ingenieril”), la tensión (σ_{ing}) se calcula considerando el área transversal de la muestra constante durante todo el ensayo (A_0) y la deformación (e) se evalúa con respecto a la longitud de medida inicial; longitud útil inicial (l_0) en probetas de tracción y la altura inicial (h_0) en probetas de compresión. Es decir:

$$\sigma_{ing} = \frac{F}{A_0}$$
$$e_{tracción} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad ; \quad e_{compresión} = \frac{-\Delta h}{h_0}$$

Donde F es la carga aplicada y Δl (o Δh) el cambio en la longitud de medida.

Por su parte, el tratamiento de las curvas σ - ε real (o verdadera) se basa en la conservación del volumen de la probeta. Es decir que la variación en la longitud de medida durante el ensayo (Δl o Δh) tiene necesariamente asociada una variación en la sección transversal (ΔA) sometida a esfuerzos. Por ello, para calcular la tensión se deja de utilizar A_0 y pasa a utilizarse el área instantánea (A_i) correspondiente a la longitud instantánea (l_i o h_i) durante el ensayo. Al considerar una deformación homogénea, la constancia de volumen puede expresarse como (siendo l equivalente a h):

$$Volumen = A_0 l_0 = A_i l_i = cte \quad ec. 5.4$$

A partir de tal consideración se definen la tensión real (σ) y la deformación real (ε) según [158]:

$$\sigma = \frac{F}{A_i} \rightarrow \frac{F l_i}{A_0 l_0} \rightarrow \frac{F h_i}{A_0 h_0} \quad ec 5.5$$

$$\varepsilon_{tracción} = \int_{l_0}^{l_i} \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l_i}{l_0}\right) \quad ec 5.6$$

$$\varepsilon_{compresión} = - \int_{h_0}^{h_i} \frac{dh}{h} = \ln\left(\frac{h_0}{h_i}\right) \quad \text{ec 5.7}$$

Tanto σ como ε quedan expresados en función de la longitud instantánea, la cual se obtiene directamente como:

$$l_i = l_0 + l_i - l_0 = l_0 + \Delta l$$

$$h_i = h_0 + \Delta h$$

Los valores de F y Δl (o Δh) se corresponden directamente con los datos de carga - desplazamiento obtenidos en el ensayo, con $\Delta l > 0$ en tracción (alargamiento) y $\Delta h < 0$ en compresión (acortamiento).

Valga aclarar que el tratamiento propuesto (ecuaciones 5.5, 5.6 y 5.7) es correcto mientras la ecuación 5.4 tenga validez, es decir mientras se mantenga una deformación homogénea en toda la longitud de medida. Para el ensayo de tracción, por ejemplo, será válido hasta el inicio del estrangulamiento de las muestras.

En la tabla a continuación se presentan las ecuaciones que relacionan las magnitudes entre los dos tratamientos antes descritos. Las mismas pueden resultar de utilidad para obtener curvas tensión-deformación real a partir de las curvas ingenieriles.

Tabla 5.1 Relación entre tensión-deformación convencional y real para ensayos uniaxiales de tracción y de compresión

<i>Ensayos de tracción</i>	<i>Ensayos de compresión</i>
$\sigma = \sigma_{ing} (1 + e)$	$\sigma = \sigma_{ing} (1 - e)$
$\varepsilon = \ln (1 + e)$	$\varepsilon = \ln\left(\frac{1}{1 - e}\right)$

Es claro que habrá discrepancias entre las tensiones aplicadas obtenidas por el tratamiento convencional de las curvas y el real. Como surge directamente de las expresiones introducidas en la Tabla 5.1, los valores convencionales

indican una tensión aplicada menor que la real para los ensayos de tracción y mayor para los ensayos de compresión.

A continuación se presentaran ambos tratamientos de las curvas σ - ε para observar estas discrepancias y poder evaluar su magnitud.

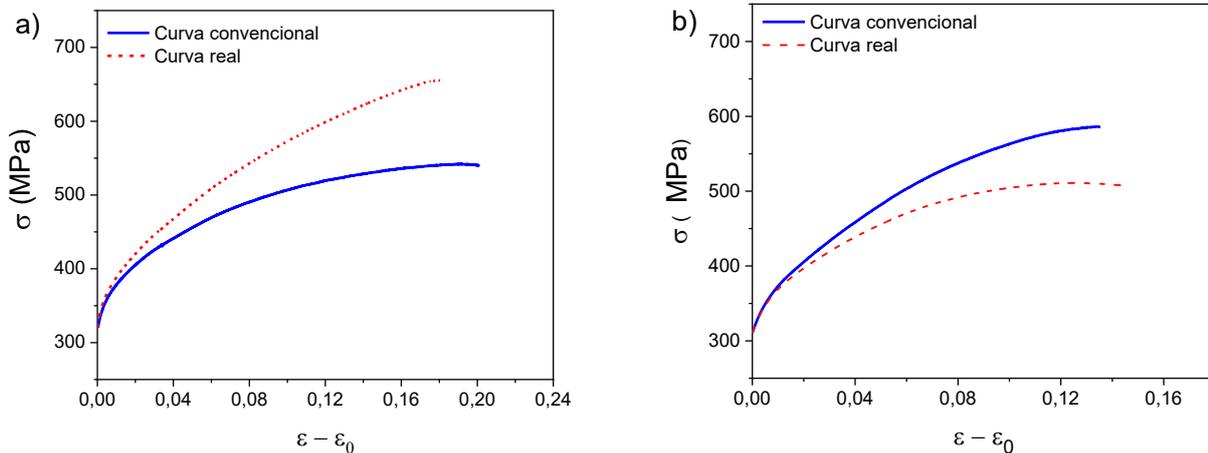


Figura 5.36 Curvas tensión –deformación convencionales y reales para el material con 10^4 min de EN bajo dos tipos de esfuerzo, a) en tracción, b) en compresión.

Como puede verse en la Figura 5.36 la comparación se realiza a partir de σ_0 , el estudio de la zona elástica de las curvas se deja de lado aquí debido a que allí son relevantes las contribuciones del comportamiento elástico de la muestra como también del acomodamiento y deformación elástica de la línea de la máquina de ensayos (de rigidez desconocida).

En la Figura 5.36(a) se puede observar que en ensayos de tracción los valores convencionales presentan tensiones inferiores y deformaciones superiores a las curvas reales. Para los ensayos de compresión (Figura 5.36(b)), ocurre una desviación en sentido contrario, la tensión se presenta sobrevaluada en la curva convencional a la vez que la deformación se observa disminuida. La diferencia entre las curvas se presenta en cualquier caso creciente con el avance del ensayo, por lo que es máxima para los estados de máxima tensión donde la diferencia alcanza ~ 115 MPa para el ensayo de tracción y ~ 80 MPa para compresión.

Para explicitar gráficamente lo mencionado, a continuación se comparan las tensiones máximas obtenidas en ensayos de tracción para muestras con diferentes t_{EN} .

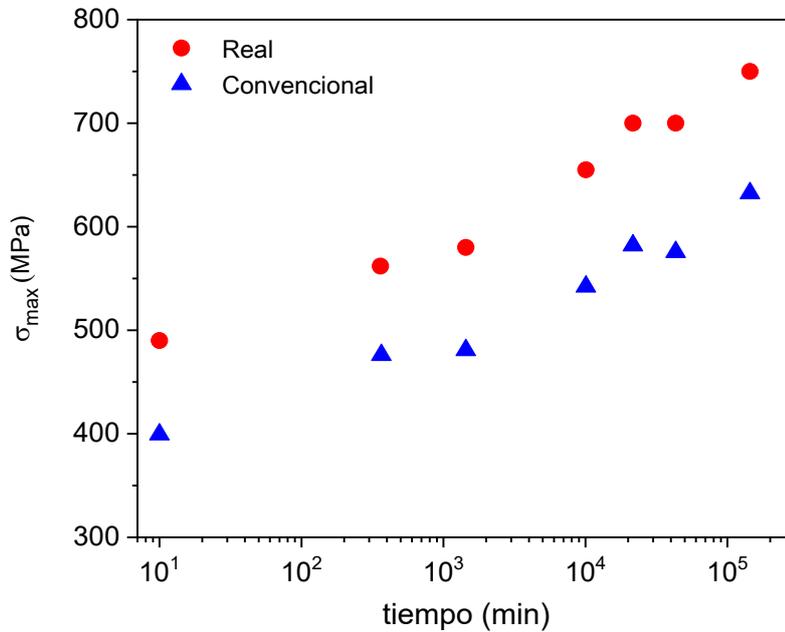


Figura 5.37 Tensión máxima vs t_{EN} para esfuerzos de tracción determinadas sobre curvas σ - ε real y σ - ε convencional (DT_M).

En la comparación de la Figura 5.37 vemos como el tratamiento real de las curvas σ - ε resulta en una σ_{max} superior para todos los t_{EN} . La diferencia de valores observada depende por un lado de la deformación alcanzada a la tensión máxima y a la vez del valor de tensión (la diferencia será mayor en la medida que la tensión crece durante el EN) (ver ecuaciones en Tabla 5.1). Esto implica que la información obtenida a partir de las curvas convencionales puede conducir a interpretaciones sesgadas acerca del comportamiento mecánico del material. La situación se agrava si se compararan los resultados obtenidos para esfuerzos de tracción y compresión, donde las diferencias entre los valores reales y convencionales son opuestas (ver figura 5.36), en tal caso el análisis a partir de curvas convencionales podría conducir a conclusiones erróneas.

Por otra parte, para el análisis del comportamiento plástico del material, las curvas convencionales no pueden ser utilizadas. Esto se debe a que al trabajar con la derivada de la curva $\sigma-\varepsilon$, la desviación en la pendiente de la curva convencional con respecto a la real, observable a simple vista en la Figura 5.36, conduce a enormes discrepancias en los valores de θ . Así, los resultados obtenidos sobre curvas convencionales no son representativos del comportamiento plástico del material.

5.7 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentaron los resultados experimentales sobre las propiedades mecánicas del material. El cúmulo de experimentos realizados brinda información relevante sobre el desempeño mecánico de la aleación AW 7075 permitiendo analizar su comportamiento bajo distintos estados de envejecimiento y además evaluar la presencia de anisotropía mecánica vinculada al proceso de conformado plástico.

Mediante ensayos mecánicos de tracción, compresión y microdureza pudo realizarse satisfactoriamente el seguimiento de la respuesta mecánica durante los distintos TT de envejecimiento empleados. Además, a partir de las curvas σ - ε obtenidas se estudió el comportamiento de endurecimiento por deformación del material. Los parámetros operacionales definidos (θ_{\max} y $-d\theta/d\sigma$) se vincularon con las etapas del EPD.

Algunos resultados:

- Las curvas σ - ε registradas para el material con EN indican que tanto σ_0 como σ_{\max} crecen con el avance del EN y simultáneamente ε_P^{\max} se ve reducida, la tensión de fluencia se presenta similar para los dos tipos de esfuerzo (ver figura 5.5).
- No se encontraron evidencias de anisotropía mecánica entre la dirección longitudinal y la dirección transversal mayor para el estado solubilizado, ni tampoco durante el envejecimiento a T_{amb} (ver figuras 5.8 y 5.10).
- El comportamiento de EPD del material no mostró variaciones para los distintos estados de EN del material.
- Los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para los EA 80°C y EA 120°C muestran una evolución creciente de las tensiones σ_0 y σ_{\max} a la vez que la ductilidad disminuye en tanto progresa el envejecimiento.(ver figuras 5.20 y 5.27)
- El EPD se vio reducido con el avance del EA tanto a 80°C como a 120°C (ver figuras 5.23 y 5.30), el avance del envejecimiento se mostró acompañado por un incremento en la recuperación dinámica del material.

- Los tratamientos de envejecimiento artificial demostraron incrementar la resistencia mecánica del material, realizándolo a tiempos considerablemente menores que el EN. Se abordaron una variedad de temperaturas isotérmicas de TT encontrando que el valor más elevado de dureza se obtiene por los tratamientos isotérmicos entre 80°C y 120°C variando el t_{env} necesario para alcanzar el pico de endurecimiento. Los tratamientos con $T \geq 140^\circ\text{C}$ y $T \leq 60^\circ\text{C}$ mostraron conducir a curvas de termoendurecimiento con valores muy inferiores. (ver Figura 5.34 y 5.35)

Se halló una dependencia lineal entre μHV y σ_0 , que posibilita la utilización de los resultados de μHV para la estimación de σ_0 . Válida para los diferentes TT (EN, EA80°C y EA120°C).

Complementariamente se efectuó un análisis de las diferentes representaciones de curvas $\sigma-\varepsilon$ el análisis realizado deja a la vista la necesidad de trabajar con curvas reales, tal como se realizó en este capítulo. Las curvas convencionales conducen a un análisis erróneo de las propiedades mecánicas del material, que se agrava para materiales que experimenten notorios cambios dimensionales y en particular en el estudio del endurecimiento por deformación. Debe tenerse en cuenta esta salvedad si se comparasen los valores obtenidos con resultados en la bibliografía donde pueden encontrarse habitualmente tensiones convencionales [4].

Por último destacar que los principales TT abordados, EN, EA80°C y EA120°C, involucran el desarrollo de diferentes microestructuras de precipitados metaestables durante el envejecimiento del material, siendo respectivamente GPI, GPII y η' las fases mayoritarias en cada uno de ellos. En el siguiente capítulo se compararán los resultados obtenidos en los distintos TT de envejecimiento y se analizarán detalladamente los resultados obtenidos, contenidos en este capítulo.

Capítulo 6

Propiedades mecánicas, *análisis*

6 Propiedades mecánicas, análisis

En esta sección se presenta un análisis detallado de las propiedades mecánicas de la aleación AW-7075 a T_{amb} , persiguiendo una interpretación integral del comportamiento para distintos estados de envejecimiento. Para ello se utiliza el conjunto de resultados hasta aquí presentados y se incorporan a su vez otros recopilados de la bibliografía, que resultan un complemento de interés para la interpretación y discusión de lo observado.

6.1 Comentarios iniciales

Visto que los resultados previamente presentados muestran un material cuya respuesta mecánica responde fuertemente a los diferentes tratamientos térmicos (evolución de las diferentes microestructuras de precipitados), lo cual le otorga gran versatilidad en sus propiedades, esta sección comienza con un análisis comparativo de las propiedades mecánicas obtenidas para los diferentes envejecimientos estudiados.

Seguidamente, se ahonda el análisis de las propiedades mecánicas del material al distinguir y valorar las distintas contribuciones a la tensión de fluencia. Se presenta una estimación de σ_0 para el estado de SSS y mediante los resultados obtenidos se evalúa la relevancia de los diferentes mecanismos de endurecimiento involucrados en la aleación AW-7075. Además se presentan los fundamentos para estudiar la evolución de σ_0 durante envejecimiento. Este aspecto se analiza particularmente para el TT de envejecimiento natural. Por otra parte, se evalúan ecuaciones constitutivas para describir el endurecimiento por deformación plástica (EPD) del material en distintos estados, SSS y con envejecimiento.

Por último, los resultados obtenidos se integran con la finalidad de describir el comportamiento del material (σ vs ϵ) para distintos estados de pre-envejecimiento y posterior deformación plástica. El tratamiento propuesto se emplea con muy buenos resultados para la estimación del comportamiento en el caso particular de pre-EN seguido de deformación plástica a baja velocidad de deformación, $\dot{\epsilon} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y T_{amb} .

En vinculación al primer aspecto mencionado, análisis comparativo de las propiedades mecánicas, téngase en cuenta que al considerar la existencia de múltiples tratamientos para alcanzar estados de envejecimiento equivalentes con respecto a alguna propiedad de interés, en ocasiones es posible y conveniente evaluar un conjunto de propiedades simultáneamente para así seleccionar el TT más adecuado para determinado uso o aplicación del material. Por ejemplo: la propiedad mecánica de interés principal puede ser para muchas aplicaciones σ_0 . Siendo que los tratamientos que conduzcan a un mismo límite elástico, a los que podríamos asignarles un acuerdo entre T y t_{env} , traerán aparejadas discrepancias en el comportamiento de otras propiedades, como pueden ser σ_{max} , ϵ_p^{max} entre otras, es posible seleccionar el TT que resulte en el mejor acuerdo entre ellas. Nótese que se habla de “mejor acuerdo” ya que puede que una propiedad mejore en detrimento de otra como es habitual para el caso de tensión de fluencia y ductilidad o resistencia mecánica y sensibilidad a la corrosión bajo tensión (SCC, por su abreviatura en inglés) [75], [150], [169], [170].

Ya aludida la importancia en torno al conjunto de propiedades desde un enfoque ingenieril de diseño y selección de materiales, el interés aquí, es dejar explícita la posibilidad de conducir el envejecimiento del material atendiendo a varias propiedades a la vez. Si nos limitamos al comportamiento mecánico, quedan documentadas en este trabajo un importante conjunto de propiedades medidas para el material con distintos TT, pueden resultar de utilidad a tal fin. Las mismas quedan vinculadas al estudio de las transformaciones de fase que tienen lugar durante envejecimiento, generando así un marco de conocimiento fundamental.

Tras lo dicho, es necesario entonces tener en cuenta que otras propiedades como las eléctricas (como se vio en las curvas de $RE(t)$) y químicas (corrosión), son asimismo sensibles a modificarse con el

envejecimiento [11], [55], [118], [171], y dado que estas también son de interés para diversas aplicaciones, es que se emplean tratamientos térmicos específicos que las contemplan buscando mantener buenas propiedades de resistencia mecánica a la vez. A tal fin se han desarrollado y se continúan estudiando los denominados “multiple stage ageing” sobre los cuales existe abundante bibliografía [172]–[176]. Tales TT implican envejecimientos en etapas, no se analizan en este trabajo.

En lo que a la aplicabilidad de los TT en procesos industriales respecta, deben tenerse en cuenta particularmente los tiempos involucrados en los TT y la estabilidad de las propiedades logradas (por ejemplo frente al aumento de T del material durante su uso), [177]. Ambos aspectos pueden ser determinantes de la viabilidad industrial de los TT o bien de la utilidad tecnológica de los mismos.

Por último se destaca que la valoración detallada de las distintas contribuciones a la tensión de fluencia, y en general el análisis de las propiedades mecánicas mediante las distintas expresiones y modelos empleados, abonan a la comprensión del comportamiento mecánico del material. El análisis de los resultados obtenidos en las estimaciones, a la luz de los resultados presentados en el capítulo 4, lleva a profundizar la interpretación físico-metalúrgica del material. Las propiedades mecánicas y las transformaciones que suceden durante envejecimiento se discuten a lo largo del capítulo.

Las conclusiones generales a las que se arriba posiblemente sean extensivas a otras aleaciones de la serie 7xxx, principalmente en lo referido al comportamiento mecánico del material en presencia de distintas microestructuras de precipitados formadas durante envejecimiento.

6.2 Análisis del comportamiento mecánico del material con distintos TT

A continuación se presenta un análisis comparativo del conjunto de resultados obtenido a partir de las curvas σ - ϵ . Se evalúa así, en lo que a propiedades mecánicas respecta, el comportamiento del material para

diferentes estados de envejecimiento. Para la comparación se utilizan resultados correspondientes a ensayos de tracción, DT_M .

❖ **Valores críticos: σ_0 , σ_{max} y ϵ_p^{max}**

En la figura a continuación, puede verse el comportamiento de σ_0 durante los tres tratamientos térmicos centrales analizados en el Capítulo 5; EN, EA 80°C y EA120°C.

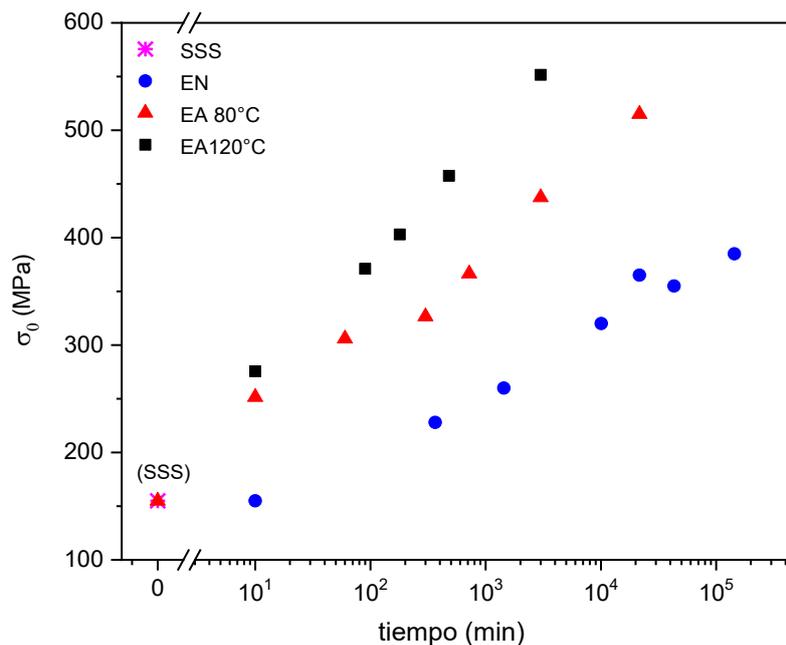


Figura 6.1 σ_0 versus tiempo de envejecimiento

El valor máximo alcanzado para la tensión de fluencia en el límite elástico σ_0 corresponde al EA 120°C y se presenta para tiempos marcadamente inferiores que en los otros dos tratamientos. Nótese que los t_{env} correspondientes a los valores máximos de σ_0 difieren en un orden de magnitud entre el EA 80°C y EA120°C y en dos órdenes de magnitud entre EN y EA 120°C.

En el material con EA 80°C, si bien el aumento en la tensión se da más lentamente, el valor alcanzado para $t_{EA} \sim 3 \times 10^4$ min dista tan solo ~ 35 MPa del máximo alcanzado con EA 120°C y se espera que continúe creciendo (ver Figura 6.1). Por su parte el EN genera un termoendurecimiento acentuadamente menor con valores inferiores a 385 MPa para los t_{EN} analizados.

Prosiguiendo con la comparación de los valores críticos, a continuación (Figura 6.2) se presenta en conjunto la evolución de σ_0 y σ_{\max} , para los distintos TT.

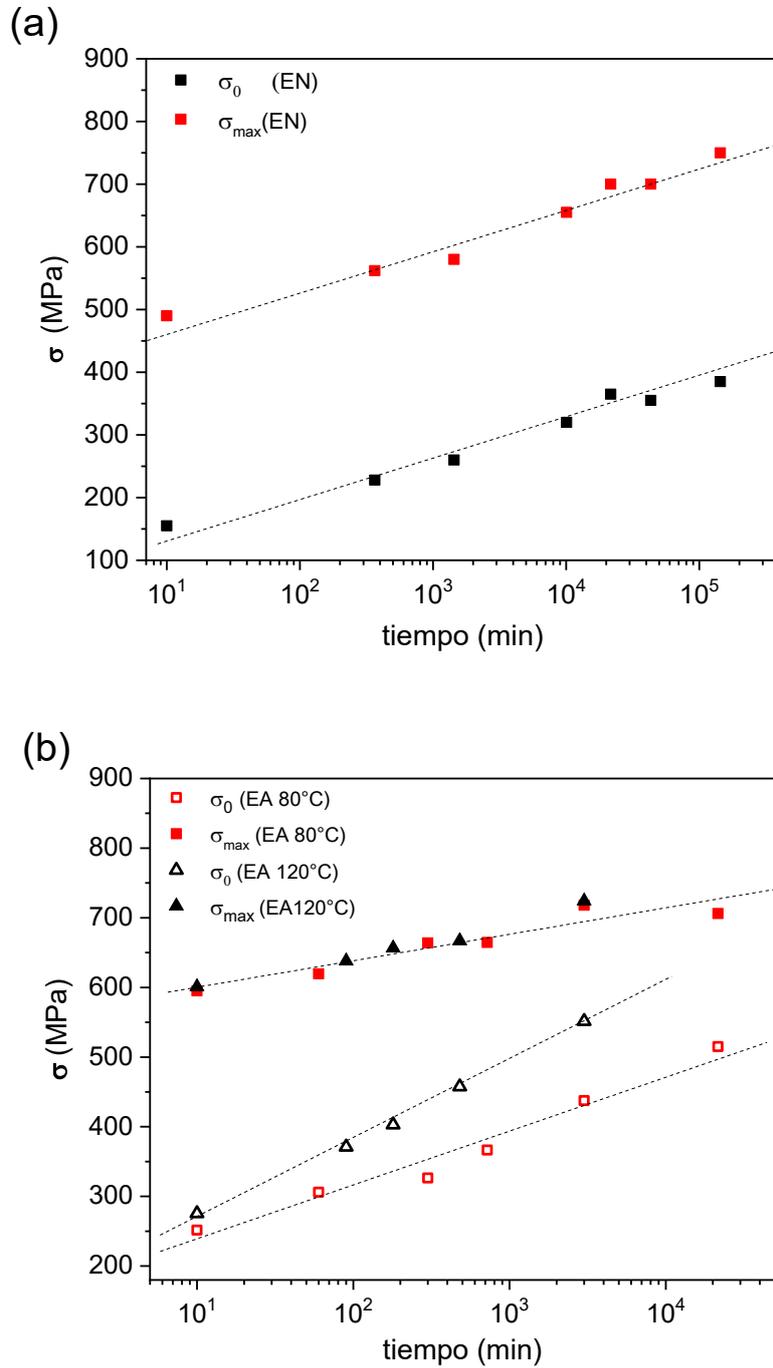


Figura 6.2 σ_0 y σ_{\max} versus tiempo de envejecimiento. a) Con envejecimiento natural b) Con envejecimiento a 80°C y 120°C. Las líneas punteadas son una ayuda visual e indican la tendencia de los resultados.

De la observación de los resultados presentados en la Figura 6.2, surge notar que más allá de los valores particulares existen dos comportamientos bien diferentes. Uno en el que la evolución de σ_0 y σ_{max} se suceden con incrementos aproximadamente iguales ($d\sigma_0/dt \approx d\sigma_{max}/dt$), manteniéndose la diferencia $\sigma_{max} - \sigma_0 \approx \text{constante}$ durante todo el envejecimiento y otro en el que dicha diferencia se ve reducida en tanto va transcurriendo el envejecimiento.

El primer caso se puede observar en la Figura 6.2(a) para el material con EN y el segundo ocurre para el material con EA tanto a 80°C como a 120°C como se presenta en la Figura 6.2(b). El acercamiento entre las tensiones (σ_0 y σ_{max}) sugiere la existencia de una variación en el comportamiento plástico del material. A su vez, de la comparación entre el EA 80°C y 120°C es evidente que el comportamiento mecánico ocasionado por estos tratamientos difiere notablemente en la evolución de σ_0 , mientras que σ_{max} evoluciona de manera similar en ambos. A su vez se puede observar que el acercamiento entre ambas tensiones es más pronunciado para el EA 120°C.

La diferencia entre las tensiones σ_0 y σ_{max} se mantiene entonces aproximadamente constante para el EN con un valor de ~328 MPa, y se reduce hacia el final del envejecimiento a 192 MPa para EA 80°C y a 170MPa para el EA120°C.

Por otra parte, la deformación plástica máxima tolerada por el material también es sensible a los TT, ϵ_p^{max} medida bajo las diferentes condiciones de envejecimiento se presenta a continuación.

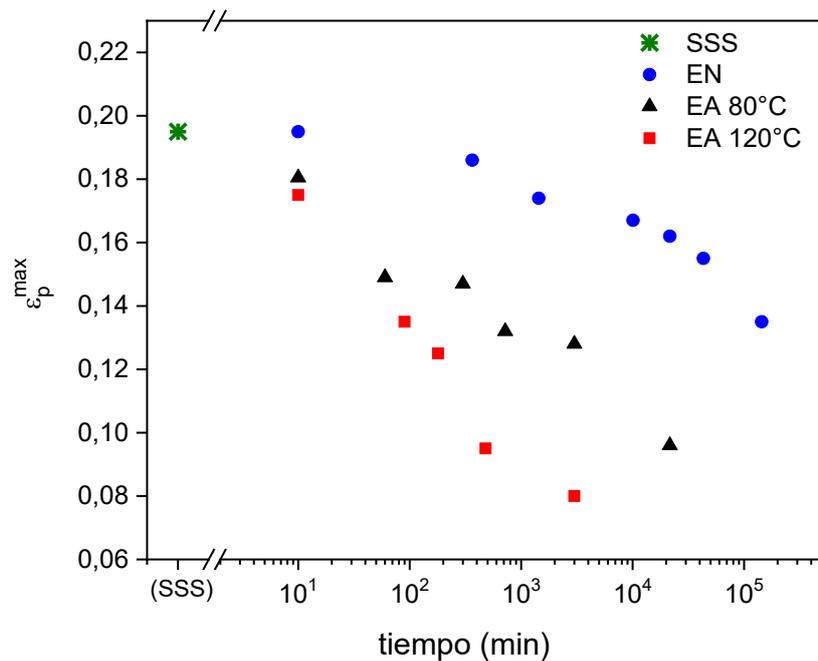


Figura 6.3 ϵ_p^{\max} versus tiempo de envejecimiento.

La deformación plástica que tolera el material decrece con el avance de los diferentes envejecimientos, es decir que el material sufre una pérdida de ductilidad a la vez que endurece. En la Figura 6.3 se aprecia que el EN involucra una disminución de ϵ_p^{\max} notablemente menor que los EA analizados. Tanto el EA 80°C como EA 120°C alcanzan una disminución superior al 50% del valor inicial para el estado SSS. El hecho de que la pérdida de ductilidad se observe más pronunciada en el EA 120°C va en concordancia con la Figura 6.1 donde σ_0 también crece más pronunciadamente en este EA, lo cual es propio del efecto de la temperatura (T_{iso}) sobre la cinética de transformaciones de naturaleza difusiva.

Para no sacar conclusiones apresuradas acerca de que TT genera más o menos pérdida en la ductilidad del material, esta se relacionará con el endurecimiento involucrado para cada estado de envejecimiento. De esta forma se valorará la pérdida de ductilidad en relación al valor de σ_0 alcanzado.

La disminución en la ductilidad se evalúa según la siguiente expresión: (ecuación 6.1),

$$\Delta\epsilon_p^{\max} = \epsilon_p^{\max} - \epsilon_p^{\max(SSS)} \quad \text{ec. 6.1}$$

Es decir que se calcula con respecto a la ϵ_p^{\max} correspondiente al material en estado SSS, $\epsilon_p^{\max(SSS)}$. Los valores obtenidos para los diferentes TT se presentan en la Figura 6.4 en función de σ_0 , dejando de lado ahora los tiempos involucrados.

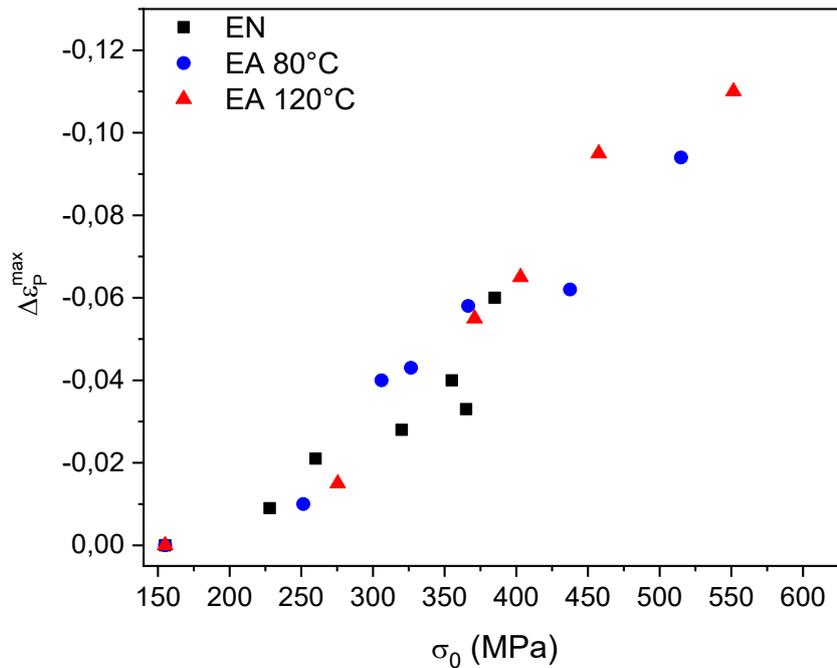


Figura 6.4 Perdida de ductilidad versus σ_0 para los diferentes TT.

$$\delta\Delta\epsilon_p^{\max} = \pm 0,005$$

De esta forma es posible evaluar para un mismo endurecimiento la perdida de ductilidad asociada a cada TT. En la figura anterior puede observarse que el material presenta un comportamiento similar para las tres T_{iso} involucradas, los valores son coincidentes dentro de la incertidumbre experimental.

Luego de las comparaciones realizadas, es notorio que los tratamientos a distintas T_{iso} presentan diferencias en la evolución de las tensiones críticas y en la relación entre ellas (σ_0 y σ_{\max}). Si por ejemplo, para un valor preestablecido de $\sigma_0 = 385$ MPa, evaluamos en cada TT el valor de σ_{\max} , encontramos que al obtener la σ_0 deseada mediante EN la tensión $\sigma_{\max} \sim 750$ MPa. Sin embargo para los EA, tanto a 80°C como a 120°C , $\sigma_{\max} \sim 650$ MPa situación que revela una

tensión máxima disminuida para los EA, tomando valores $\approx 100\text{MPa}$ inferiores al obtenido con EN para igual valor de σ_0 .

Por otra parte, si observamos la tensión de fluencia y consideramos a su vez el tiempo involucrado para alcanzar determinado valor de σ_0 , se concluye inmediatamente (ver Figura 6.2) que el EA 120°C resulta en el mejor acuerdo entre t_{env} y σ_0 . Este aspecto posiblemente explica en buena medida porque los tratamientos isotérmicos a 120°C son extendidamente utilizados a escala industrial en lo que se denomina “temple T6”.

Si por otra parte se evaluaran σ_0 y σ_{max} , de la observación de los resultados en la Figura 6.2(b) surge notar que de requerirse como factor de diseño, algún valor de $\sigma_0 \leq 500\text{ MPa}$, la utilización del TT de EA 80°C conduciría a valores de σ_{max} superiores que si se utilizase el EA 120°C . Esto para cualquier valor de σ_0 dentro de los t_{env} estudiados.

Por último, es interesante notar que la resistencia mecánica máxima, es decir el máximo esfuerzo que resiste el material sometido a esfuerzos de tracción sin romper, se obtuvo mediante el TT de EN para $t_{\text{EN}} \sim 1,4 \times 10^5\text{min}$, con valor $\sigma_{\text{max}} = 750\text{ MPa}$. Tensión crítica que incluso puede que alcance valores ligeramente mayores si se extiende el t_{EN} hasta $\sim 3 \times 10^5\text{min}$, según los resultados en la Figura 5.17 y Figura 6.2. Este es un resultado destacable, asociado al sostenido comportamiento de endurecimiento por deformación del material para los distintos t_{EN} .

6.2.1 Comportamiento plástico

Como ya fue introducido y evidenciado hasta aquí, los tratamientos térmicos permiten mejorar la respuesta mecánica del material. En general se busca incrementar σ_0 con una buena ductilidad o sin un excesivo detrimento de ella durante el envejecimiento y una buena respuesta de endurecimiento por deformación plástica (EPD). Esta última implicaría que la tasa de endurecimiento por deformación plástica al inicio del régimen puramente plástico, θ_{max} , sea elevado a la vez que la variación $-d\theta/d\sigma$ (lineal para un significativo rango de σ y asociada a la recuperación dinámica del material) presente valores bajos, de modo que el material fluya y se endurezca sin que $\theta = d\sigma/d\varepsilon$ decrezca rápidamente, situación que conduciría prematuramente a la

inestabilidad plástica que como se presentó anteriormente, según el criterio de Considère, ocurre cuando $d\sigma/d\varepsilon = \sigma$, viéndose reducida la ductilidad del material. Tras esta breve descripción, es claro el interés sobre el estudio del EPD del material, a continuación se analizan los resultados hallados para los distintos TT y se comparan con resultados pertinentes de la bibliografía.

Los parámetros operacionales determinados en las curvas θ - σ se presentan a continuación de forma conjunta para el EN, EA80°C y EA120°C, para su comparación.

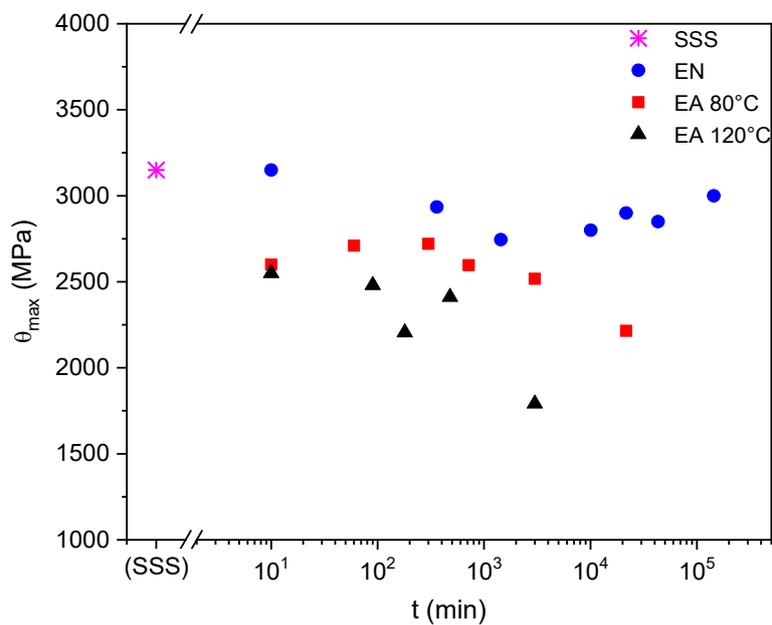


Figura 6.5 Evolución de θ_{max} versus t para los diferentes TT. $\delta\theta_{max} = \pm 50$ MPa

La tasa de endurecimiento por deformación inicial, θ_{max} , relacionado con la acumulación de dislocaciones (ETAPA II del endurecimiento por deformación [49]), es máximo en el estado SSS. A partir de este estado se observa un decrecimiento de θ_{max} con el progreso de los envejecimientos. Para el tratamiento de EN su valor fluctúa sin una gran disminución, finalizando para los t_{EN} más prolongados, tan solo 150MPa por debajo de su valor máximo. Sin embargo θ_{max} disminuye rápidamente para los EA, decreciendo ≈ 600 MPa al cabo de 10 min de EA (ambos) y continúa en disminución para $t_{EA} > 10$ min. Durante el tratamiento a 120°C la disminución en el endurecimiento por

deformación inicial es aún mayor que para el EA 80°C, tomando θ_{\max} valores de 1800 MPa y 2200 MPa respectivamente para los tiempos más prolongados de envejecimiento.

En relación al segundo parámetro operacional, $-d\theta/d\sigma$, en la siguiente figura se presenta su evolución durante envejecimiento para los distintos TT.

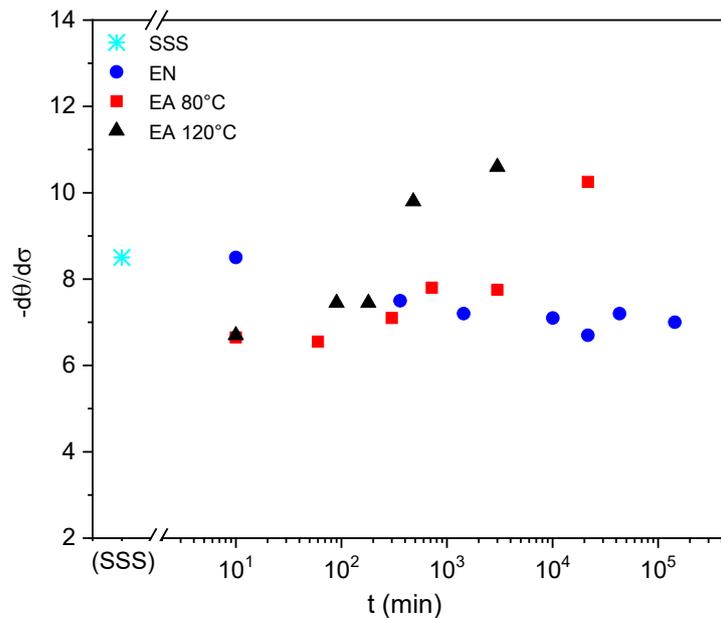


Figura 6.6 Evolución de $-d\theta/d\sigma$ versus t_{env} para los diferentes TT. $\delta-d\theta/d\sigma = \pm 0,5$

Esta magnitud, como se introdujo previamente indica la variación de θ con el aumento de la tensión aplicada y es representativa del comportamiento de la curva $\theta-\sigma$ en un amplio rango de tensiones, donde se observa una sostenida dependencia lineal, etapa III del EPD (ver Figura 5.13 y Figura 5.14).

Es de notar que para el caso del EN (ver Figura 6.6) $-d\theta/d\sigma$ presenta una tendencia ligeramente decreciente mientras que en ambos EA, $-d\theta/d\sigma$ aumenta con el avance del envejecimiento.

Retomando el análisis del comportamiento de θ_{\max} , queda en evidencia por los resultados de la Figura 6.5 que este parámetro es sensible al estado de envejecimiento del material: se observó por ejemplo, una disminución de hasta 1300MPa (~40%) con respecto al valor correspondiente al estado SSS, en el material envejecido a 120°C durante 3×10^3 min. Tal comportamiento concuerda

con el reportado en la bibliografía para otras aleaciones termoenvejecibles [161], [162], [178] y puede interpretarse al considerar que en la medida que disminuye el contenido de soluto en la solución como consecuencia del proceso de formación de pequeños precipitados, la tasa inicial de EPD, θ_{max} , decrece aproximándose al valor característico para la tasa máxima de acumulación de dislocaciones en aluminio policristalino [178], [179], lo que puede interpretarse, a priori, como consecuencia de “la perdida” del efecto positivo de los solutos sobre el EPD combinado a su vez con el efecto de las partículas formadas que como se detallará más adelante depende fuertemente del mecanismo de interacción de estas con las dislocaciones [179], [180].

Como valor de referencia para θ , usualmente se considera la tasa de endurecimiento por deformación correspondiente a la etapa II, θ_{II} , (acumulación de dislocaciones en ausencia de recuperación), la cual se espera que tome valores de $\sim G/200$ para monocristales. Para el caso de materiales policristalinos, al ajustar mediante el factor de Taylor ($M \sim 3$), resulta $\theta_{II} \approx M^2 G/200$ [163], [181], [182]. Y en particular para el aluminio policristalino $\theta_{II} \sim 1200 \text{MPa}$, lo cual coincide con los valores observados (θ_o) en la literatura para muestras policristalinas de aluminio puro [82], [157], [180]. Tal valor puede emplearse como referencia para evaluar θ_o o θ_{max} (difiere la forma de determinación pero son comparables), en tal sentido los valores de θ_{max} hallados en este trabajo son en general elevados ($\theta_{max}(\text{SSS}) \sim 2,5 \cdot \theta_{II}(\text{Al puro})$) y por tal motivo interesantes de destacar por sus evidentes consecuencias favorables al EPD.

Estos valores si bien llaman la atención, están dentro de lo esperable para el sistema Al-Zn-Mg [179], [182]. Particularmente en [182] se reportan valores similares de θ en una aleación Al, 6,0Zn, 2,3Mg (%p) y se investiga su origen.

En general, puede pensarse que la evolución del comportamiento de EPD del material con el pre-envejecimiento es consecuencia del efecto de la disminución en la concentración de solutos y vacancias y de la formación de partículas de segunda fase. Dado que estos sucesos son indisociables, no es claro a priori cual es la contribución de cada uno de ellos.

❖ Efecto de solutos en el EPD

Buscando obtener información acerca del efecto de los solutos sobre el EPD de aleaciones base Al, se incorporan aquí las siguientes curvas, reproducidas desde Ref. [157], donde se observa el efecto del Mg (solutos) en el EPD de aleaciones Al-Mg.

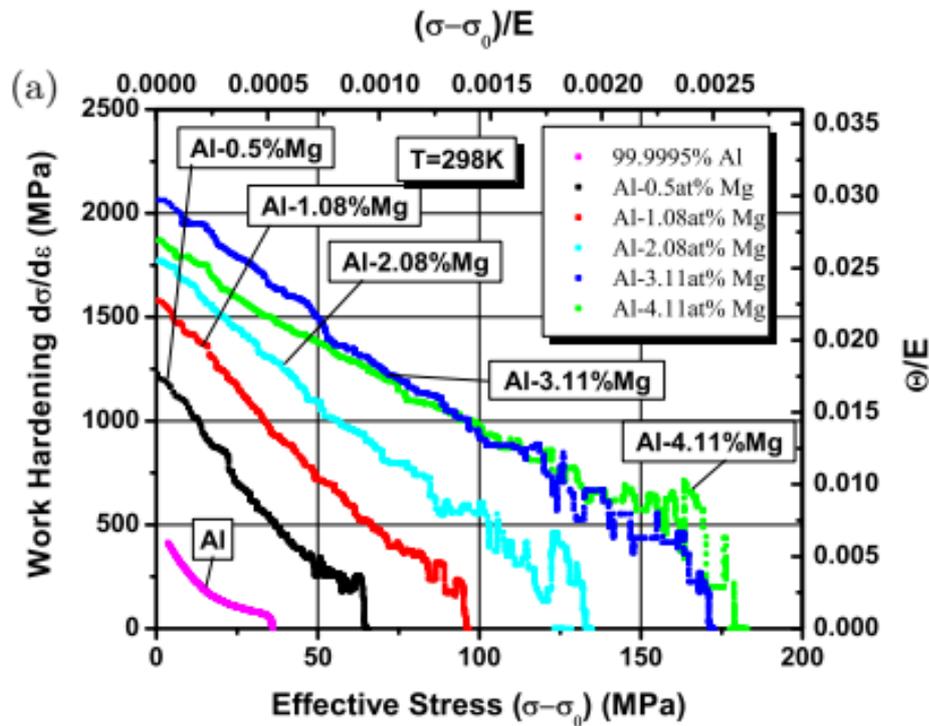


Figura 6.7 θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ a $T_{amb} \sim 298K$, $\dot{\varepsilon} \sim 10^{-4} s^{-1}$, para Al puro y aleaciones Al-Mg con distintas concentraciones de Mg entre $\sim 0,5$ y ~ 4 at%. Fuente: M.

Jobba y col.[157]

Es oportuno destacar que los resultados experimentales de la Figura 6.7 son particularmente interesantes dado que corresponden a aleaciones binarias fabricadas a partir de elementos de alta pureza, lo que permite analizar exclusivamente el efecto de los solutos, a diferencia de lo que ocurre en las aleaciones comerciales de aluminio donde se tienen a su vez otros elementos microestructurales afectando el comportamiento del material. Una complejidad aún mayor se presenta para el caso de aleaciones comerciales que además sean termoenvejecibles (este trabajo, AW-7075).

Concretamente, los resultados de la Figura 6.7 permiten ver como el agregado de Mg aumenta el EPD del material. El valor inicial de θ (ordenada al

origen, θ_0) se observa creciente con la concentración de soluto y la recuperación dinámica disminuida.

Al comparar las curvas de la Figura 6.7 (sistema Al-Mg, no termoenvejecible) con las características de EPD del material bajo estudio, el cual contiene ~Mg 2,86 at%, ~Zn 2,5 at% y ~Cu 0,7 at%, como solutos principales, resulta evidente que los valores iniciales de θ son superiores para la AW-7075, $\theta_{\max}(\text{sss}) \sim 3150$ MPa. Este aspecto puede que se deba al gran contenido de solutos en el estado de SSS (en conjunto ~ 6% at) y a la presencia de partículas de segunda fase (constituyentes intermetálicos y dispersoides) que podrían estar contribuyendo también al valor observado [70], [180], [183]. Notar que en las curvas de la Figura 6.7 no se distingue un intervalo con valores $\theta \gg \theta_0$ (región de transición elasto-plástica). En vez, se distingue una dependencia lineal desde el inicio, lo cual puede ser un rasgo propio de las aleaciones binarias Al-Mg o bien consecuencia del tratamiento de las curvas, particularmente vinculado al criterio para la determinación de σ_0 .

Por otra parte, el endurecimiento por deformación, $(\sigma - \sigma_0)$, en la aleación AW-7075 es sustancialmente mayor al observado en la Figura 6.7, alcanza para el estado de SSS ~328 MPa (ver figura 6.2), mientras que todas las curvas de la Figura 6.7 presentan $(\sigma - \sigma_0) \leq 180$ MPa. Tal diferencia era de esperarse como consecuencia de los elevados valores iniciales de θ para AW-7075, acompañados con una recuperación dinámica similar: para el material bajo estudio (SSS) $-d\theta/d\sigma \sim 8$ mientras que en la Figura 6.7 Al-Mg~1at% (curva roja) $-d\theta/d\sigma \sim 16$; Al-Mg~3at% (curva azul) $-d\theta/d\sigma \sim 10$; Al-Mg~4at% (curva verde) $-d\theta/d\sigma \sim 8$.

Comportamientos de EPD semejantes a los obtenidos en este trabajo, se reportan por ejemplo en aleaciones de la serie 5xxx con el agregado de Zn y Cu con composición Al, Mg~ 5,3 at%, Zn ~1,5 at%, Cu~ 0,5 at%) [19], en aleaciones Al-Mg-Sc con composición Al, Mg ~2,8%p, Sc 0,16%p [183] y en el sistema Al-Zn-Mg-Cu con distintas composiciones [179], [182], [184].

En síntesis, la concentración de solutos afecta fuertemente el comportamiento de EPD de aleaciones de aluminio y su disminución durante el envejecimiento debe considerarse un suceso relevante en la evolución del EPD. Contribuye a la disminución de θ_{\max} y al incremento de $-d\theta/d\sigma$.

Según lo analizado, que la recuperación dinámica se vea retrasada por la presencia de soluto [180], resulta un argumento válido que contribuye a explicar la tendencia creciente de $-d\theta/d\sigma$ con el t_{EA} , observable en la Figura 6.6 para los estados de envejecimiento más avanzados. En el caso particular del EN este argumento no se condice con el comportamiento encontrado [165], [182], [184], [185]. Tal es así que para los TT de EN más prolongados $\sim 10^5$ min, donde la concentración de soluto es relativamente baja, $-d\theta/d\sigma$ toma sus valores mínimos. Una posible explicación al respecto podría contemplar la presencia de alguna transformación-evolución de la población de partículas metaestables presente en el material con EN, propiciada por el estado de tensión-deformación. Esta última es solo una conjetura anclada en la inestabilidad de las zonas GPI frente a otras fases más estables.

❖ **Efectos de los precipitados en el EPD**

Como se mencionó anteriormente la presencia de partículas de segunda fase también es un aspecto que inevitablemente interactúa en el proceso de deformación plástica. En primer término constituyen obstáculos al deslizamiento de las dislocaciones y como consecuencia endurecen al material/aumentan la tensión de fluencia plástica inicial, σ_0 . Una vez iniciada la deformación plástica, su interacción con las dislocaciones va a modificar inevitablemente la evolución de la estructura de dislocaciones en el material, pudiendo afectar a la acumulación de dislocaciones y a los procesos de recuperación. Lo anterior es algo general ante la presencia de cualquier tipo de partículas de segunda fase [180].

Particularmente, para el análisis de la modificación del comportamiento de EPD con el pre-envejecimiento del material, el interés se centra justamente en el efecto de la evolución de las diferentes microestructuras de precipitados formadas durante envejecimiento [178]. Dada la inherente simultaneidad de la disminución del contenido de soluto con el avance de la precipitación, no se tiene claridad acerca de la contribución de los precipitados. Sin embargo, sí está bien documentado que existe un notable cambio en el efecto de los mismos sobre el EPD cuando el mecanismo de interacción dislocación-precipitado realiza una transición de un mecanismo de corte al de formación de lazos de Orowan [162], [179], [183]. Tal es así que cuando la población de

precipitados supera cierto tamaño crítico el comportamiento macroscópico de EPD se modifica fuertemente. En relación a este aspecto, en los trabajos de A. Bahrami y col [161] y F. Fazeli y col. [183] puede encontrarse una vinculación entre la evolución del EPD y las dimensiones de la población de precipitados. En particular la evolución del EPD con el pre-envejecimiento para una aleación Al-Zn-Mg [162]:

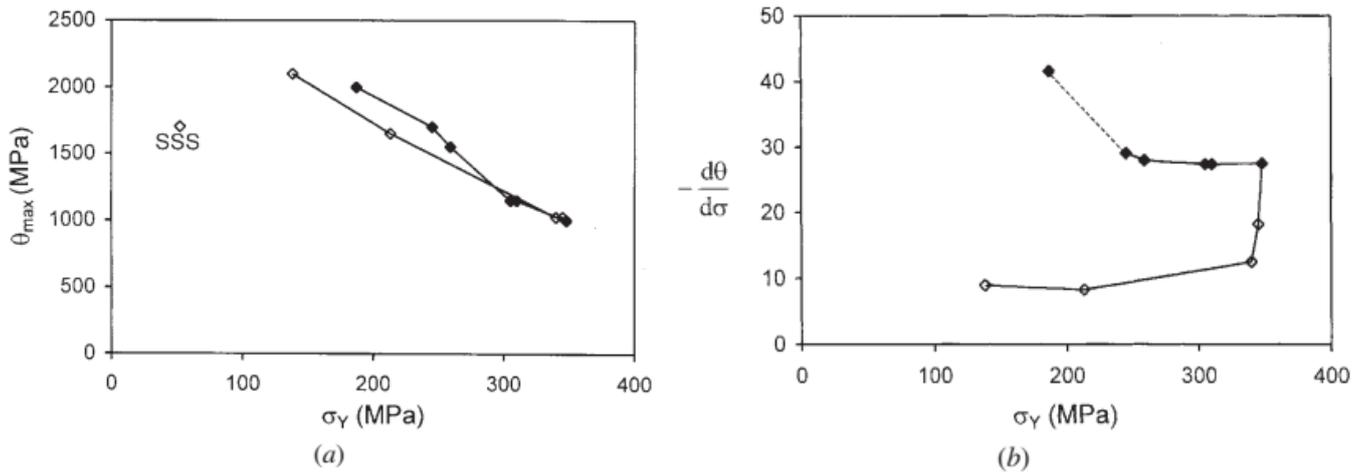


Figura 6.8 Parámetros operacionales versus σ_0 (σ_y en los gráficos) (a) θ_{max} y (b) $-\frac{d\theta}{d\sigma}$, correspondientes a una aleación AA7030 (Al; 5,6 Zn; 1,25 Mg; 0,3 Cu, (%p)) envejecida en etapas a partir del estado de SSS: EN (24h) + 5hs a 100°C + 7 días a 180°C. Símbolos vacíos (underaged), llenos (overaged). Ensayos de tracción, $T_{amb}, \dot{\epsilon} \approx 10^{-3} s^{-1}$. Fuente: L.M. Chengy col.[162]

Es evidente que una vez alcanzado el pico de termoendurecimiento ($\sigma_0 \sim 350$ MPa) la recuperación dinámica crece drásticamente y la tasa de acumulación de dislocaciones aumenta en la medida que el material sobre-envejece. Dicho cambio en los parámetros operacionales se atribuye al cambio de mecanismo de interacción precipitados–dislocación. Para ahondar puede remitirse a la fuente [162], nos limitamos aquí a presentar el comportamiento general y remarcar una conclusión de central importancia del trabajo de Cheng y col.: es posible distinguir la transición de mecanismo de interacción precipitado- dislocación mediante el seguimiento y análisis del EPD (ensayos de tracción) durante envejecimiento.

En este sentido, el comportamiento plástico analizado en este trabajo para los distintos TT no muestra cambios drásticos atribuibles a una transición

en el mecanismo de interacción precipitados–dislocaciones. Las curvas θ vs ($\sigma - \sigma_0$) y los parámetros operacionales determinados muestran una evolución con el t_{env} que se condice con el mecanismo de corte de partículas por las dislocaciones durante el envejecimiento hacia el estado de “peak ageing” [162]. Así, para los t_{env} analizados, las poblaciones de partículas presentes independientemente de si se tratase de GPI, GPII o η' , permanecen con dimensiones características por debajo del tamaño crítico que conllevaría a una transición al mecanismo de Orowan para la interacción entre dislocaciones y precipitados [49].

❖ **Algunas conclusiones concretas con sustento experimental:**

- El endurecimiento por deformación del material se ve afectado por el estado de pre-envejecimiento. Particularmente los estadios de máximo termoendurecimiento (EA, presencia de GPII y η') presentan bajos valores de θ y una mayor velocidad de recuperación dinámica, lo que propicia la estricción.
- El material con pre-EN presenta similar EPD que en la condición de SSS, lo cual indica que el efecto de la disminución del contenido de solutos en la SS sobre el EPD se ve compensado por el efecto que genera la evolución de pares S-V/complejos S-V y zonas GPI. Con el avance del EN la ductilidad disminuye (Figura 6.3), y el endurecimiento por deformación máximo permanece ~ constante (Figura 6.2).
- La evolución de los parámetros operacionales indican que los precipitados (GPI / GPII / η') son cortados por las dislocaciones durante la deformación plástica. No se observa evidencia de una transición al mecanismo de Orowan para la interacción de dislocaciones y precipitados para ninguna de las condiciones de envejecimiento estudiadas.
- El material con EN muestra un comportamiento destacado de EPD atribuible a la tendencia decreciente de $-d\theta/d\sigma$, lo que conduce a un importante EPD ($\sigma_{max} - \sigma_0$) ~ 328 MPa pese a que la inestabilidad plástica ($\theta = \sigma$ según el criterio de Considère) se ve propiciada por el creciente valor de $\sigma_0(t_{EN})$.

- El disímil comportamiento de EPD para los diferentes TT lleva a que la aleación AW-7075 alcance (para los TT estudiados) su máxima resistencia (σ_{\max}) con el TT de EN, $\sigma_{\max}(t_{\text{EN}} \sim 10^5 \text{min}) = 750 \text{MPa}$. Esto pese a que los valores máximos de σ_0 se observaron para los EA con $80^\circ\text{C} \leq T \leq 120^\circ\text{C}$ (ver Figura 5.35).
- Pequeñas variaciones de los parámetros operacionales bajo estudio pueden implicar notables consecuencias en el EPD por lo que el estudio sistemático y detallado de la evolución de los mismos durante envejecimiento es necesario.

Valga destacar que el conjunto de resultados y conclusiones presentado contribuye al conocimiento acerca del efecto de distintos pre-tratamientos de envejecimiento en el EPD de aleaciones Al-Zn-Mg-Cu. Aspecto de notable interés tecnológico; particularmente sobre el TT de EN en miras de la conformabilidad del material y sobre el EA 120°C en tanto TT empleado normalmente para conferirle al material sus propiedades mecánicas finales.

6.2.2 Presencia de fluencia discontinua /serraciones en la tensión.

Serraciones en la tensión se observaron en varias de las curvas σ - ϵ hasta aquí presentadas (ej. Fig. 5.1) dentro de la región de deformación plástica. Este fenómeno es un tipo de inestabilidad plástica localizada al que habitualmente se lo denomina efecto Portevin-Le Chatelier (PLC) y suele presentarse en aleaciones diluidas en determinadas condiciones de temperatura y velocidad de deformación ($\dot{\epsilon}$) [186], [187]. Según uno de los primeros modelos propuestos para soluciones intersticiales Fe-C [188], las serraciones se originan debido a la interacción entre átomos de soluto, vacancias y dislocaciones por un mecanismo tipo nubes de Cottrell [188] [189].

Para el caso particular de aleaciones termoenvejecibles de Al se han observado en estados tempranos de envejecimiento para un amplio rango de velocidades de deformación, $8 \times 10^{-5} \text{s}^{-1} \leq \dot{\epsilon} \leq 1 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ a T_{amb} [187], [190]. Estas interacciones van desapareciendo en la medida que disminuyen las vacancias y el soluto se conglomera [191], [192].

Actualmente, el efecto PLC se asocia al envejecimiento dinámico por deformación (DSA, por su abreviatura en inglés) [186], [193], [194], este puede resumirse en la interacción entre solutos migrantes (en presencia de sobresaturación de vacancias) con las dislocaciones en movimiento. El desplazamiento de las dislocaciones se ve impedido por los obstáculos (incluidos solutos) donde “se anclan temporalmente”, entonces comienza a incrementarse la tensión hasta aquel valor que permita que la dislocación “se desancla”, superado el umbral la tensión cae y la dislocación continua desplazándose, deformando el material. Se considera así que las caídas en la tensión “stress drops” suceden cuando las dislocaciones se liberan de los obstáculos. Esta situación llevada al comportamiento conjunto de todas las interacciones operantes entre dislocaciones y obstáculos genera las serraciones macroscópicas en las curvas σ - ϵ .

Las curvas σ - ϵ , obtenidas para el estado de SSS y bajo algunas condiciones de pre-envejecimiento, manifiestan una notoria presencia de serraciones. A continuación, en las Figuras 6.9 y 6.10 se presentan una serie de curvas en las que se encontró este comportamiento.

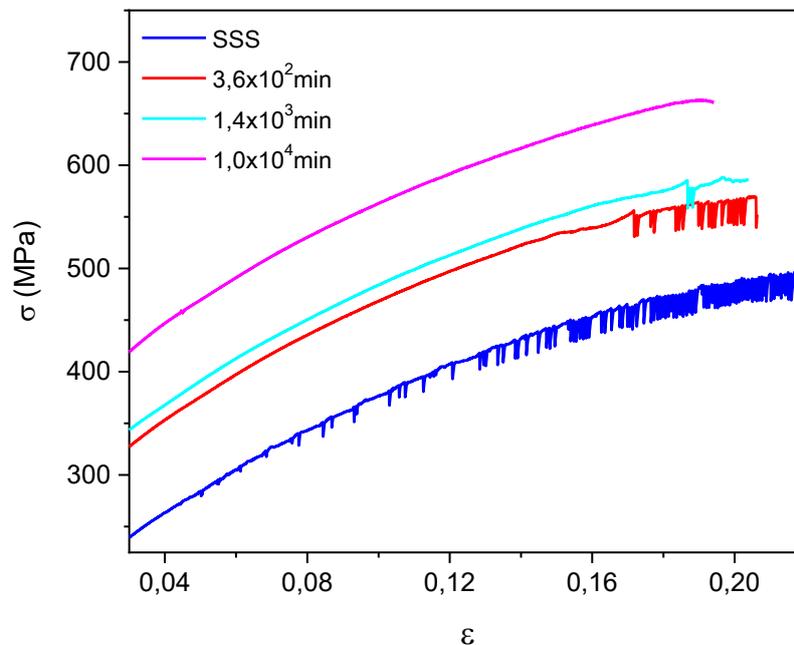


Figura 6.9 Serraciones de la tensión para el estado SSS y con distintos t_{EN} . Ensayos de tracción.

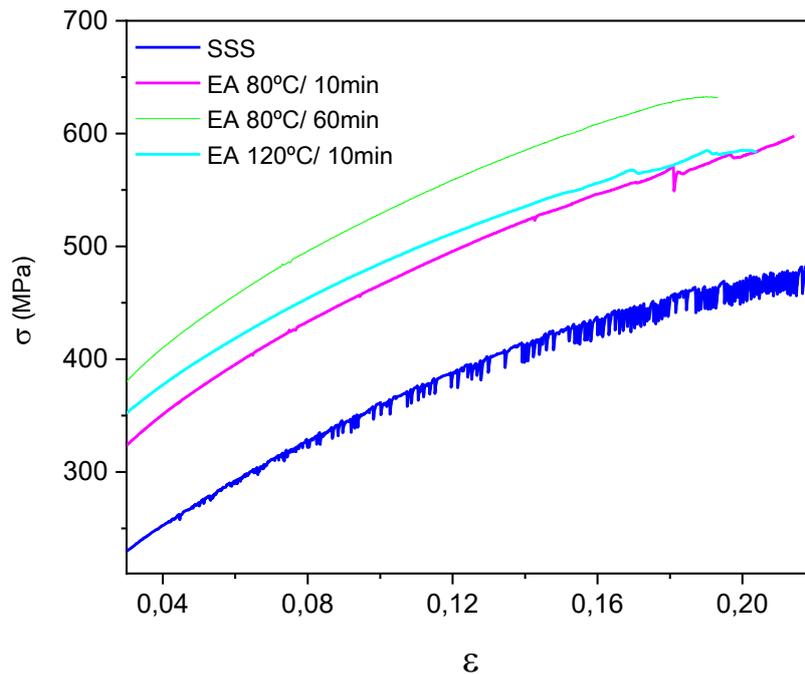


Figura 6.10 Serraciones de la tensión, material en estado SSS y con distintos EA. Ensayos de tracción.

En la Figura 6.9 se presentan curvas σ - ϵ para el estado SSS y con EN. Para el estado SSS, las serraciones se observan desde el comienzo de la deformación plástica y durante todo el ensayo del material hasta su rotura. La amplitud se presenta creciente con el aumento de la tensión, alcanzando valores superiores a los 20 MPa. El EN afecta notablemente la presencia de serraciones, para $t_{EN}=3,6 \times 10^2$ min se pueden visibilizar para $\epsilon > 0,16$, hasta el final del ensayo. Luego, con $t_{EN}=1,4 \times 10^3$ min el efecto PLC se aprecia reducido y acotado a $\epsilon > 0,18$ y prácticamente no es visible en la curva para $t_{EN}=1,0 \times 10^4$ min, a menos que esta se observe en detalle con una mejor resolución de imagen.

Por otra parte, en el material con EA a 80°C y 120°C (ver Figura 6.10), este efecto también fue apreciable aunque de modo reducido si se lo compara con la SSS o el EN. Se observó para $t_{env} \leq 720$ min para el EA 80°C y solo a los 10 min para el material con EA 120°C.

En las curvas correspondientes a EA 80°C con $60 \text{ min} \leq t \leq 720 \text{ min}$ y al EN con $t=1,0 \times 10^4$ min se observaron serraciones muy pequeñas, no visibles en las

figuras anteriores por lo que se presenta una región ampliada de algunas de ellas (Figura 6.11) para que puedan apreciarse las pequeñas interacciones aún presentes. A diferencia de la gran amplitud encontrada en estado SSS, para estos casos la amplitud es ~ 2 MPa.

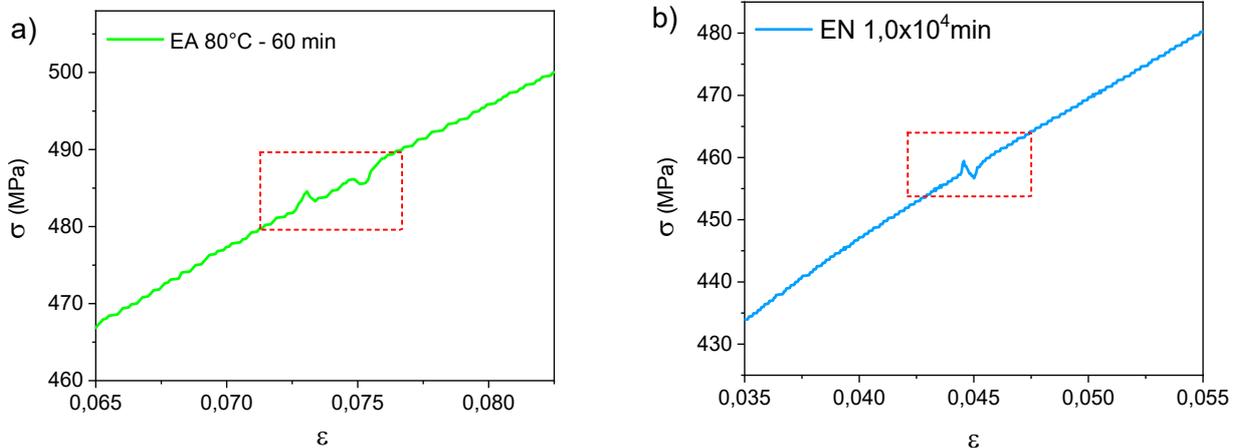


Figura 6.11 Serraciones de la tensión en región ampliada de las curvas σ - ϵ para dos estados de envejecimiento. a) EA 80°C, $t_{EA}=60$ min. b) EN, $t_{EN}=1,0 \times 10^4$ min.

Sobre este tipo de comportamiento plástico pueden estudiarse muchos aspectos [187], como las tensiones a las que tienen lugar las interacciones, su amplitud, frecuencia, forma, etc. Pero nos limitaremos a establecer un parámetro que nos permita cuantificar su presencia.

El mencionado parámetro se denomina $\Delta\tilde{\epsilon}$ y representa el segmento de ϵ en el cual se suceden las serraciones, permitiendo cuantificar como decrecen las interacciones entre soluto-vacancias y dislocaciones con el avance de los diferentes tratamientos térmicos abordados.

$$\Delta\tilde{\epsilon} = \epsilon_f^{\sim} - \epsilon_i^{\sim} \quad \text{ec. 6.2}$$

Donde ϵ_i^{\sim} y ϵ_f^{\sim} son los valores de deformación donde se distingue el inicio y el final de las serraciones en la tensión, respectivamente.

Las mediciones realizadas sobre las curvas σ - ϵ para los distintos TT se presentan en la Figura 6.12.

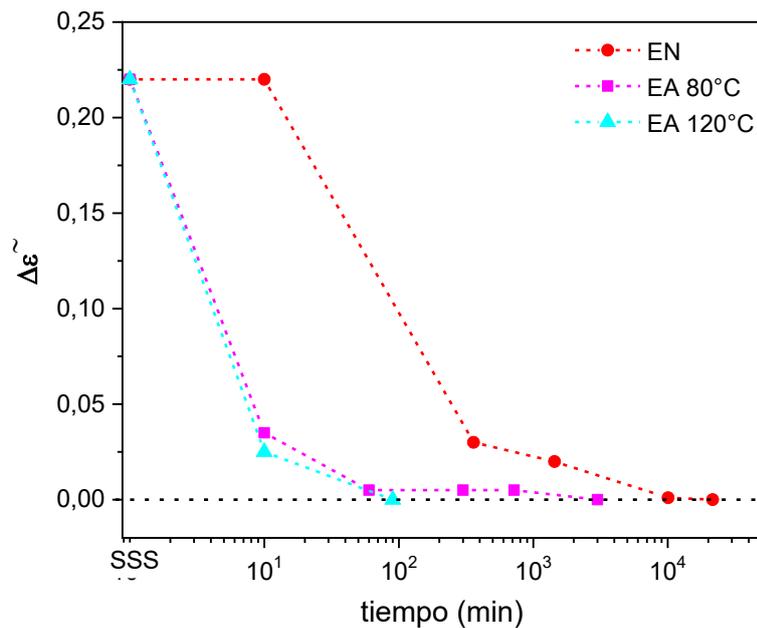


Figura 6.12 $\Delta\tilde{\epsilon}$ versus tiempo envejecimiento para el material en SSS y con distintos TT.

Para los tres envejecimientos presentados, las interacciones decrecen con el tiempo de envejecimiento y lo hacen más rápidamente en tanto la temperatura de tratamiento sea mayor. El último punto para cada TT de envejecimiento corresponde al tiempo para el cual ya no se aprecian serraciones en la tensión, se ubican sobre la línea punteada ($\Delta\tilde{\epsilon} = 0$).

Se vuelve evidente en el material con pre-EN las interacciones son significativamente mayores que para el material con pre-EA para mismos tiempos de envejecimiento y que además estas perduran aún cuando son inexistentes para los otros tratamientos.

Si relacionamos el avance del envejecimiento con la precipitación (transformación que implica el agrupamiento de átomos de soluto), es esperable que la disminución en la concentración de especies migrantes genere la desaparición de las serraciones, lo que ocurrirá antes en los tratamientos de mayor cinética de envejecimiento estrechamente relacionada con la temperatura. Si bien este es un aspecto a considerar, y deja claro que cuando el envejecimiento haya concluido no se observará el efecto PLC, no es suficiente para dar explicación a los resultados. Como puede verse en las

Figuras 6.11 y 6.12, para $t_{EN} \sim 10^4$ min aún persiste el efecto PLC y para el EA 120°C solo se observa para $t_{EA} = 10$ min, lo cual da indicios de que su presencia no puede asociarse solamente a la concentración de solutos en la fase matriz, ya que tal como se deduce de las curvas de envejecimiento para los distintos TT (ver Figura 5.32), aún resta gran cantidad de soluto sobresaturado en la fase matriz a los 10 min de EA 120°C, condición de pre-envejecimiento para la cual el efecto PLC es pequeño tanto en la magnitud de las serraciones ($\Delta\sigma$) como en su extensión ($\Delta\epsilon$) durante el ensayo de tracción.

Recapitulando, es interesante notar que pudo distinguirse la presencia de pares S-V durante los TT de EN y EA 80°C (RE anómala, subsección 4.5.3) y justamente son estos los pre-envejecimientos en los que el efecto PLC fue más notorio y sostenido con el t_{env} , en especial para el material con EN. Esto sugiere que la ocurrencia de DSA estaría asociada no solo a la concentración de soluto en la fase matriz sino también a la presencia de pares S-V, en vinculación con la movilidad de estos últimos. A este aspecto, vinculación del efecto PLC con la migración de pares S-V, ya se referían Panseri y Federighi en uno de sus trabajos basales [89] sobre la existencia de una gran energía de ligazón Mg-Vacancia “binding” y la buena movilidad de los pares a T_{amb} en aleaciones Al-Zn-Mg.

En este punto, valga destacar que si bien los pares S-V no fueron detectables mediante μ HV, su presencia se vuelve notable cuando el material está fluyendo, allí el efecto conjunto de una gran cantidad de pares S-V interactuando con las dislocaciones, generan variación en la tensión de hasta ~ 20 MPa.

Por último, vinculando el análisis del efecto PLC y el del endurecimiento por deformación (ver subsección 5.2.3 y 6.2.1), los cuales son por simultaneidad indisociables, se propone aquí en base a la evidencia experimental que la tensión de fluencia se ve incrementada por la interacción de las dislocaciones móviles con conjuntos de pequeños obstáculos (pares S-V, migrantes), es decir que durante la deformación plástica del material la tensión de fluencia durante el ensayo se ve ligeramente incrementada y como consecuencia el endurecimiento por deformación también para las condiciones en que se presenta el efecto PLC, principalmente para el estado SSS e inicios

del EN donde este tipo de interacciones se observa relevante. Notar que para el caso en que las serraciones se observan como pronunciadas “stress drops”, la curva σ - ϵ se observa como una envolvente con caídas de tensión de amplitud creciente con ϵ (como en curva SSS), mientras que serraciones pequeñas como las presentadas en la Figura 6.11 presentan otra “forma” y no parecen modificar sustancialmente el comportamiento general de σ - ϵ (se sugiere consultar en [187], [190], [191] acerca de distintos tipos de serraciones).

Lo dicho concuerda con la mayor ductilidad presente en el material bajo condición de flujo plástico inestable. Por otra parte, es necesario señalar que el efecto PLC también puede traer aparejado el deterioro de la calidad superficial de productos conformados, esto debido a la deformación plástica localizada (formación de bandas PLC) [190], [193]. En conocimiento de estos aspectos es que existe gran interés tecnológico en torno al estudio de DSA en miras de la conformabilidad y del desempeño mecánico de aleaciones termoenviejecibles base aluminio.

6.3 Contribuciones a la tensión de fluencia

Como se introdujo en el Capítulo 1, el aluminio puro presenta una resistencia mecánica pequeña (tensión crítica de corte (CRSS) $\approx 0,79\text{MPa}$), este valor es mucho menor que el valor teórico para una red FCC de Al $0,9\text{-}2,5\text{ GPa}$ [5], y es consecuencia de la presencia de defectos en la estructura cristalina. Siendo la activación del movimiento de una gran cantidad de dislocaciones el principal motivo por el cual se produce la deformación plástica del material a una tensión relativamente baja. Por ello el mejoramiento de la resistencia mecánica en aleaciones de aluminio se logra al dificultar el desplazamiento de las dislocaciones, lo que da lugar a varios mecanismos de endurecimiento en los que intervienen la interacción de las dislocaciones con bordes de grano, solutos, vacancias, dislocaciones, precipitados, etc.

En las aleaciones comerciales de aluminio se encuentran presentes varios mecanismos de endurecimiento y sus contribuciones a la tensión de fluencia o tensión de corte pueden considerarse aditivamente [5]:

$$\sigma_0 = \sigma_{Al} + \sum_i \sigma_i \quad \text{ec. 6.3}$$

Donde σ_{Al} es la tensión de fluencia del aluminio puro, y σ_i las contribuciones dadas por diferentes mecanismos de endurecimiento.

De tal modo, es posible estimar la tensión de fluencia del material analizando las contribuciones de los distintos mecanismos de endurecimientos presentes.

Otras expresiones acerca de la superposición de las contribuciones a la tensión de fluencia también son evaluadas en la bibliografía [195].

6.3.1 Estimación de la tensión de fluencia para el estado SSS

- *Interacción con partículas de 2da fase (σ_{ppt})*

Como se describió previamente en el Capítulo 3, las partículas de segunda fase de aleaciones 7xxx pueden separarse en tres grupos,

constituyentes intermetálicos, dispersoides y precipitados que evolucionan durante los TT el envejecimiento.

Los dispersoides por su escasa fracción de volumen, f_v , se desprecian (además se espera que muchos de estos estén en borde de grano) y las partículas responsables del termoendurecimiento se consideran inexistentes para el estado de SSS.

Por su parte, aunque los constituyentes intermetálicos sean no deseados (involucran principalmente a los elementos químicos de impureza, Fe, Si, Mn, etc.), estos se presentan inevitablemente en aleaciones comerciales de aluminio formando precipitados de baja solubilidad en la red FCC. Al realizar el análisis microestructural del material, su presencia fue significativa (ver Capítulo 3), por ello se evalúa su contribución a la σ_0 considerando el mecanismo de Orowan para la interacción dislocación-precipitados para lo cual basta con conocer el tamaño de las partículas y su fracción en volumen. A partir de allí, al considerarlos esféricos y homogéneamente distribuidos se puede obtener el espaciado promedio entre partículas (λ_P) (esta suposición conduce a la máxima contribución esperable por parte de los constituyentes intermetálicos)

La fracción en volumen de los constituyentes intermetálicos, ya fue discutida previamente en el Capítulo 3, se considera entonces $f_v \approx 0,016$. Acerca del área promedio de precipitados (\bar{a}) se obtuvo un valor de $\bar{a} = 34 \mu m^2$ (ver capítulo 3), esta magnitud es difícil de comparar con las reportadas en la bibliografía ya que depende fuertemente del tratamiento de conformado plástico. Sin embargo, al recordar que es posible que el análisis de constituyentes intermetálicos haya sobrevalorado las dimensiones de la población de partículas, es necesario realizar, al menos, una breve comparación de la magnitud medida \bar{a} para establecer con cierta prudencia su valor.

En el estudio realizado por Singh y col. [64] sobre los constituyentes intermetálicos en una aleación 7075, se presenta información acerca de la distribución de tamaños (volumen) de estas partículas en el material. Llamativamente se observa una distribución bimodal para la población de

partículas, centrada alrededor de $35 \mu\text{m}^3$ (~65% de las partículas) y $250 \mu\text{m}^3$ (~35% de las partículas) las de mayor tamaño.

Al comparar tales dimensiones con el valor promedio obtenido del análisis microestructural del material, $\bar{a} = 34 \mu\text{m}^2$ (equivalente a $158 \mu\text{m}^3$ si se consideran partículas esféricas), encontramos que este se ubica aproximadamente entre las dos modas antes mencionadas, lo cual indica en una primera comparación que los valores son coincidentes.

Ahora bien, si consideramos que a los efectos de las interacciones dislocaciones-precipitados, una población de partículas de gran tamaño, presentará para una misma f_v un mayor espaciado (λ_p) y por ende un efecto disminuido de endurecimiento (ver la ec. 6.4 a continuación), es que buscando valorar la contribución máxima posible por la población de constituyentes intermetálicos, optamos por utilizar la dimensión menor, $V=35 \mu\text{m}^3$ ($r=2\mu\text{m}$).

Utilizando entonces $f_v=0,016$ y $r=2\mu\text{m}$ se obtuvo un espaciado entre partículas ($\lambda_p \approx 29\mu\text{m}$). Dado que tal espaciado, no es lo suficientemente grande como para despreciar las dimensiones propias de los obstáculos debe considerarse la distancia superficial promedio de separación entre partículas ($\lambda_s \approx 25\mu\text{m}$) para luego obtener la contribución a la fluencia mediante la ecuación general de Orowan [23]:

$$\sigma_{ppt} = \frac{MGb}{\lambda_s} \quad \text{ec. 6.4}$$

Donde M es el factor de Taylor con valor 3,06 para materiales policristalinos FCC, G el módulo de corte del material (26,9 GPa) y b la magnitud del vector de Burgers (0,286 nm).

La contribución de los constituyentes intermetálicos obtenida según la ec.6.4 fue de ~0,9 MPa. Teniendo en cuenta que pueden encontrarse expresiones más detalladas de la ecuación de Orowan que conducen a estimaciones más exactas de la contribución de precipitados [23], [60], las mismas fueron valoradas y condujeron a valores ligeramente superiores de σ_{ppt} ~1,4 MPa, diferencia irrelevante para el análisis que aquí se propone sobre la contribución de estas partículas intermetálicas a la tensión de fluencia. El valor

hallado es, como se verá a continuación, prácticamente despreciable frente al resto de las contribuciones.

Valga señalar aquí, que los intermetálicos están constituidos por un fracción atómica mayoritaria de Al (ver capítulo 3, sección 3.2.2), lo que justifica la importante f_v (1,6%) presente para la escasa cantidad de Si y Fe en el material (en conjunto $\sim 0,2$ %p/p).

- *Contribución de bordes de grano (σ_{gb})*

La interacción entre bordes de grano y dislocaciones en metales policristalinos con tamaños de grano del orden de los μm , es usualmente valorada a través de la ecuación de Hall-Petch [196]:

$$\sigma_0 = \sigma_{Al} + \sigma_{gb} = \sigma_{Al} + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad \text{ec. 6.5}$$

Donde σ_{gb} es justamente la contribución de los bordes de grano a la tensión de fluencia del material, k es el coeficiente de Hall Petch que depende del material y d , el diámetro de grano promedio.

La contribución de bordes de grano será mayor en tanto mayor sea la densidad en volumen de bordes de grano, lo que está valorado en la ec.6.5 a través del diámetro. Por ello, en el caso particular del material bajo estudio en que los granos distan enormemente de ser esféricos, fue necesario establecer un diámetro equivalente (d_{eq}). Para establecer este, se utilizaron las mediciones microestructurales presentadas en el capítulo 3, obteniendo d_{eq} como el diámetro de una esfera con igual relación superficie/volumen que un elipsoide con las dimensiones de grano promedio (largo, ancho y espesor). Se obtuvo así $d_{eq} \sim 46\mu\text{m}$.

Considerando esta dimensión equivalente y $k \approx 0,12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para Al 7075 [60], [197] se obtuvo una estimación de la contribución de los bordes de grano, $\sigma_{gb} \approx 18 \text{ MPa}$.

Si considerando la falta de equiaxialidad y que el material es microestructuralmente anisotrópico, se opta por analizar la contribución de los bordes de grano evaluando por separado las tres dimensiones promedio medidas para las direcciones DL, DT_M y DT_m , es decir $155\mu\text{m}$, $90\mu\text{m}$ y $25\mu\text{m}$,

respectivamente. Se obtiene: $\sigma_{gb}(d=155\mu\text{m})\approx 10\text{MPa}$, $\sigma_{gb}(d=90\mu\text{m})\approx 13\text{MPa}$, $\sigma_{gb}(d=25\mu\text{m})\approx 24\text{MPa}$. Llamativamente, el promedio de estos tres valores, $\sim 16\text{MPa}$, es cercano a los 18MPa estimados utilizando $d_{eq}\sim 46\mu\text{m}$.

Queda a la vista que el endurecimiento por borde de grano varía notablemente para las distintas medidas de dimensión de grano. La diferencia máxima entre las σ_{gb} obtenidas es de 14MPa , valor para nada despreciable. Posiblemente la contribución σ_{gb} genere, al aplicar esfuerzos en distintas direcciones, pequeñas variaciones en la tensión de fluencia observada. Téngase en cuenta que, dado que el desplazamiento de las dislocaciones se da en múltiples direcciones en simultaneo, la diferencia de σ_{gb} entre distintas direcciones de esfuerzo aplicado, será siempre considerablemente menor que los 14MPa antes mencionados.

- *Contribución de solutos (σ_{ss})*

Las fuerzas de interacción solutos-dislocaciones, responsables del endurecimiento por solutos (discontinuidades en la red FCC de aluminio), dependen principalmente de las especies atómicas, de la diferencia de tamaño entre solutos y solvente (responsables en gran parte de los campos de tensión y distorsión de la red alrededor de los solutos), de la distribución electrónica (particularmente de la diferencia de e^- de valencia vinculados al enlace metálico) y por supuesto de la concentración de cada especie atómica en la SS.

Generalmente las contribuciones de las distintas especies en solución son consideradas aditivamente y la dependencia entre concentración y endurecimiento se asume $\sigma_{ss} \propto c^{2/3}$ [21], [133], [198]–[200], en correspondencia con el modelo propuesto por Labusch y Nabarro [199]:

$$\sigma_{ss} = K \sum_i c_i^{2/3} \varepsilon_{L,i}^{4/3} = \sum_i K_i^* c_i^{2/3} \quad \text{ec 6.6}$$

Siendo c_i la concentración de cada elemento químico en la solución sólida, $\varepsilon_{L,i}$ (parámetro de “misfit”) una magnitud asociada a cada especie atómica (i) proporcional a la resistencia que ofrecen los solutos al

deslizamiento de dislocaciones, K una constante y K_i^* constante respectiva a la especie atómica, i.

Debido a la escasez de datos reportados en la bibliografía (K_i^* (MPa/c^{2/3})) para la proporcionalidad propuesta $\sigma_{SS} \propto c^{2/3}$ (ec 6.6), también es usual utilizar una linealización, $\sigma_{SS} \propto c$, del modelo Labusch y Nabarro que permite expresar simplificadaamente la contribución σ_{SS} de la siguiente manera [5], [60], [199]:

$$\sigma_{SS} = \sum_i A_i c_i \quad \text{ec. 6.7}$$

Donde $A_i = d\sigma/dc_i$ es el respectivo coeficiente de proporcionalidad de cada elemento químico en la solución sólida.

Al evaluar los principales solutos presentes en el material (Mg, Zn y Cu, ver composición química en Tabla 2.1), considerando que para el estado SSS la concentración total de cada uno de estos elementos se encuentra disuelta (5,81Zn-2,47Mg-1,6Cu (%p)), y utilizando los coeficientes A_i [MPa/%p] de [60] (corresponden a datos de soluciones solidas binarias (Al-i) de alta pureza) en la ec.6.7:

$$\sigma_{SS} = 2,9 c_{Zn} + 18,3 c_{Mg} + 13,8 c_{Cu} \approx 85 \text{ MPa} \quad \text{ec. 6.8}$$

En relación al valor obtenido para esta contribución, debe tenerse en cuenta que es esperable que un cierto %p de los aleantes considerados esté involucrada en partículas intermetálicas por lo que no contribuiría a la σ_{SS} y contrariamente que el resto de los elementos aleantes no considerados (Fe, Mn, Si, Cr, Ti, etc.) puede que también contribuyan al presentarse parcialmente disueltos en la SSS.

- *Contribución de dislocaciones (σ_{dis})*

Para valorar la interacción entre las dislocaciones, es necesario considerar que el material fue sujeto a un proceso de fabricación con una severa deformación plástica durante el conformado (laminado de placas). Este tipo de proceso, al igual que los de extrusión, incrementan notablemente la densidad de dislocaciones [201]. La contribución de estas últimas a la tensión de fluencia del material está relacionada con su densidad y puede evaluarse según:

$$\sigma_{dis} = M\alpha Gb\sqrt{\rho_{dis}} \quad ec. 6.9$$

El significado y valores de M,G y b ya fue explicitado previamente, ρ_{dis} [m^{-2}] es la densidad de dislocaciones y α un factor adimensional cuyo valor va ~ de 0,2 a 0,5 para metales FCC. Aunque α suele considerarse constante, estrictamente no lo es, se ha observado que su valor decrece al aumentar ρ_{dis} [202], [203].

Considerando el orden de magnitud de ρ_{dis} esperable para aleaciones Al-Zn-Mg-Cu sujetas a procesos termomecánicos ($\rho_{dis} \sim 10^{14} m^{-2}$) [60], [165], [204], [205] similares a los que ha sido sometido el material bajo estudio y comparando en particular con los valores del trabajo de K. Ma y col. [60] en el cual se valora el decrecimiento de ρ_{dis} con el TT de solubilizado, se considera un valor de $\rho_{dis} = 5 \times 10^{13} m^{-2}$. Para tal magnitud de ρ_{dis} , se considera aquí apropiado, según bibliografía [60], [203], [205], considerar un valor de $\alpha = 0,24$.

Ya definidos los valores de ρ_{dis} y α , a partir de ec. 6.9 se estima una contribución por dislocaciones de ~42 MPa.

En vistas de la ec.6.3, al sumar las distintas contribuciones evaluadas e incorporando la tensión de fluencia para el aluminio puro, CRSS $\approx 0,79$ MPa, (en la bibliografía suelen considerarse otras contribuciones y/o valores de la aquí mencionada, a las que usualmente refieren como “frictional stress” del aluminio puro [5]) y considerando en el mismo término (σ_{Al}) la contribución dada por la presencia de vacancias retenidas por el templado en agua (a T ambiente) desde 480°C (incremento en CRSS $\approx 3,7$ MPa [5]), $M = 3,06$, $\sigma_{Al} \sim 14$ MPa, la tensión de fluencia para el estado SSS del material resulta:

$$\sigma_0 = \sigma_{Al} + \sigma_{ppt} + \sigma_{gb} + \sigma_{ss} + \sigma_{dis} \approx 160 \text{ MPa} \quad ec. 6.10$$

La estimación realizada, es cercana a los valores experimentales obtenidos (tracción ~ 154 MPa y compresión ~ 175 MPa), lo que habilita a considerar que la valoración de las diferentes contribuciones fue apropiada. El análisis realizado permite entonces valorar el peso relativo de cada una de las contribuciones.

En tal sentido, nótese que, a excepción de la contribución de los constituyentes intermetálicos, el resto de las contribuciones evaluadas son todas relevantes y de igual orden de magnitud. Si se distinguen según el orden de relevancia, los solutos parecen dominar las contribuciones, ($\sigma_{ss} \sim 0,53 \sigma_0$). En segundo lugar σ_{dis} representa una contribución importante ($\sigma_{dis} \sim 0,26 \sigma_0$) ligada al intenso proceso de conformado plástico del material. Por último, σ_{gb} y σ_{Al} , representan contribuciones menores, nada despreciables, en conjunto $\sim 0,2 \sigma_0$.

Puede que los dispersoides (despreciados en la estimación) también contribuyan, aunque en menor medida, a la σ_0 del material. La contribución σ_{gb} puede ser diferente según la dirección del esfuerzo aplicado, conduciendo a variaciones $\Delta\sigma_0 < 10\%$ según lo estimado mediante la ec. 6.5, diferencia coincidente con la anisotropía mecánica reportada en [97], [153], [154]. Particularmente para la aleación AW-7075 en estado SSS nuestros resultados no muestran anisotropía mecánica (manteniendo el tipo de ensayo: tracción o compresión) a T_{amb} para las orientaciones analizadas, (DT_M y DL), (ver sección 5.2.2). Este es un resultado a destacar dado que la microestructura del material es marcadamente asimétrica, los rasgos microestructurales que diferencian cada orientación o no contribuyen o bien se compensan.

Según la estimación aquí realizada, se comprueba que las contribuciones a la resistencia del material en estado SSS pueden evaluarse de forma independiente y sumarse linealmente para el análisis de la tensión de fluencia inicial en el límite elástico (σ_0), arribando a estimaciones aceptables. La valoración realizada es además de interés para una comprensión físico-metalúrgica de las propiedades mecánicas del material.

6.3.2 Evolución de la tensión de fluencia con t_{env} a partir de la SSS

El inicio de los TT de termoendurecimiento corresponde generalizadamente al estado de SSS. Para tal estado las contribuciones a la σ_0 ya fueron evaluadas a partir de las ecuaciones 6.3 a 6.10. Según el estudio de las transformaciones de fase que tienen lugar a partir del estado de no

equilibrio, SSS (ver capítulo 4), sabemos que a medida que transcurre el envejecimiento el soluto se conglera dando lugar a la aparición de partículas precipitadas (ppt), inicialmente de naturaleza metaestable, sobre las que existe particular interés por su efecto en las propiedades mecánicas del material.

Necesariamente para que esto ocurra la concentración de soluto en la fase matriz de Al disminuye en la medida que progresa el envejecimiento, como pudo observarse también en el capítulo 4 mediante mediciones de RE. En este escenario para la estimación de la tensión de fluencia durante envejecimiento puede plantearse:

$$\sigma_0(t_{env}) = \sigma_0(SSS) + \Delta\sigma_{ppt}^{\#} + \Delta\sigma_{SS} \quad ec. 6.11$$

$$\Delta\sigma_0(t_{env}) = \Delta\sigma_{ppt}^{\#}(t_{env}) + \Delta\sigma_{SS}(t_{env})$$

Donde el término $\Delta\sigma_{ppt}^{\#}$ corresponde a la contribución dada por las partículas formadas durante el envejecimiento (dimensiones de escala nanoscópica), se espera que sea positivo y creciente con el t_{env} siempre que éste se mantenga $t_{env} \leq t_{peakaged}$ y $\Delta\sigma_{SS}$ negativo en la medida que la SSS continúe expulsando soluto. Para los estados de sobre envejecimiento $t > t_{peakaged}$, usualmente asociados a un cambio en los mecanismos de interacción ppt-dislocación, las partículas superan cierto tamaño crítico y la contribución de los precipitados comenzaría a disminuir.

Acerca de las contribuciones $\sigma_{ppt}^{\#}$ y σ_{SS} pueden encontrarse múltiples expresiones para su estimación [60], [165], [195], [198], [206], [207]. Para la contribución de los precipitados, se considera aquí una expresión [195], [207] dependiente de la distancia promedio entre las partículas precipitadas y de su resistencia a ser cortadas, valorada mediante la curvatura máxima que adquieren las dislocaciones para lograr superar el obstáculo. Tal dependencia puede interpretarse esquemáticamente [158]:

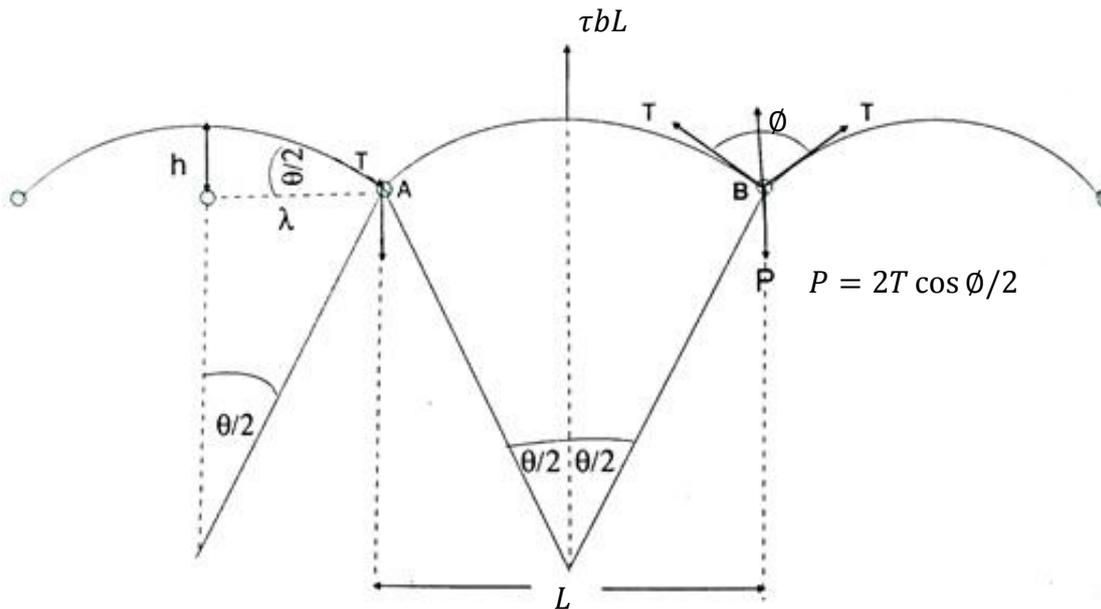


Figura 6.13 Esquema de la interacción dislocación-partículas bajo un esfuerzo de corte aplicado, τ . La dislocación se curva cuando su deslizamiento es impedido por los obstáculos (partículas) espaciados L . Fuente: Joshua Pelleg, *Mechanicals properties of materials*, (2013) [158].

En la Figura 6.13 puede verse una representación esquemática de la resistencia que provocan los obstáculos (fuerza P) al deslizamiento de una dislocación. La fuerza actuante, P , es equilibrada (al curvarse la dislocación) por la tensión de línea de la dislocación, T , ($P = 2T \cos \phi/2$). Cuando se alcanza el ángulo crítico de corte (también denominado ángulo de ruptura) $\phi = \phi_c$, la dislocación supera el obstáculo. Para ello, la fuerza τbL actuante sobre la dislocación, debe alcanzar un valor crítico (para $\tau = \tau_{corte}$) dado por la resistencia de la partícula a ser cortada, P_c :

$$P_c = 2T \cos\left(\frac{\phi_c}{2}\right) \quad \text{ec. 6.12}$$

$$P_c = \tau_{corte} bL \quad \text{ec. 6.13}$$

A partir de ec.6.12 y ec.6.13:

$$\tau_{corte} = \frac{P_c}{bL} = \frac{2T}{bL} \cos \frac{\phi_c}{2}$$

Considerando, $T \propto Gb^2$ [158], [207]:

$$\tau_{corte} \propto \frac{Gb}{L} \cos \frac{\phi_c}{2} \quad \text{ec. 6.14}$$

De la ec.6.14 es claro que la resistencia de una población de partículas a ser cortada por las dislocaciones puede expresarse mediante alguna función del espaciado entre ellas (L) y del ángulo crítico de corte ($\bar{\varphi}_c$).

En tal sentido, a continuación se presenta una de las expresiones propuestas para valorar la contribución de las partículas formadas durante envejecimiento a la tensión de fluencia del material [18], [195], [207]:

$$\sigma_{ppt}^{\#}(t_{env}) = \frac{MGb}{L} * R(\bar{\varphi}_c) \quad ec.6.15$$

$$R(\bar{\varphi}_c) = 0,9 * \cos^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\bar{\varphi}_c}{2}\right) * \left(1 - \frac{\cos^5\left(\frac{\bar{\varphi}_c}{2}\right)}{6}\right)$$

donde L es la distancia media entre obstáculos de morfología esférica [208]:

$$L = \bar{r} \left(\frac{2\pi}{3f_v}\right)^{1/2}$$

con f_v la fracción en volumen de precipitados y \bar{r} su radio promedio, ambos dependientes del tiempo, por lo que $L = f(t_{env})$.

Y $\bar{\varphi}_c$ el ángulo de ruptura promedio, relacionado a la curvatura a la cual la dislocación corta a la partícula, para obstáculos débiles $\bar{\varphi}_c \rightarrow 180^\circ$ y para obstáculos “fuertes” $\bar{\varphi}_c \rightarrow 0^\circ$. Al considerar que la resistencia de los precipitados es función de su tamaño [207]:

$$\bar{\varphi}_c = 2 \cos^{-1}\left(\frac{\bar{r}}{r_{crit.}}\right)$$

Donde $r_{crit.}$ es el radio promedio de precipitados para el cual se vuelven no cortables, la interacción ppt –dislocación para dimensiones mayores $\bar{r} > r_{crit}$ se corresponde con el mecanismo de Orowan (ec.6.4).

La variación de $\sigma_{ppt}^{\#}$ durante el envejecimiento será:

$$\Delta\sigma_{ppt}^{\#}(t_{env}) = \sigma_{ppt}^{\#}(t_{env}) - \sigma_{ppt}^{\#}(t_{env} = 0) = \sigma_{ppt}^{\#}(t_{env})$$

Al comienzo, en el estado de SSS, $\sigma_{ppt}^{\#}(t_{env} = 0) = 0$ ya que no hay aún formación de precipitados de escala nanoscópica.

Por otra parte, para valorar la contribución de los solutos a la σ_0 del material durante el envejecimiento, $\sigma_{SS}(t_{env})$, se considera que la fracción en volumen, f_v , de precipitados que se forma es directamente proporcional a la disminución del contenido de soluto, $c_i - c(t)$, y tiende a un valor final f_0 , cuando $c(t \rightarrow \infty) = c_0$. Lo que puede expresarse de la siguiente manera [133]:

$$\frac{f_v(t)}{f_0} \propto \frac{c_i - c(t)}{c_i - c_0} \quad ec. 6.16$$

con c_i la concentración inicial, $c(t)$ la concentración durante el envejecimiento, decreciente con el tiempo, c_0 la concentración de equilibrio y f_0 la fracción en volumen máxima, tanto c_0 como f_0 dependen de la temperatura de envejecimiento.

Siguiendo tal aproximación (ec. 6.16) y considerando $\sigma_{SS} \propto c^{2/3}$ (ver ec. 6.6), puede expresarse la contribución de los solutos según [209]:

$$\sigma_{SS}(t_{env}) = \sigma_{SS}(t_{env} = 0) \left[1 - \beta \frac{f_v(t_{env})}{f_0} \right]^{\frac{2}{3}} \quad ec. 6.17$$

Donde f_0 es la fracción en volumen máxima de precipitados a la T de envejecimiento, β es la fracción de la concentración inicial de soluto (c_i) expulsada de la fase matriz cuando $f_v(t_{env} \rightarrow \infty) = f_0$.

Valga recordar que $\sigma_{SS}(t_{env} = 0)$ corresponde al estado de SSS (involucra todo el soluto disponible), su valor puede obtenerse de la estimación previamente realizada, ec.6.11. Allí se consideró $\sigma_{SS} \propto c$ en vez de $\sigma_{SS} \propto c^{2/3}$ y se utilizaron los correspondientes valores de A_i (ec 6.9) reportados para la proporcionalidad lineal. La ec. 6.17 no requiere conocer ningún dato particular de las especies atómicas en solución, por ello se optó por una expresión con $\sigma_{SS} \propto c^{2/3}$ dado el sustento para tal proporcionalidad [133], [198]–[200].

La variación de la contribución σ_{SS} durante el EN será:

$$\Delta\sigma_{SS}(t_{env}) = \sigma_{SS}(t_{env}) - \sigma_{SS}(t_{env} = 0)$$

Por último, en relación a la interacción dislocaciones con precipitados y su contribución a la tensión de fluencia del material ($\sigma_{ppt}^{\#}$), es oportuno señalar que existen expresiones más elaboradas que la aquí empleada (ec.6.15), las cuales involucran mecanismos específicos de interacción precipitados–dislocación [208], [210], [211]. Para la aplicación de las mismas sería necesario conocer valores aceptables de varias magnitudes que no están disponibles en la bibliografía y no son posibles de obtener experimentalmente en este trabajo. Además, debe considerarse que la mayoría de la partículas precipitadas posiblemente combinen más de un mecanismo específico en su interacción con las dislocaciones, por lo que el análisis y distinción de los mecanismos de endurecimiento por precipitados actuantes es en general difícil de realizar. En este contexto, resta recalcar que con el formalismo utilizado se ha obtenido (como se verá) una aceptable estimación de la tensión de fluencia del material.

6.3.2.1 Estimación de $\sigma_o(t)$ para el EN

Para la valoración de la evolución de σ_o durante el EN, utilizando las expresiones 6.15 y 6.17 debe conocerse $f_v(t_{EN})$, $r(t_{EN})$, r_c y f_0 . Además de los valores de M, G y b y del valor inicial de $\sigma_o(SSS)$ y $\sigma_{ss}(t = 0)$.

Dada la concordancia entre $\mu HV(t)$ y $Q_{dis}(t)$ (ver Figura 4.16) de donde se puede suponer que no habría variaciones significativas en el tamaño de los precipitados GPI, podemos pensar que estamos frente a una distribución de tamaños estrecha. Se considera entonces que las dimensiones de los precipitados pueden describirse mediante un tamaño promedio $\bar{r}(t_{env}) = cte$.

Valga señalar que la simplificación de la morfología de las partículas precipitadas a esféricas con radio medio \bar{r} es particularmente adecuada para el EN ya que las zonas GPI son además de coherentes, esféricas [76], [212].

Para la valoración de $f_v(t_{EN})$ se cuenta con los resultados experimentales de la evolución de la fracción transformada durante el EN $\alpha(t)$ (ver ec.4.12). La fracción en volumen de GPI se considera: $f_v(t_{EN}) = \alpha(t_{EN})f_0$

Acerca de la f_0 , una primer noción acerca del valor esperable para el caso de precipitados coherentes como es el caso de las zonas GPI puede

obtenerse al considerar que tanto el Mg como el Zn son especies atómicas sustitucionales del aluminio en la red FCC. Así es que cuando el soluto se conglo mera y forma las zonas GPI (completamente coherentes con misma estructura cristalina que la fase matriz de Al [212]) las posiciones de la red estarán ocupadas principalmente por Mg, Zn y Al por lo que la f_v se corresponderá con el % atómico involucrado en las zonas. Nótese que esta situación es óptima para la aproximación propuesta por Shercliff y Ashby, ec. 6.16, pudiendo expresarse:

$$f_v = \text{concentración atómica contenida en las zonas GPI}$$

Para la situación extrema en que la precipitación involucre todo el soluto disponible en la formación de zonas GPI con relación atómica Mg:Zn~1 [87], [165], considerando asimismo la presencia de átomos de aluminio en su estructura (difíciles de cuantificar) [76], [87], [213], al observar las concentraciones atómicas en el material ~(Mg at.%2,86; Zn at.%2,51), y considerando una concentración significativa de aluminio ~30 at. % en los precipitados, se esperaría $f_0(GPI)=0,07$. Este valor proporciona un límite máximo para la fracción en volumen de GPI, involucrando incluso soluto que no precipitará en el EN dado que permanece en equilibrio en la solución sólida, aunque por otra parte no incorpora al Cu como posible elemento químico presente en las zonas GPI.

Para aproximar β (ver ec.6.17) se considera $c_i - c_0 \cong a_r f_0$, resultando:

$$\beta = \frac{c_i - c_0}{c_i} \approx \frac{a_r f_0}{c_i} \quad \text{ec. 6.18}$$

Donde c_i incorpora la concentración atómica inicial de los solutos Mg, Zn y Cu, $c_i \cong 0,06$, y a_r indica la fracción atómica de los precipitados correspondiente al conjunto de solutos (Mg, Zn y Cu), por lo que depende de la composición de las zonas GPI. El factor a_r se introdujo en vistas de la significativa concentración del Al en las zonas GPI.

Finalmente, para la estimación de $\sigma_0(t_{EN})$ mediante las expresiones hasta aquí presentadas, se realizó una revisión bibliográfica para establecer los valores de \bar{r} , r_{crit} y f_0 . Acerca de los valores de M, G y b no existe mayor

discrepancia, se utilizan los habitualmente aceptados. Los valores y sus respectivas referencias se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Datos utilizados para la estimación de $\sigma_0(t_{EN})$

<i>Magnitud</i>	<i>Valor</i>	<i>Referencias</i>
M	3,06	[5]
G	26,9 GPa	
b	0,286 nm	
\bar{r}	0,4 – 1,5 nm (~0,75 nm)	[26], [82], [166], [174], [214]
r_{crit}	4,6 – 5 nm (~4,8 nm)	[161], [165], [198]
$f_0 (T_{amb})$	0,06	[104]
a_r	0,72 (al considerar 36%at. Zn 36%at. Mg, resto Al)	A partir de datos en [104]
$\alpha(t_{EN})$	A partir de datos experimentales, ec 4.12.	
C_i (Cu, Mg, Zn)	0,06	Composición del material, reporte de Alcoa Europe
$\sigma_{ss} (t = 0)$	85 MPa	ec. 6.8
$\sigma_0(SSS)$	160 MPa	ec. 6.10

El valor de f_0 para el material con EN fue extraído de [104] donde no se explicita la evolución de f_v durante el EN, sino simplemente se indica el valor correspondiente a “varios meses” de EN de una aleación 7075 (Al, 5,63Zn, 2,56 Mg, 1,68 Cu %p/p) que según nuestros resultados correspondería a f_0 ($t_{EN} \sim 10^5 \text{min}$). Tal valor bien puede vincularse a un trabajo previo realizado por Deschamps y col. [82] en una aleación 7010 (Al, 6,5Zn, 2,3Mg, 1,5Cu %p/p) donde se reportan resultados sobre la f_v y el radio de las zonas GP, estos pueden verse en la figura a continuación:

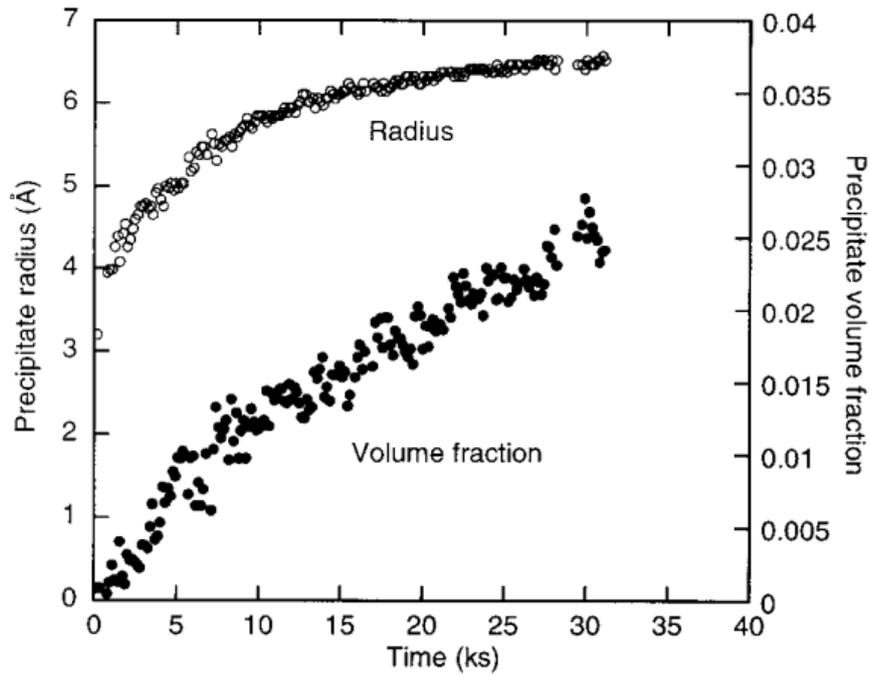


Figura 6.14 Evolución del radio y f_v de zonas GP en una aleación 7010 durante envejecimiento natural. Fuente: Deschamps y col.(2003)[82].

Si bien se presentan resultados solamente para el comienzo del EN, vemos que a los 30ks=500min la f_v es de $\sim 0,025$, si vinculamos sencillamente con nuestros resultados experimentales sobre la fracción transformada, obtenemos para $t=500\text{min}$, $\alpha \sim 0,35$, lo que nos conduce a esperar para $\alpha=1$ una $f_v \sim 0,07$. Este valor es coincidente en buena medida con el valor de $f_o=0,06$ reportado en [104] y con el límite máximo esperable al considerar la composición química del material $f_v \sim 0,07$ como ya fue planteado. Notar en este aspecto que la aleación 7010 posee una concentración algo mayor de Zn (6,5%p/p) si se la compara con la 7075 (Zn %p/p $\sim 5,8$). Es oportuno señalar la escasa información bibliográfica sobre la f_v durante el EN para aleaciones de la serie 7xxx.

A continuación, en la Figura 6.15 se presenta la estimación de $\sigma_{ppt}^{\#}(t)$, $\sigma_{ss}(t)$ y $\sigma_0(t)$ realizada a partir de las expresiones previamente introducidas en esta sección, utilizando los valores de las magnitudes de interés indicados en la Tabla 6.1.

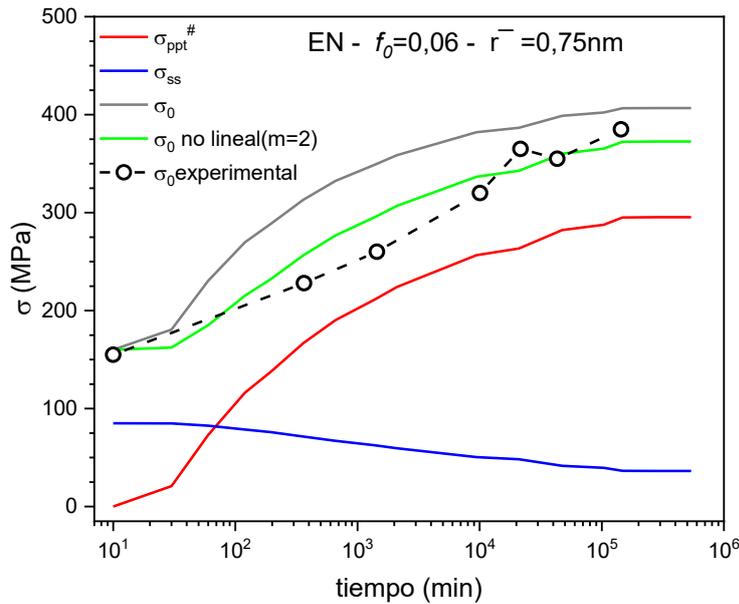


Figura 6.15, σ_0 , $\sigma_{ppt}^\#$, σ_{ss} vs t_{EN} estimados (líneas), junto a los valores de σ_0 obtenidos experimentalmente en tracción (DT_M), la línea punteada es una ayuda visual, $r_c=4,8nm$

Puede notarse en la Figura 6.15 que una de las curvas obtenidas indica “no lineal”, tal curva corresponde a la estimación de σ_0 mediante las mismas contribuciones pero considerando otro tipo de superposición, no lineal, del tipo [207]:

$$\sigma_0 = \sigma_i + (\sigma_{ss}^m + \sigma_{ppt}^{\#m})^{1/m} \quad ec. 6.19$$

Donde σ_i corresponde al resto de las contribuciones; $\sigma_{ppt}^\#$ y σ_{ss} se relacionan mediante m , una constante dependiente de la resistencia de los precipitados (varía entre 1 y 2). Para la curva “ σ_0 no lineal” se utilizó $m=2$. Acerca de esta constante no existe una justificación física clara. En ocasiones se la utiliza como un parámetro de ajuste. Su valor se considera vinculado a la resistencia relativa de los obstáculos implicados en cada contribución. Esta última, como se mencionó anteriormente, puede valorarse mediante un ángulo de ruptura ϕ_c , concepto que puede emplearse tanto para precipitados como para solutos [195], [207].

En el presente caso, donde tanto los solutos (contribución σ_{ss}) como las zonas GPI (contribución $\sigma_{ppt}^\#$) son en general obstáculos débiles,

$\phi_c \sim 178^\circ$ (solutos) y $\phi_c \sim 162^\circ$ (GPI $\bar{r} = 0,75nm$), la superposición pitagórica ($m=2$) se considera la más adecuada [165], [195], [207]. En [195] se propone una expresión para determinar el valor de m , mediante la cual, al considerar los obstáculos antes mencionados ($\phi_c \sim 178^\circ$ y $\phi_c \sim 162^\circ$), se obtiene $m \approx 1,99$.

Como puede verse en la Figura 6.15, al parecer este tipo de superposición mejora la estimación principalmente en el intervalo de $\sim 10^2$ min a $\sim 10^4$ min, donde la curva gris " σ_0 " muestra una diferencia de hasta ~ 90 MPa con los valores experimentales " σ_0 experimental". La curva σ_0 no lineal resulta aceptable si se observa la variación total de σ_0 durante el EN ($\Delta\sigma_0(t = 10^5) \sim 230$ MPa) y se la compara con las diferencias máximas entre los valores estimados y experimentales (~ 30 MPa).

En este punto es interesante analizar la influencia de las magnitudes consideradas en la estimación (Tabla 6.1), para ello en la figura a continuación se presenta gráficamente el efecto tanto de \bar{r} como de $f_0(T_{amb})$ en la estimación de σ_0 . Modificar \bar{r} afecta la contribución $\sigma_{ppt}^\#$ mientras que variar $f_0(T_{amb})$ afecta a ambas, σ_{ss} y $\sigma_{ppt}^\#$. El valor de f_0 parece estar bastante acotado $\sim 0,06$ mientras que \bar{r} presenta en la bibliografía un rango amplio de valores $0,4nm \leq \bar{r} \leq 1,5nm$. Todas las curvas estimadas que se presentan en la siguiente figura se realizaron utilizando la superposición expresada en la ec. 6.19 con $m=2$, a la cual se la suele denominar superposición pitagórica.

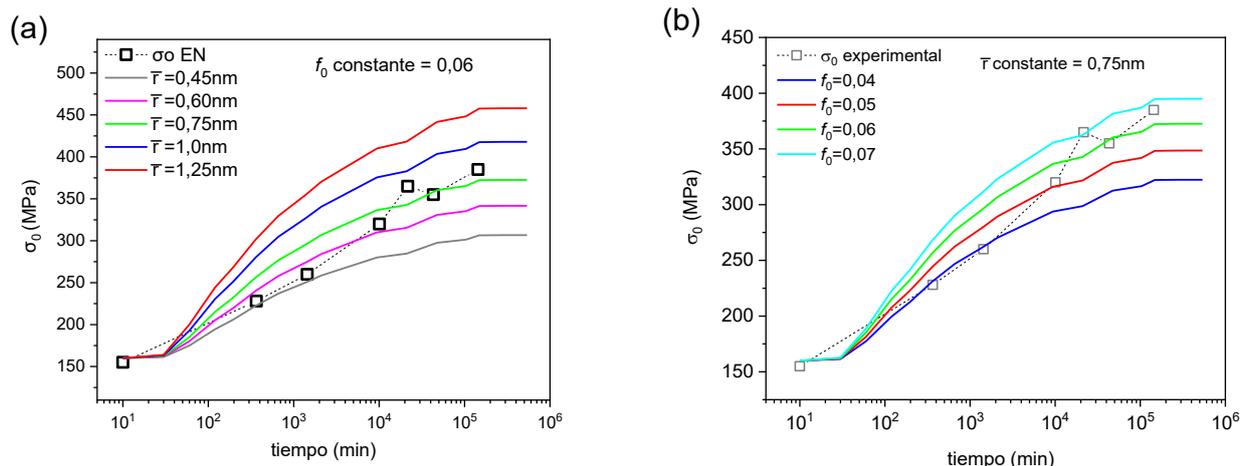


Figura 6.16 σ_0 estimado versus t_{EN} . (a) distintos valores de \bar{r} , $f_0 = 0,06$. (b) distintos valores de f_0 , $\bar{r} = 0,75 nm$. Se incorporan en ambos gráficos los valores de $\sigma_0(t)$ experimentales.

Es evidente que la contribución $\sigma_{ppt}^{\#}$ es dominante de la $\Delta\sigma_0$ durante el envejecimiento. La evolución de $\sigma_0(t_{EN})$ presenta una marcada dependencia con la f_v de partículas de segunda fase precipitada (ver Figura 6.16(b)) y con las dimensiones de las partículas (ver Figura 6.16(a)). En relación a sus dimensiones, puede encontrarse notable información en el trabajo de Zhang y col. [165], de donde se extrajo la figura que se presenta a continuación.

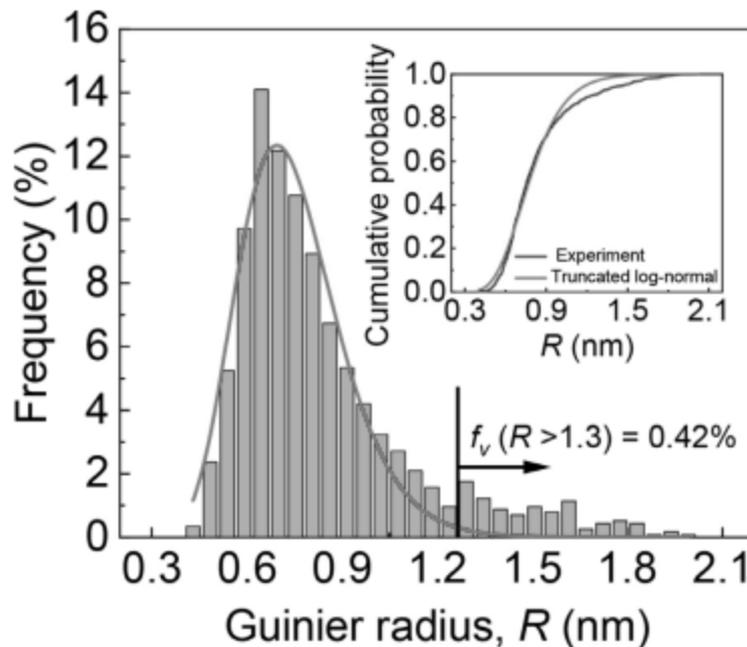


Figura 6.17 Histograma de la distribución de tamaños de la población de partículas precipitadas en una aleación 7xxx (Al; 4,7Zn; 1,4Mg; 0,3Mn; 0,3Fe %p/p), envejecida naturalmente durante 1440h. En gráfico inserto: probabilidad acumulada. Para más detalles ir a la fuente: Zhang y col.(2021), [165].

El histograma de la Figura 6.17 permite evaluar la aproximación realizada en torno a las dimensiones de las partículas GPI (se consideró un radio promedio), al observar para cierto estado de envejecimiento la distribución de tamaños de la población de partículas. Puede verse una distribución cuya moda corresponde $\sim 0,7\text{nm}$ y que contiene $\sim 80\%$ de los precipitados con dimensiones, $R \leq 0,9\text{nm}$.

Si bien el estudio de Zhang y col. [165] corresponde a una aleación diluida (4,7Zn; 1,4Mg %p/p) con respecto a la aleación 7075, en la que

claramente se espera una menor f_v , los resultados evidencian las dimensiones características de las zonas GPI y una distribución de tamaños bastante acotada y simétrica (región central entre 0,6nm y 0,9nm). Sus resultados experimentales [165] indican una evolución del radio promedio de conglomerados durante el envejecimiento natural que manifiesta un incremento del radio de las zonas GP de $\sim 0,06$ nm entre los $7,2 \times 10^3$ min y $8,6 \times 10^4$ min.

Tales resultados permiten contextualizar los valores de \bar{r} evaluados en la Figura 6.16 (a). Claramente $\bar{r} \approx 0,75$ nm es la dimensión promedio de partículas con la que mejor se ajustan los resultados experimentales propios (σ_0), al considerar simplificada un radio promedio constante durante todo el envejecimiento. Tal valor, resulta estar en buen acuerdo con la distribución de tamaños de la Figura 6.17.

❖ **Crecimiento del tamaño de precipitados**

Como se observó hasta aquí, la estimación realizada muestra buena concordancia entre la magnitud de σ_0 “experimental” y “estimada” (ver Figura 6.15), sobre todo al considerar una superposición pitagórica entre las contribuciones σ_{ss} y $\sigma_{ppt}^\#$, ($\Delta\sigma_{max} \sim 35$ MPa). Aunque, es interesante notar, que la tendencia de la estimación, su traza, muestran cierta discrepancia con la evolución de los valores experimentales, particularmente visible en la región central del envejecimiento (alrededor de $\sim 10^3$ min), donde la estimación muestra una traza convexa (ver Figura 6.15).

En vistas de lo cual, al observar la evolución de las dimensiones de precipitados en la Figura 6.14, el crecimiento del tamaño de precipitados reportado en [165], el efecto de \bar{r} en la Figura 6.16 (a) y dado que es esperable por tratarse de un proceso difusivo que se suceda un crecimiento de \bar{r} con el avance del EN, y teniendo en cuenta además que la estimación se realiza durante el termoenvejecimiento hasta saturación (desde SSS hasta $\sim 10^6$ min), resulta lógico y esperable que la simplificación de las dimensiones de precipitados a un $\bar{r}(t) = cte.$ presente limitaciones en la descripción de la

microestructura de precipitados durante el EN y consecuentemente se vuelva evidente en la σ_0 estimada (como parece verse en la Figura 6.15).

Por lo que, en un intento por mejorar la comprensión de la evolución microestructural y su efecto en la tensión de fluencia del material, se analiza el efecto de la variación de las dimensiones de precipitados (visto que \bar{r} influye notablemente (Figura 6.16 (a)) teniendo en cuenta lo visible en la Figuras 6.14 y 6.17. Para ello, se incorpora a la estimación, una variación de las dimensiones de zonas GP con el tiempo de envejecimiento, en el rango de dimensiones de $\sim 0,40\text{nm}$ a $\sim 0,85\text{nm}$, considerando una dependencia lineal con el $\log(t)$: $\bar{r}(t(\text{min})) = 0,113 \log(t) + 0,27$. Se considera que el crecimiento de $r(t)$ se detiene cuando la fracción transformada se completa ($\alpha=1$).

En la figura a continuación se incluyen las estimaciones incorporando entonces el crecimiento de \bar{r} durante el EN.

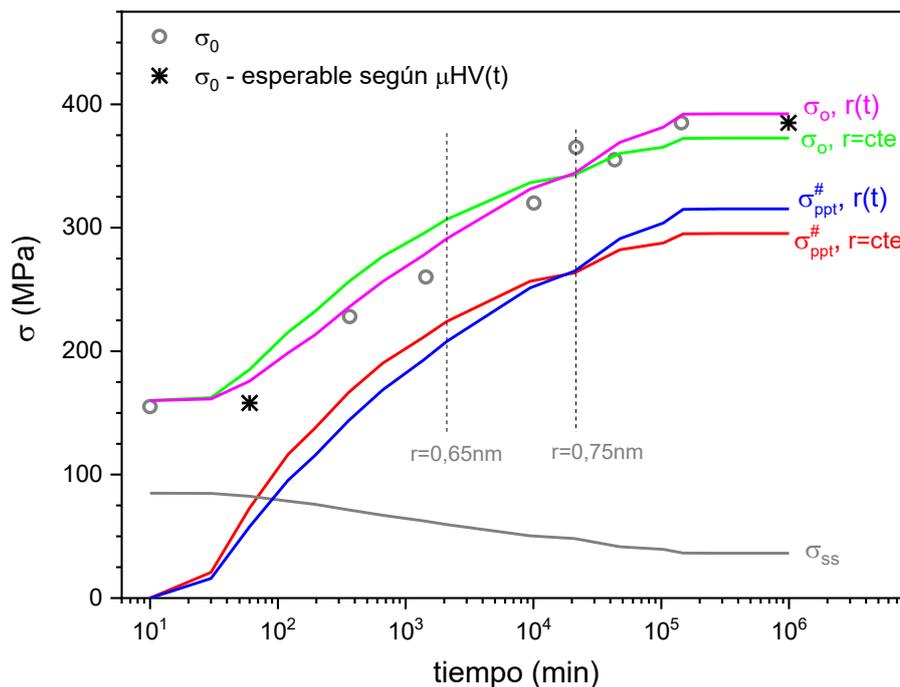


Figura 6.18 Valores estimados (líneas) σ_0 (superposición pitagórica), $\sigma_{ppt}^#, \sigma_{ss}$ vs t_{EN} , con $\bar{r} = 0,75\text{nm}$ y con $\bar{r}(t) = 0,113 \log(t) + 0,27$, junto a los valores de σ_0 obtenidos experimentalmente en tracción (DT_M) y esperables según resultados de μHV .

Puede apreciarse que el crecimiento del radio afecta la contribución $\sigma_{ppt}^{\#}$ (ver ec. 6.15) mientras que σ_{ss} es independiente de \bar{r} . Al evaluar la superposición pitagórica de las contribuciones (ver ec.6.19) se obtiene $\sigma_0, \bar{r}(t)$, que al ser comparada con la estimación con $\bar{r} = cte$ muestra que al considerar $\bar{r}(cte) = 0,75nm$ se tiene una sobrevaloración de σ_0 en el intervalo de t (10^2 ; 10^4min) y una subvaloración a $t > 10^5min$. El cruce de las líneas estimadas se sucede donde el valor de $\bar{r}(t)$ es coincidente con $\bar{r} = 0,75nm$ ($t_{EN} \sim 2 \times 10^4min$).

Es notable como al haber introducido el crecimiento del tamaño de precipitados durante el envejecimiento, las ecuaciones utilizadas para la estimación logran describir muy bien tanto la magnitud de la tensión de fluencia como su evolución, traza de la curva. Si bien es necesario dar sustento experimental a la evolución de las dimensiones durante el envejecimiento, como primer aproximación, la función introducida resulta razonable y acotada a los resultados en [82], [104], [165]. En particular para $\alpha=1$ ($f_v=0,06$) se adoptó el valor $\bar{r} = 0,85nm$, concordante con lo reportado por Deschamps y col. (2014) [104] y Zhang y col. (2021) [165] para $t \sim 10^5min$.

Algunos aspectos a mencionar:

- La estimación realizada indica que la contribución principal a la σ_0 del material con EN se debe principalmente a la formación de zonas GPI.
- Al parecer las contribuciones $\sigma_{ppt}^{\#}$ y σ_{ss} pueden estudiarse satisfactoriamente al considerar las proporcionalidades $\sigma_{ppt}^{\#} \propto f_v^{\frac{1}{2}}$ (ver ec. 6.15) y $\sigma_{ss} \propto c^{2/3}$, con $\Delta c(t) \propto f_v(t)$ (ver ec. 6.17).
- Para la estimación de $\sigma_0(t)$ durante el EN resultó más adecuada la valoración de las contribuciones $\sigma_{ppt}^{\#}$ y σ_{ss} mediante la ec. 6.19, con $m=2$.
- Al respecto del análisis de $\sigma_{ss}(t)$, queda visto que con las consideraciones planteadas es más que suficiente para estimar este término, complejizar la expresión para que la estimación se aproxime aún más al estado real de la solución sólida y de allí a su contribución σ_{ss} traería asociadas pequeñas variaciones que pueden despreciarse

frente a la magnitud total de σ_0 . De hecho en varios trabajos se asigna $\beta=1$ sin mayor consideración [206], [209].

- Es necesario contar con información precisa acerca de la fracción en volumen de las partículas precipitadas durante el envejecimiento ya que ésta afecta directamente al término $\sigma_{ppt.}^{\#}$, por demás influyente en la estimación de $\sigma_0(t_{env})$, existe escasa información acerca de la misma en la bibliografía. Notar en este aspecto que la evolución de $f_v(t)$ dependerá de la composición particular del material y del TT.
- El tamaño de los precipitados dentro del rango de valores reportados (ver Tabla 6.1) afecta notablemente al valor de $\sigma_{ppt.}^{\#}$. Es conveniente valorar el crecimiento del tamaño de los precipitados, principalmente cuando la estimación se realiza en un intervalo extendido de tiempo.
- La distribución de tamaño de partículas se presenta bastante estrecha, aspecto que, frente a la diferencia entre $\bar{r}(t)$ de GPI y $r_{crit}(\sim 4.8\text{nm})$, indica que prácticamente el total de las partículas de segunda fase formadas durante el EN endurecen al material mediante el mismo mecanismo de interacción con las dislocaciones.

De modo que la aproximación realizada: las dimensiones de los precipitados pueden describirse mediante un tamaño promedio $\bar{r}(t_{env})$, resulta aceptable por lo estrecho de la distribución y permite una buena estimación del aporte $\Delta\sigma_{ppt.}^{\#}$, debido a que la población de partículas formadas no alcanza dimensiones que activen el mecanismo de Orowan.

Tras estos comentarios, valga destacar que pudo realizarse la estimación valorando una serie de aspectos (posiblemente los principales) que afectan a la tensión de fluencia plástica del material. Posiblemente las nociones y ecuaciones hasta aquí introducidas puedan utilizarse para estimar el comportamiento frente a la evolución de otras microestructuras de precipitados. En particular, para los TT de EA 80°C y 120°C la información con la que se cuenta no es suficiente, más aún si se consideran las secuencias de precipitación implicadas en tales envejecimientos.

6.4 Análisis de las transformaciones durante el EN

Luego de las nociones introducidas y del análisis realizado, es posible profundizar la interpretación, vincular y destacar algunos de los resultados anteriormente presentados, e introducir además algunos comentarios:

- 1- Observando la evolución de RE^* y μHV durante el EN: según los resultados presentados en la Figura 4.13, al parecer la RE^* crece desde $t=0$, (es decir ni bien se temple), aunque el inicio a tiempos cortos no se vea, es perfectamente razonable que así suceda. Por otra parte, la dureza, tiene un tiempo sin modificaciones, aproximadamente 1 hora. Si se tiene en cuenta que el aporte a la dureza (o tensión de fluencia) de los solutos al inicio del EN es la principal contribución (σ_{SS} , representa $\sim 0,53 \sigma_0$ para el estado SSS y persiste como una contribución importante a tiempos cortos $\sim 10^2$ min), se esperaría que al disminuir su concentración con el inicio de la descomposición de la SSS, como sugiere la curva de RE, el material se ablandara por disminución de solutos o se endureciera por la formación de conglomerados pequeños, ninguna modificación se percibe. Una explicación posible para este comportamiento es que para μHV se compense la pérdida de soluto (ablandamiento) con la contribución de los pequeños conglomerados (endurecimiento). Es decir que los pares, complejos S-V y pre-precipitados ofrezcan algún obstáculo al deslizamiento de las dislocaciones que frente al ablandamiento debido a la contribución $\sigma_{SS}(t)$ y dentro de la precisión experimental no evidencie variación alguna en el intervalo inicial de la curva μHV . Al parecer Q_{dis} comienza a percibir la descomposición de la SSS (formación de partículas de segunda fase) un corto tiempo antes que μHV , a los 60 min ya evidencia una evolución en Q_{dis} que representa $\sim 6\%$ de la transformación (ver Figura 6.19 y 6.20, a continuación, en las páginas siguientes.)
- 2- Evolución de las dimensiones de precipitados: en la siguiente figura se presentan conjuntamente Q_{dis} y RE^* durante el EN, del análisis comparativo de estas curvas surgen algunos aspectos a mencionar.

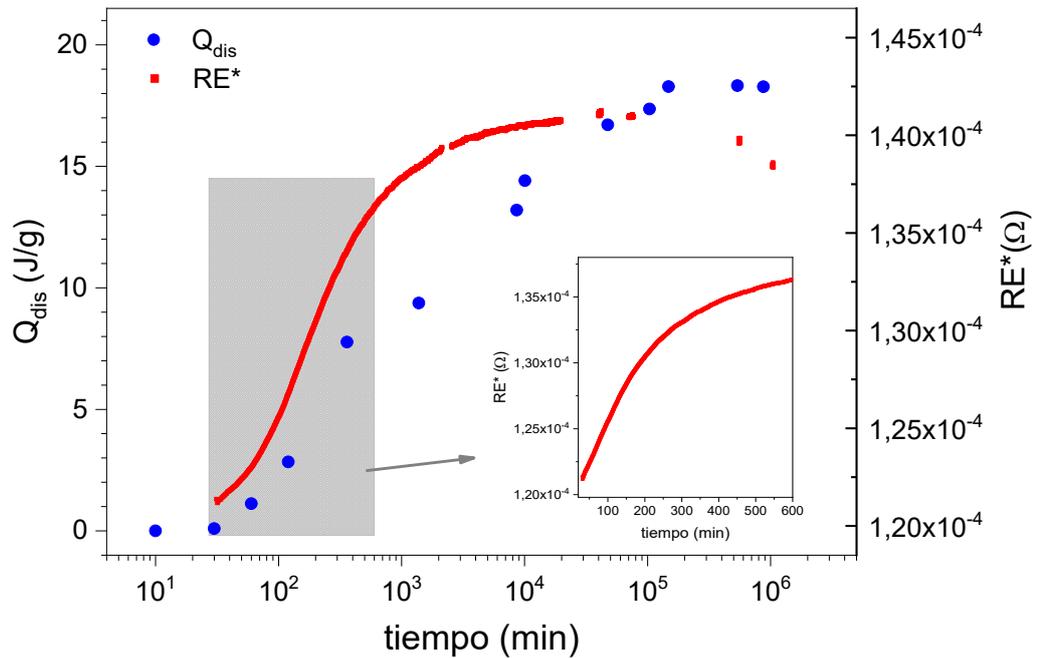


Figura 6.19 RE*, ■ y Q_{dis}, ●, en función del tiempo de EN. En gráfico inserto: RE* vs t_{EN} (escala lineal), corresponde a la región recuadrada.

Como ya fue discutido, la curva anómala de la RE*(EN) evidencia la formación de pares y complejos S-V y evolución de pequeños conglomerados (pre-precipitados) (ver sub-sección 4.4.2.2). Por otra parte, la magnitud Q_{dis} evidencia la cantidad (moles o f_v) de partículas de segunda fase (producto de la descomposición de la SSS a T_{amb}) sensible a disolverse en el calentamiento. Puede que incluya disolución de pre-precipitados, claro que la posibilidad de detección al comienzo del EN puede que se vea limitada por la sensibilidad del equipo (DSC) y las limitaciones agregadas por el procesamiento de la señal. La evolución de Q_{dis} se vincula entonces con la f_v precipitada ya que mayoritariamente los precipitados formados a T_{amb} son inestables frente al calentamiento hasta ~155°C.

Es evidente que la pre-precipitación (RE*) manifiesta una evolución temporal diferente a Q_{dis} (o f_v). RE* alcanza el 80 % de su variación a t~10³min con una tasa dRE*/dt máxima al inicio (ver gráfico inserto en la figura 6.19) (allí la formación de pares y complejos S-V sería máxima) y

decreciente con el avance del EN. Superados los 10^3 min de EN, la RE^* se aproxima lentamente a su máximo, a $\sim 4 \times 10^4$ min el incremento de RE^* por formación de pre-precipitados y la disminución por pérdida de solutos en la matriz se iguala. Es decir que la formación de pre-precipitados se presenta notablemente disminuida a tiempos dos órdenes de magnitud antes de alcanzar el final de la precipitación $\sim 10^5$ min.

Al considerar a la pre-precipitación como el proceso de formación de embriones, algunos de los cuales (núcleos) evolucionarán en zonas GP, se vuelve evidente que frente a un proceso de nucleación disminuido ($t > 10^3$ min), el crecimiento de la f_v estará acompañado principalmente por el crecimiento del tamaño de los núcleos/precipitados ya existentes (mayoritariamente GPI). Para un número de precipitados por unidad de volumen aproximadamente constante, f_v y \bar{r} crecerán en simultáneo, en la medida que la solución sólida continúe expulsando soluto.

Esta interpretación coincide con los resultados experimentales en [165], donde se reporta para $7,2 \times 10^3$ min y $8,6 \times 10^4$ min de EN una densidad en número de precipitados aproximadamente constante $\sim 3,17 \times 10^{24}$ partículas/ m^3 y en simultáneo el crecimiento de \bar{r} y f_v . Algunos de los resultados de Zhang y col. [165] fueron introducidos y contextualizados previamente, corresponden a una aleación con menor contenido de solutos, pese a ello el sistema se comporta similar a la aleación AW-7075.

- 3- Evolución de la fracción en volumen de precipitados: como se introdujo anteriormente, la información sobre $f_v(t)$ es de central importancia para la estimación de σ_o . $\Delta\sigma_{ppt}^\#$ y $\Delta\sigma_{ss}$ dependen de ella. Además, otras propiedades de interés, que sufran modificaciones durante el envejecimiento puede que estén vinculadas directamente con su evolución (no es el caso de la resistividad (ρ)).

Por ello, es importante destacar que se han obtenido resultados hasta saturación de la fracción transformada durante el EN, mediante estos puede obtenerse $f_v(t)$, según:

$$f_v(t) = \alpha(t) \cdot f_o = \frac{Q_{dis}(t)}{Q_{dis}(t \rightarrow \infty)} \cdot f_o \quad ec. 6.20$$

Para la magnitud f_o , se consideró la reportada en [104]. $\alpha(t)$ se obtuvo experimentalmente mediante la evaluación de Q_{dis} sobre los termogramas (DSC) para el material con pre-EN (ver subsección 4.4.2.3), los resultados obtenidos revelan la cinética de la precipitación (ver Figura 6.20 a continuación). Como se ha mencionado previamente, este tipo de resultados no abundan en la bibliografía, de hecho no habían sido reportados con anterioridad para la transformación completa, desde SSS hasta $t \sim 10^6$ min.

En Deschamps y col. [82] (ver en Figura 6.14), se presentan resultados experimentales de la fracción en volumen de zonas GP durante los primeros 500 min de envejecimiento natural (aleación 7010).

Considerando, como indica el mismo autor en un trabajo posterior, [104], una $f_o=0,06$ para el EN (aleación 7075), se obtuvo la fracción transformada relativa, $\alpha(t) = f_v(t)/f_o$, esta se incorpora en la figura a continuación para su comparación con: $\alpha(t) = \frac{Q_{dis}(t)}{Q_{dis}(t \rightarrow \infty)}$.

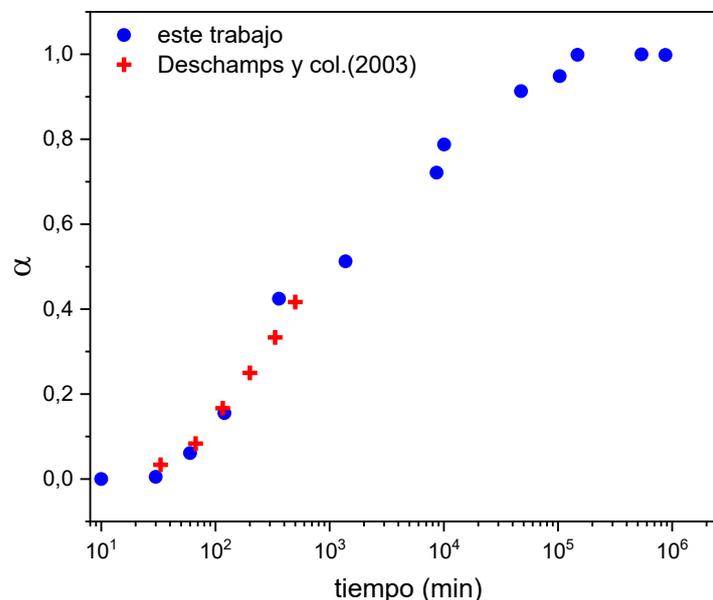


Figura 6.20 α versus tiempo de EN. Datos experimentales propios y de Deschamps y col.(2003)[82] considerando $f_o=0,06$.

El valor de f_o puede ser mayor a 0,06 para la aleación (7010) [82] ya que contiene más soluto que la 7075 [104]. De todas formas la diferencia

en f_0 se estima pequeña $<0,01$, se evaluó encontrando que si bien afecta ligeramente los valores de α , no cambia lo observable en la Figura 6.20. La fracción transformada $\alpha(t)$ obtenida de [82], [104] es coincidente con los resultados propios.

Por último, es prudente señalar que existe cierta incertidumbre sobre la f_v obtenida vinculada a una posible evolución de la composición química de las zonas GP durante el EN. Este aspecto, no analizado, puede influir en la ΔH asociada a la disolución de los conglomerados (variación de ΔH_p (entalpía molar de disolución), M_p y δ_p con la composición, ver capítulo 4, ec. 4.2), con lo que Q_{dis} modificaría su proporcionalidad con la f_v de precipitados, considerada constante en la ec. 6.20. Pese a ello, frente a la consistencia de los resultados obtenidos en la estimación de σ_0 durante el EN y la concordancia encontrada con los valores de α obtenidos mediante otra técnica (SAXS - Sincrotrón) [82], [104], es posible que el error asociado no sea significativo para los fines que aquí se persiguen.

Puede concluirse que: la determinación mediante DSC del calor de disolución durante un calentamiento isócrono, asociado a las zonas GPI, al ser evaluado para distintos pre-EN, es decir $Q_{dis}(t)$, resulta ser un método adecuado para estudiar la cinética de precipitación en el EN.

- 4- Tras el análisis realizado, que permite cierto entendimiento de la dependencia entre microestructura de precipitados y propiedades mecánicas, y al volver sobre el análisis e interpretación de la Figura 4.16, evolución de Q_{dis} y μHV durante el EN, surge que:

La proporcionalidad $Q_{dis} \propto \mu HV$ que allí se manifiesta, no resulta ser un rasgo intrínseco del envejecimiento, sino más bien, en parte, una coincidencia.

Q_{dis} refleja la evolución de la fracción en volumen de precipitados. La variación de μHV depende de dos contribuciones, la de los precipitados en formación (contribución creciente, endurecimiento) y la de los solutos (contribución decreciente, ablandamiento). Ambas van a variar en el mismo intervalo de tiempo que f_v . A esto debe agregársele que la contribución de precipitados no solo depende de $f_v(t)$ sino también de las dimensiones de las partículas en formación. Si consideramos que el

tamaño de los precipitados no sigue creciendo cuando se alcanza $\alpha=1$, se tiene la pauta que μHV y f_v inician y finalizan su variación al mismo tiempo.

Lo llamativo es que dentro del intervalo de variación, tanto Q_{dis} como μHV muestran la misma evolución con el t pese a que la contribución principal a σ_o (o μHV) presenta la proporcionalidad $\sigma_{ppt} \# \propto f_v^{\frac{1}{2}}$, por lo que la visible linealidad de μHV con el $\log(t)$ cuando justamente $Q_{dis}(t) \propto f_v(t)$ manifiesta asimismo una evolución aproximadamente lineal con el $\log(t)$ es una coincidencia que da cuenta de la compleja dependencia de la tensión de fluencia con las distintas contribuciones y su interacción. Según lo mencionado, es claro que si bien en este caso particular se observa $Q_{dis}(t) \propto \mu HV(t)$ y ambas magnitudes parecen describir $\alpha(t)$, solo $Q_{dis}(t) \propto f_v(t)$ resulta una consideración físicamente correcta. La proporcionalidad $f_v(t) \propto \mu HV(t)$ es por tanto una coincidencia, es conveniente no considerarla.

- 5- Aproximaciones sobre la micro/nano-estructura del material, observaciones de su evolución a escala atómica: contextualizado en las nociones y discusiones hasta aquí introducidas, entendiendo al EN como un proceso esencialmente difusivo de aglomeración atómica, resulta interesante dimensionar el agregado de átomos que progresa de forma continua con el tiempo de envejecimiento, generando la microestructura de precipitados característica del EN.

Al considerar a las partículas de segunda fase formadas durante el EN (GPI): coherentes, de misma estructura cristalina que la red FCC (matriz de la SS), con todas sus posiciones atómicas ocupadas (4at./celda unidad); sus dimensiones pueden vincularse (en una primera aproximación) al número de átomos agregados durante el envejecimiento.

Al considerar el parámetro de la red FCC, $a \sim 4,06 \text{ \AA}$ (mismo que la SS) [215], se obtiene una densidad atómica de $\rho_{at} = \frac{4at}{0,067 \text{ nm}^3} \cong 59,8 \text{ at./nm}^3$.

Para una partícula esférica, de dimensión característica de GPI para $\alpha \sim 1$ ($t_{EN} \sim 10^5 \text{ min}$), ($r = 0,8 \text{ nm}$, $vol \approx 2,14 \text{ nm}^3$), la densidad atómica indica que la misma contiene ~ 128 átomos. Valor que, suponiendo una

concentración de Al ~30%at., implica el agregado de alrededor de 90 átomos de soluto para la formación del precipitado, esto al cabo de $\sim 10^5$ min de EN.

En relación a la población de partículas precipitadas, si se la considera homogéneamente distribuida, con radio promedio $\bar{r} = 0,8nm$ y $f_v=0,06$, se obtiene un valor estimativo del espaciado entre partículas, $L_{ppt} \sim 4,7nm$ (~ 12 veces el parámetro de red (a)) y de su densidad poblacional $\sim 2,8 \times 10^{25}$ partículas/ m^3 .

Por su parte, la densidad de dislocaciones característica del proceso de conformado plástico del material, [60], [163], [202], [205], $\sim 5 \times 10^{13} m^{-2}$ (m de dislocaciones/ m^3) implica un espaciado promedio entre ellas [163], $L_{dis} = \rho_{dis}^{-1/2} \approx 140nm$. Si se compara, es notable que el espaciado entre precipitados es mucho menor $L_{dis} \cong 30 L_{ppt}$. Esto sugiere que la presencia de las dislocaciones, no estaría afectando en este caso al proceso de formación de pre-precipitados y zonas GPI, cuya ocurrencia es mucho más localizada, de escala atómica.

Si se introduce en la comparación la dimensión de los granos, de escala micrométrica (ver microestructura del material en la sección 3.2), surge notar que los bordes de grano tampoco afectarían notablemente la cinética de formación de la población de precipitados GPI, aunque puedan presentarse regiones, en las cercanías a los límites de grano, donde la densidad de partículas precipitadas sea menor, al ser estos sumideros de solutos y vacancias.

Por último notar que, dado que los coeficientes de difusión del Mg y del Zn son similares [140], al igual que su concentración atómica en la aleación ($\sim 2,5\%Zn$ y $\sim 2,8\%Mg$), es de esperarse que las zonas GPI con relación atómica Mg/Zn $\sim 1,1$ [87], [165] y un contenido significativo de Al [87], [104], (características que deben resultar energéticamente convenientes para el material), no se vean limitadas durante su formación debido a la escasez de alguno de los elementos químicos en particular. Se espera que su formación involucre prácticamente todo el Mg y Zn disponible para $t \rightarrow \infty$.

Notar además que las diferencias de radio atómico entre Zn-Al y Mg-Al se compensan parcialmente, esta puede ser una particularidad importante en relación a la coherencia de los conglomerados [76] y consecuentemente un aspecto que contribuya a que la relación Mg/Zn~1,1, resulte termodinámicamente favorable.

Las aproximaciones y comentarios aquí introducidos deben considerarse nociones complementarias para la interpretación del EN. Estas dan cuenta de la magnitud (a escala atómica) del proceso difusivo de formación de GPI y su vinculación con la compleja micro/nanoestructura del material.

6.5 Deformación plástica, ecuaciones constitutivas del EPD

Para describir la deformación plástica de metales es usual la utilización de ecuaciones constitutivas sobre la relación entre σ y ϵ . Se espera que mediante estas se logre describir convenientemente el comportamiento σ vs ϵ una vez superado el límite elástico (σ_0). Es decir que, permitirían conocer la tensión a la cual fluye plásticamente el material para cualquier valor de deformación, o enunciado de otra manera, conocer la tensión (esfuerzo) necesario para continuar deformando el material.

Es claro entonces el interés industrial sobre las mismas, particularmente en área de ingeniería de procesos de conformado plástico, tanto en lo que a las propiedades del material como al diseño de tecnologías para la fabricación respecta [216], [217]. Asimismo, las ecuaciones constitutivas del EPD son de central importancia para el diseño de estructuras, donde las aleaciones 7xxx son usualmente requeridas [217], en tal área de la ingeniería es necesario conocer el comportamiento de los materiales una vez superada la tensión de fluencia (EPD) para poder predecir el comportamiento de las estructuras al deformarse y por ejemplo establecer debidamente los factores de seguridad.

Entre las expresiones generalizadamente utilizadas se encuentran la ecuación de Ludwik también referida como ley de potencia y la ecuación de Voce [216], [218], y por supuesto algunas variantes de las mismas, entre ellas las ecuaciones Swift, Hollomon, Ramberg Osgood, Bergstrom, etc. [48], [49], [216], [219]–[222]. Para el caso en que las ecuaciones constitutivas se encuentren vinculadas a teorías de endurecimiento por deformación [220], permitirán además intentar explicar el comportamiento observado en metales y aleaciones durante su deformación plástica (EPD) mediante algún modelo propuesto. A continuación se presentan dos de ellas:

$$\sigma_p = K(\epsilon - \epsilon_0)^n \quad \text{ecuación de Ludwik} \quad \text{ec. 6.21}$$

$$\sigma_p = \sigma_{sat}(1 - \exp(-A(\epsilon - \epsilon_0))) \quad \text{ecuación de Voce} \quad \text{ec. 6.22}$$

Donde σ_p representa el aumento en la tensión de fluencia durante la deformación plástica ($\sigma_p = \sigma - \sigma_0$), K es el coeficiente de endurecimiento, n el exponente de endurecimiento por deformación, σ_{sat} la tensión máxima o de saturación a la cual tiende σ_p y A una constante.

Ambas ecuaciones han mostrado buenos resultados para describir el comportamiento plástico de materiales metálicos policristalinos. La ecuación de Ludwik es de utilidad para describir el comportamiento de EPD de metales dúctiles mediante una expresión sumamente sencilla. Si bien es de esperarse que no ajuste con gran exactitud el comportamiento de algunos materiales, mediante la misma pueden valorarse y compararse distintos comportamientos de EPD para un amplio espectro de materiales metálicos o bien puede estudiarse la evolución del EPD en materiales metálicos cuando las propiedades de estos son modificadas mediante tratamientos térmicos. En tal sentido, para las distintas expresiones de ley de potencias si n es bajo, θ será elevado al inicio y disminuirá rápidamente con la deformación mientras que con n grande, θ es menor pero crece más sostenida y pronunciadamente durante la deformación, es decir que (en cierta forma) el EPD se verá favorecido en tanto mayor sea n [48], [49].

6.5.1 La ecuación de Voce y el modelo KME

Particular y llamativamente, la ecuación de Voce (empírica) se vincula de forma directa con el modelo propuesto por Kocks, Mecking y Estrin (KME) basado en la teoría de dislocaciones [156], [161]. Este propone:

$$\frac{d\rho_{dis}}{d\varepsilon} = k_1\sqrt{\rho_{dis}} - k_2\rho_{dis} + k_D(a) \quad ec. 6.23$$

Con k_1 y k_d constantes, k_2 un coeficiente dependiente de T , $\dot{\varepsilon}$ y de la concentración de solutos. El primer término representa la tasa de acumulación de dislocaciones (endurecimiento). El segundo, afectado por el coeficiente k_2 , es el término de recuperación dinámica, el cual es un proceso termalmente activado (ablandamiento). El término k_D representa el incremento en $d\rho_{dis}/d\varepsilon$ debido a la formación de lazos de Orowan, por lo que se considera $k_D=0$ cuando el principal mecanismo de endurecimiento es por corte de partículas ($r < r_{crit}$) [161], [162], [220].

De modo que es posible interpretar el comportamiento durante la deformación plástica en vinculación con aspectos microestructurales mediante un modelo de una sola variable ($\rho_{dis} = f(\varepsilon)$, modelo de KME). Es decir, al

considerar $\sigma = f(\rho_{dis}) = g(\varepsilon)$, el EPD puede interpretarse según la evolución de la densidad de dislocaciones. Se describe a continuación:

Según la ecuación de Taylor:

$$\sigma_{dis} = M\alpha Gb\sqrt{\rho_{dis}} \quad (b)$$

$$\frac{d\sigma_{dis}}{d\varepsilon} = \frac{M\alpha Gb}{2} \cdot \rho_{dis}^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{d\rho_{dis}}{d\varepsilon} \quad (c)$$

Remplazando la expresión de KME (a) considerando $K_D=0$ en (c), se obtiene:

$$\frac{d\sigma_{dis}}{d\varepsilon} = \frac{k_1 M\alpha Gb}{2} - \frac{k_2 M\alpha Gb}{2} \cdot \sqrt{\rho_{dis}} \quad (d)$$

Si se considera que el EPD del material se vincula exclusivamente a la variación de la densidad de dislocaciones, es decir:

$$\sigma - \sigma_0 = \sigma_p = \sigma_{dis} \rightarrow \theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma_{dis}}{d\varepsilon}$$

Al remplazar (b) en (d):

$$\theta = \frac{d\sigma_p}{d\varepsilon} = \frac{k_1 M\alpha Gb}{2} - \frac{k_2}{2} \sigma_p \quad ec. 6.24$$

Definiendo:

$$\frac{k_1 M\alpha Gb}{2} = \theta_0 \quad y \quad -\frac{k_2}{2} = \frac{d\theta}{d\sigma} \quad ec. 6.25$$

Se obtiene:

$$\theta = \theta_0 + \frac{d\theta}{d\sigma} (\sigma - \sigma_0) \quad ec. 6.26$$

Esta expresión representa la ecuación de Voce en su forma diferencial, la analogía entre los parámetros operacionales determinados sobre las curvas θ vs σ (ver Figura 5.13) es inmediata.

Por otra parte, de la integración de $d\sigma/d\varepsilon$, con $k_D=0$, se obtiene [161], [162]:

$$\sigma_{dis} = \frac{M\alpha G b k_1}{k_2} \left(1 - \exp - \left(\frac{k_2}{2} \varepsilon^* \right) \right) \text{ ec. 6.27}$$

Donde ε^* es la deformación una vez superado el límite elástico, es decir ($\varepsilon^* = \varepsilon - \varepsilon_0$). Esta expresión (ec.6.27) refleja una ecuación coincidente con la expresión de Voce (ver ec. 6.22), el valor de la tensión de saturación (σ_{sat}) depende de ambos parámetros k_1 y k_2 mientras que el factor A depende solo de k_2 .

Acerca de los resultados presentados en el capítulo 5 (subsección 5.2.3, 5.3.1.1 y 5.3.2.1) y su análisis en este capítulo (subsección 6.2.1), queda establecida aquí la vinculación de los parámetros operacionales determinados, θ_{max} (atribuible a la acumulación de dislocaciones) y $-d\theta/d\sigma$ (recuperación dinámica de dislocaciones), con los parámetros y magnitudes del modelo de KME, ver ec. 6.25, lo que sustenta/refuerza la interpretación física antes explicitada acerca de los mismos. Como fue mencionado previamente, k_1 es una constante por lo que la variación de θ_0 con la temperatura dependerá de $G(T)$. Recordar en este punto que θ_{max} no es estrictamente θ_0 (ver subsección 5.2.3).

6.5.2 Ajustes de los resultados experimentales

A continuación, se presentan los resultados obtenidos con las expresiones de Ludwik (ec 6.21) y Voce (ec 6.22) al ajustar el comportamiento de EPD para el material en distintos estados de envejecimiento sobre las curvas $(\sigma - \sigma_0) - (\varepsilon - \varepsilon_0)$. Para la determinación de los valores de los parámetros asociados al “mejor ajuste” con cada expresión, se realizaron regresiones no lineales mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt (utilizando software Origin Pro 2018) basado en el método iterativo de mínimos cuadrados. El criterio de convergencia adoptado se define a partir del estadístico chi al cuadrado (χ^2), al evaluar la diferencia entre una iteración (i) y la siguiente hasta alcanzar la cota o tolerancia, $|\chi^2_i - \chi^2_{i+1}| \leq 10^{-9}$.

Para el estado de SSS:

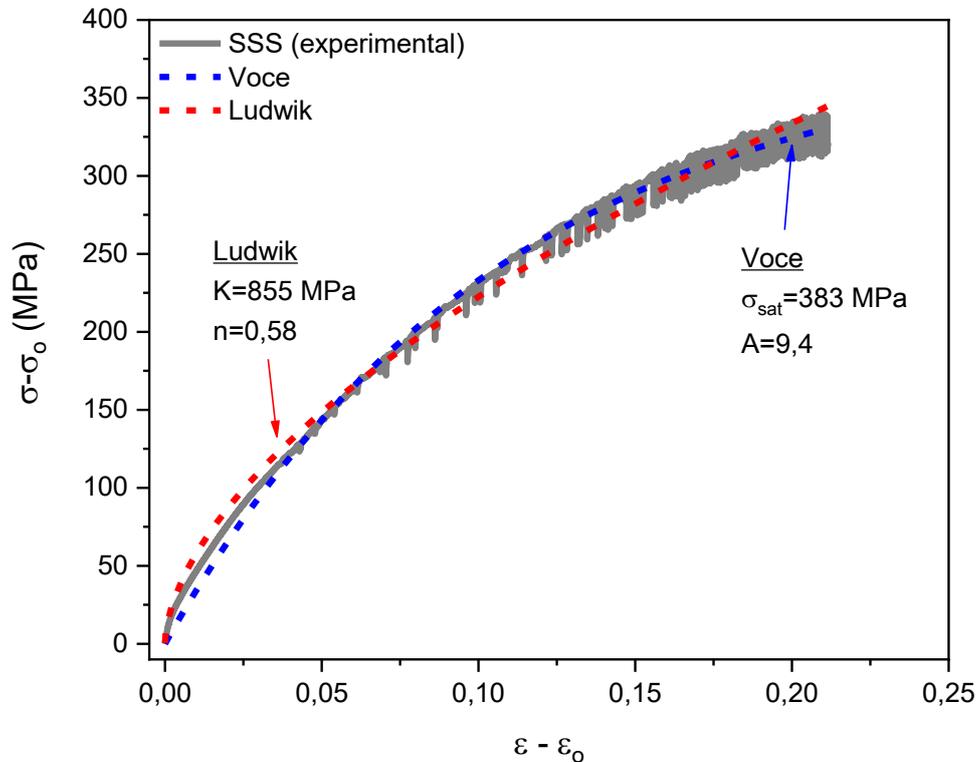


Figura 6.21 Curva tensión deformación, estado SSS, ensayo de tracción DT_M .

En la Figura 6.21 se observa que ambas ecuaciones ajustan adecuadamente la curva para el estado de SSS, $R^2 \sim 0,99$, la ec de Voce parece ajustar mejor la traza de la curva principalmente para $\varepsilon > 0,1$. Al inicio la ec. de Voce subvalora la tensión y contrariamente la ec. de Ludwik la sobrevalora. De todas formas las desviaciones máximas entre los valores experimentales y su ajuste con las ecuaciones 6.21 y 6.22 no superan los 13MPa en ningún caso, lo que representa un error porcentual promedio de $\sim 6\%$, al considerar el valor promedio de tensión $\overline{(\sigma - \sigma_0)} \approx 220MPa$.

Para el material con envejecimiento natural:

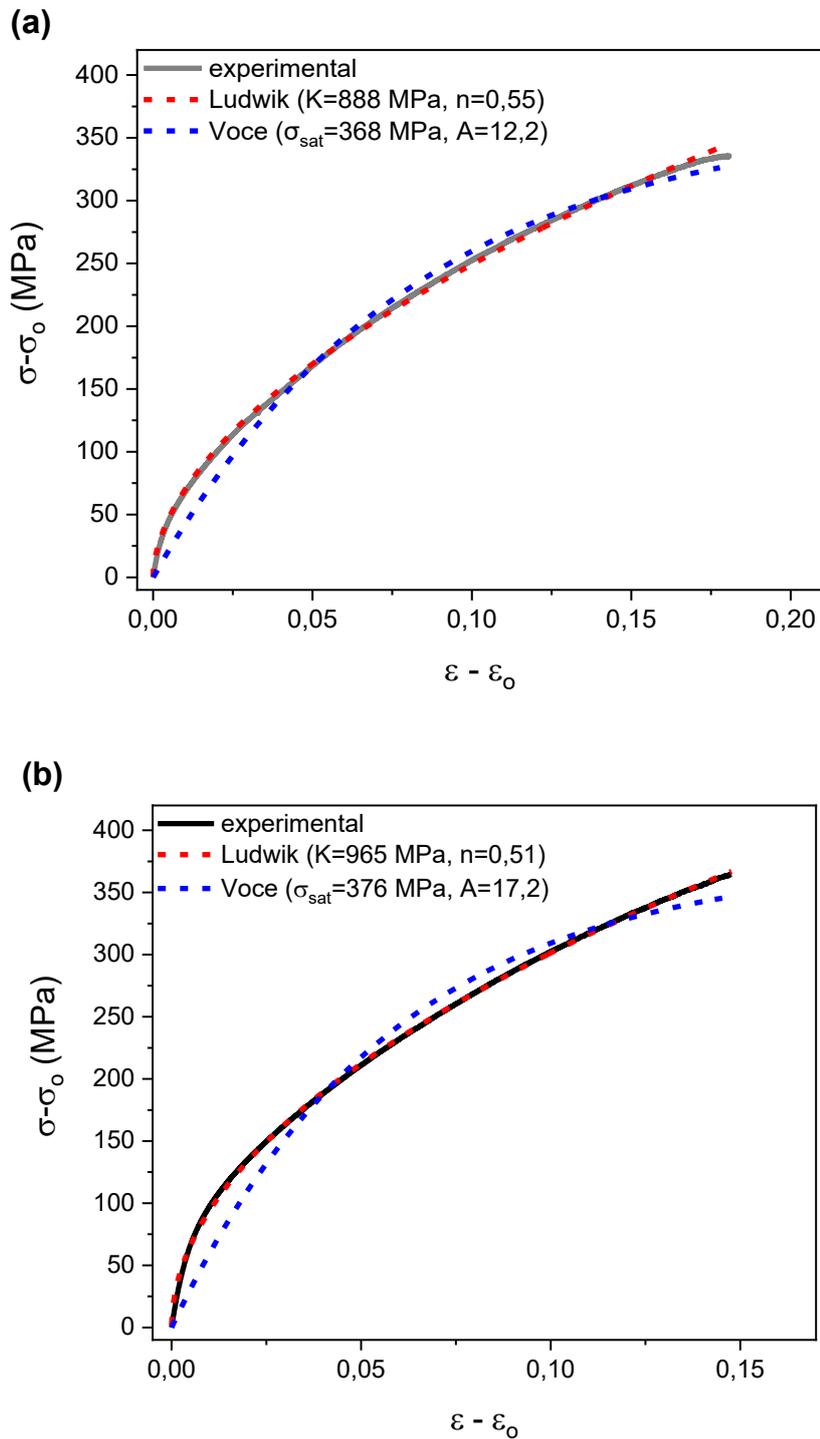


Figura 6.22 Curva tensión deformación, tracción DT_M . Material con EN (a) $t= 1 \times 10^4$ min, (b) $t=1,5 \times 10^5$ min. Ajustes con ec. Ludwik y ec. de Voce (ver parámetros de ajuste en las gráficas).

Al explorar la bondad de las ecuaciones constitutivas para describir las curvas σ - ε (región plástica) del material para distintos tiempos de EN, se encontró que al transcurrir el envejecimiento la ecuación de Voce se vuelve menos adecuada para describir el comportamiento plástico del material, se aproxima a las curvas experimentales pero no describe el comportamiento convenientemente (ver Figura 6.22 (b)). En contraparte, la ecuación de Ludwik describe adecuadamente el comportamiento plástico del material bajo esfuerzos de tracción durante el EN (analizado hasta $\sim 1,5 \times 10^5$ min), todas las curvas evaluadas se ajustaron con un valor $R^2 > 0,99$, a excepción de una de las dos curvas analizadas correspondientes al material en estado SSS, donde $R^2 > 0,98$.

En la siguiente figura se presenta la evolución de los parámetros de la ec. de Ludwik obtenidos del ajuste de las curvas de tracción (DT_M) durante el EN donde n y K fueron parámetros de ajuste, no acotados. Los resultados que se visualizan duplicados para cada t_{EN} corresponden al ajuste sobre curvas experimentales de dos ensayos de tracción (DT_M) independientes:

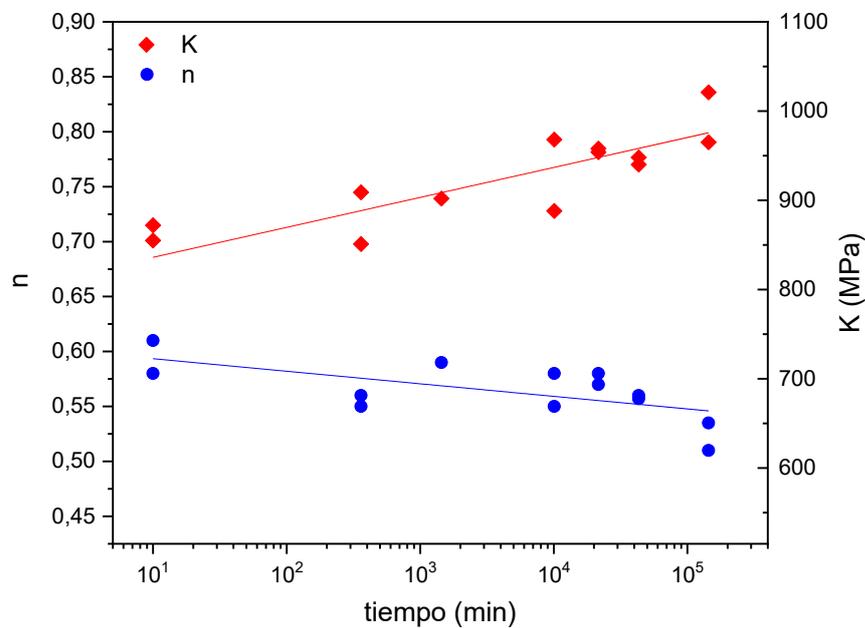


Figura 6.23 K y n (ec. Ludwik) en función del tiempo de EN. Las líneas indican la tendencia de la evolución de los parámetros.

Se observa que tanto n como k presentan cierta variación con el t_{EN} que alcanza $\sim 15\%$ del valor inicial de los parámetros (estado de SSS) para $t \sim 10^5$ min. Pese a la dispersión de los valores, puede apreciarse una tendencia creciente de K y decreciente de n , con el progreso del EN. Sería conveniente contar con más resultados experimentales (ensayos de tracción con distintos pre-EN), para intentar obtener una descripción precisa de la evolución de los parámetros de la ecuación de Ludwik, K y n . Sin embargo, como se verá luego (subsección 6.5.1), con los datos disponibles en la Figura 6.23 se pudo obtener una primera aproximación para el esfuerzo de fluencia ($\sigma - \sigma_0$) sintetizada en una $f(\varepsilon^*, t_{EN})$, donde $\varepsilon^* = \varepsilon - \varepsilon_0$.

Resultados similares se obtuvieron para el EA 80°C y EA 120°C, la ecuación de Ludwik resultó ser la más apropiada para describir la región plástica de las curvas $\sigma - \varepsilon$. A continuación se presentan algunas de las curvas analizadas correspondientes al material con distintos EA.

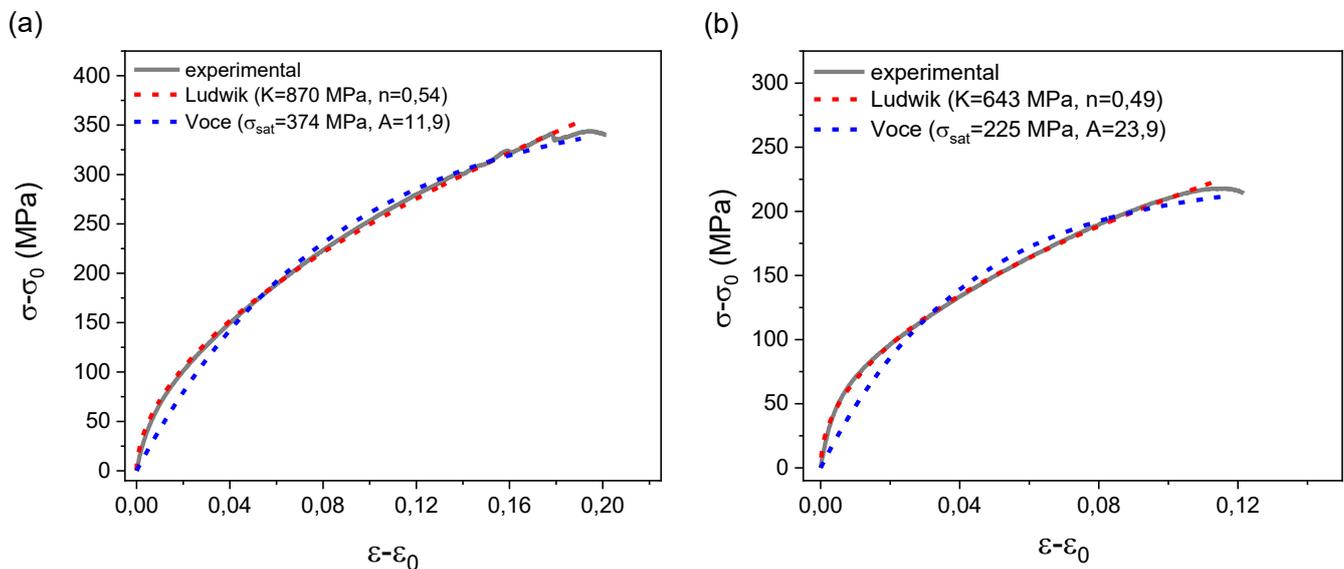


Figura 6.24 Curvas tensión deformación, tracción DT_M . Ajustes con ec. Ludwik (en rojo) y ec. de Voce (en azul). (a) EA 120°C $t = 10$ min, (b) EA 120°C $t = 4,8 \times 10^2$ min.

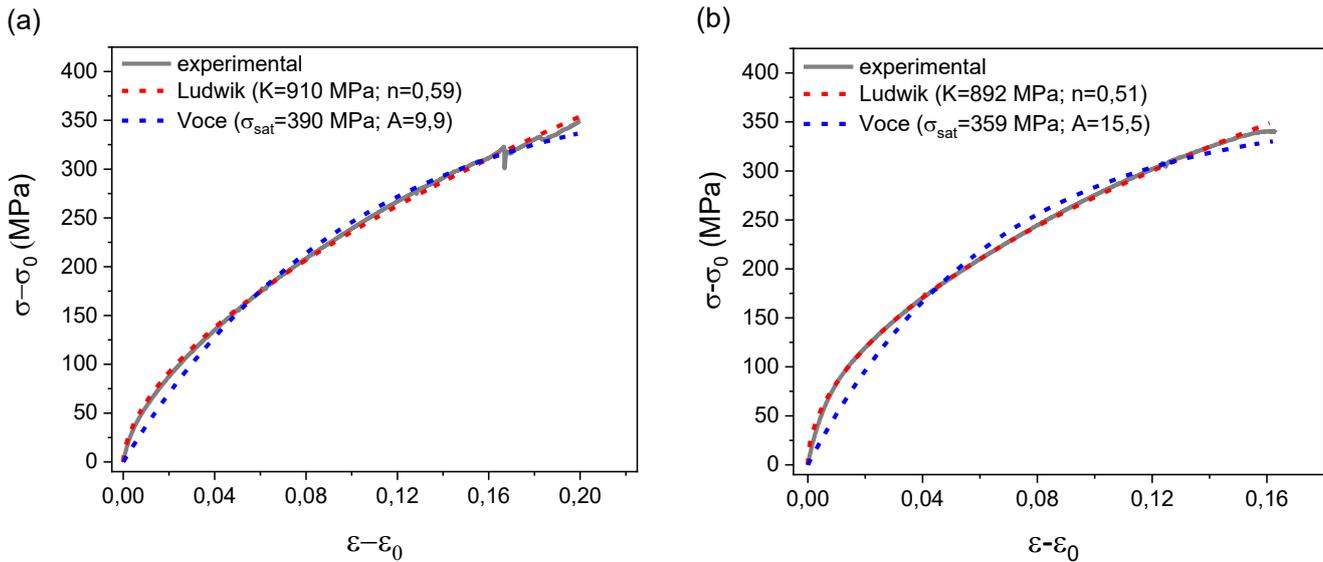


Figura 6.25 Curvas tensión deformación, tracción DT_M . Ajustes con ec. Ludwik (en rojo) y ec. de Voce (en azul). (a) EA 80°C $t=10$ min, (b) EA 80°C $t=3 \times 10^2$ min.

Para ambos EA, se obtuvieron ajustes con la ecuación de Ludwik con coeficiente de determinación $R^2 > 0,99$ en todas las curvas analizadas (se analizaron cinco t_{env} para cada temperatura de EA). Al igual que para el material con EN, la ecuación de Voce no se ajusta a los valores experimentales $\sigma_p - \epsilon^*$, la desviación se muestra creciente con el progreso de los envejecimientos (ver Figura 6.24 y 6.25).

6.5.3 Análisis de las ec. constitutivas del EPD en gráficos θ vs σ

Otra forma de analizar y explorar los resultados del comportamiento plástico que se obtiene con cada una de las ecuaciones constitutivas y las predicciones a las que conducen, puede analizarse sobre gráficos θ vs $(\sigma - \sigma_0)$. A continuación se presentan comparativamente las derivadas, $d\sigma/d\epsilon = \theta$, de las curvas correspondientes a los ajustes con las ecuaciones de Voce y de Ludwik y los valores experimentales para algunos de los envejecimientos analizados:

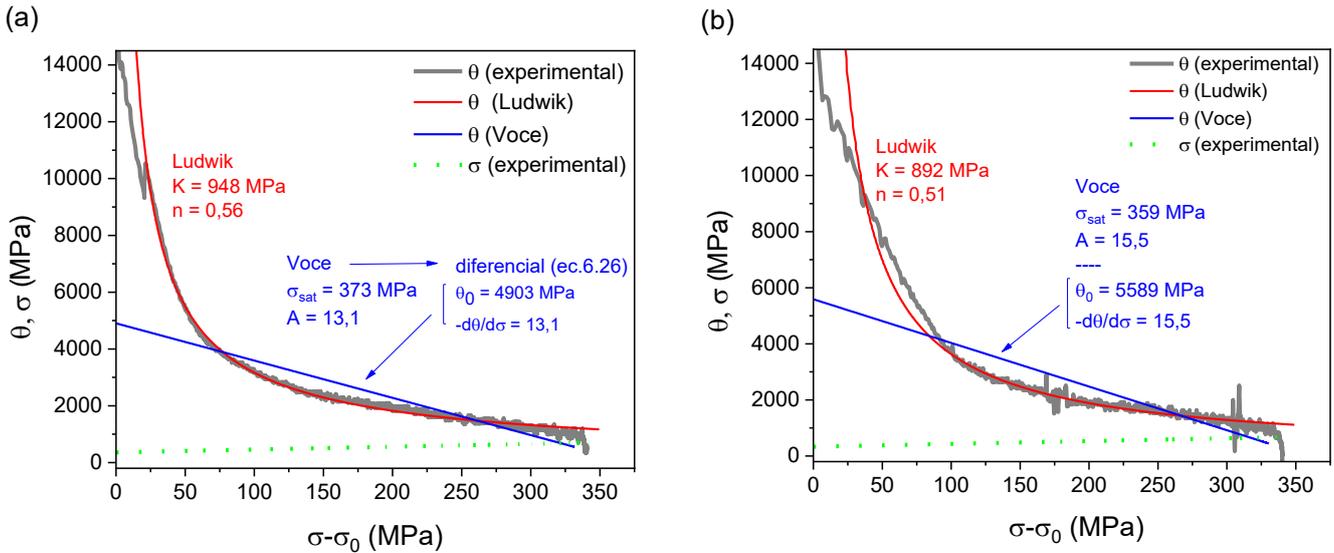


Figura 6.26 σ y θ vs $(\sigma - \sigma_0)$, experimental y según ajustes con ec. de Ludwik (en rojo) y Voce (en azul). (a) material con EN, $t_{env} = 4,3 \times 10^4$ min, (b) material con EA 80°C $t_{env} = 3 \times 10^2$ min.

De la comparación de las curvas surge que la ecuación de Ludwik describe en general adecuadamente el EPD del material. Sin embargo, hacia el final de las curvas, en proximidad a la inestabilidad plástica ($\theta = \sigma$), se observan valores de θ superiores a los resultados experimentales. Por otra parte la ecuación de Voce predice una dependencia lineal en los gráficos θ vs $(\sigma - \sigma_0)$ (ver ec.6.26), con la que no se obtiene una descripción para nada aceptable.

Surge notar entonces, que al utilizar la ecuación de Voce para intentar describir la relación $\sigma - \epsilon$ a partir de σ_0 , es decir en todo el intervalo de ϵ donde se presenta deformación plástica, la misma termina sin siquiera describir adecuadamente la región de recuperación dinámica. Esta última, como fue visto, pudo interpretarse según el modelo de KME al determinar el parámetro operacional $-d\theta/d\sigma$.

Es decir que la expresión de Voce no sería adecuada para describir la dependencia del inicio de las curvas $\sigma_p - \epsilon^*$, específicamente la región característica de la transición elastoplástica (ver subsección 5.2.3) Esta última, abarca un intervalo notable de ϵ donde se tienen valores elevados de θ , situación que conduce a un endurecimiento para nada despreciable $\Delta\sigma \sim 100$

MPa que se sucede previo a establecerse la clara dependencia característica de la etapa III del EPD, \sim a partir de θ_{\max} .

Se concluye entonces que la ley de potencia (ecuación de Ludwik) es la ecuación constitutiva del EPD más adecuada para la aleación AW-7075, sin desmedro del análisis realizado mediante el seguimiento de la evolución de los parámetros operacionales (directamente vinculados al modelo KME y a la expresión de Voce), por demás importante para la interpretación del comportamiento plástico y su vinculación con la microestructura de precipitados. Recordar que a partir de dicho análisis se pudo concluir que el mecanismo de interacción precipitados-dislocación dominante permanece siendo de corte de partículas, tanto durante los EA como EN desde el estado SSS hasta el tiempo de máximo termoendurecimiento. Esto sucede pese a las importantes diferencias microestructurales en la población de precipitados formados durante envejecimiento, en lo que hace al tipo/s de precipitados presentes y su influencia sobre la tensión de fluencia (o microdureza).

Queda a la vista que la ecuación de Voce es particularmente adecuada para describir la etapa III del EPD y en tal sentido es innegable que un intervalo importante de las curvas θ vs σ puede describirse mediante una dependencia lineal decreciente, tal como lo predice el modelo de KME. El punto de determinación de θ_{\max} puede considerarse un punto crítico (θ_{\max} ; σ_{crit}) a partir del cual la ecuación de Voce permitiría una adecuada descripción de la dependencia σ - ϵ . Es decir, nuevamente, su alcance es limitado y no permite abarcar el EPD completo.

Por otra parte, la incorporación de σ en la Figura 6.26, permite visualizar la inestabilidad plástica según el criterio de Considère. (Ver ec. 5.1 y Fig 5.12). De la observación de las gráficas en dicha figura surge notar que la ecuación de Ludwik no predice convenientemente la ocurrencia de la inestabilidad plástica. Al presentar θ sobrevaluado en el final de la curva, conduce a una mayor ductilidad y mayor EPD que los resultados experimentales. En este punto valga señalar que de utilizarse la ecuación de Voce en su “rango de validez”, posiblemente podría estimarse con bastante exactitud la aparición de la inestabilidad plástica.

6.6 Estimación de σ - ε para el material con pre-envejecimiento

A modo de integración de los resultados analizados, se presenta aquí el tratamiento del comportamiento del material para distintos estados de pre-envejecimiento y posterior deformación plástica. Este puede enunciarse mediante la incorporación de un término de EPD a la estimación de $\sigma_0(t)$ (ver subsección 6.3.2), lo que resulta en la siguiente expresión:

$$\sigma(t_{env}, \varepsilon^*) = \sigma_0(t_{env}, \varepsilon^* = 0) + \sigma_p(t_{env}, \varepsilon^*) \quad \text{ec. 6.28}$$

Donde t_{env} es el tiempo de pre-envejecimiento y ε^* es la deformación una vez superado el límite elástico. De conocerse ambos términos de la ec. 6.28 sería posible predecir la tensión de fluencia del material en el límite elástico (σ_0) para cualquier tiempo de envejecimiento, y su evolución durante la deformación plástica.

La estimación de σ_0 con el envejecimiento puede abordarse según la ec. 6.19:

$$\sigma_0 = \sigma_i + (\sigma_{ss}^m + \sigma_{ppt}^{\#m})^{1/m}$$

Que para casos particulares en los que se considere una superposición lineal ($m=1$) también podría expresarse mediante la variación de la contribución de solutos y precipitados según: $\sigma_0(t_{env}) = \sigma_0(SSS) + \Delta\sigma_{ppt}^{\#} + \Delta\sigma_{SS}$

Por otra parte el término σ_p , como fue visto, puede describirse para el material bajo estudio con la ecuación de Ludwik, ec. 6.21:

$$\sigma_p(\varepsilon^*) = K(\varepsilon^*)^n$$

Tal expresión mostró muy buenos resultados para establecer la dependencia σ_p - ε^* . Tanto el coeficiente de endurecimiento (K), como el exponente de endurecimiento por deformación (n) son en general dependientes del tiempo de pre-envejecimiento por lo que es necesario conocer su evolución mediante alguna función, $K(t_{env})$ y $n(t_{env})$, para poder predecir el término $\sigma_p(t_{env}, \varepsilon^*)$.

Téngase en cuenta aquí que la ec.6.28 puede resultar de interés ingenieril tanto por su utilidad en miras de la conformabilidad del material como desde un enfoque sobre sus propiedades mecánicas finales. Esto último, por

ejemplo si se condujese un tratamiento de envejecimiento seguido de endurecimiento por deformación.

En relación a este último aspecto, téngase en cuenta que conocido el valor de ε^* , la deformación real total puede obtenerse al considerar la deformación hasta el límite elástico:

$$\varepsilon^* = \varepsilon - \varepsilon_0 = \varepsilon - \frac{\sigma_0}{E} \rightarrow \varepsilon = \varepsilon^* + \frac{\sigma_0}{E}$$

El valor del módulo de Young puede considerarse $E \approx 70$ GPa para aleaciones Al-Zn-Mg [4].

Aprovechando el contexto, es oportuno aclarar que existe una pequeña diferencia entre los valores de la deformación plástica, ε_p , (ver por ejemplo la determinación de ε_p^{\max} en la Figura 2.9) y la magnitud que se denominó ε^* . ε_p representa la deformación permanente en el material luego de ser sometido a esfuerzos. Por otra parte, ε^* es simplemente la deformación durante el ensayo a partir de superado el límite elástico ($\varepsilon_0; \sigma_0$), explícitamente:

$$\varepsilon_p = \varepsilon - \frac{\sigma}{E} \quad y \quad \varepsilon^* = \varepsilon - \frac{\sigma_0}{E} \quad \rightarrow \quad \varepsilon_p = \varepsilon^* - \frac{(\sigma - \sigma_0)}{E}$$

La diferencia entre sus valores, si bien pequeña, puede no ser despreciable, por ejemplo si se tiene $(\sigma - \sigma_0) = 350$ MPa (ver en Figura 6.22), la diferencia ($\varepsilon^* - \varepsilon_p$) $\sim 5 \times 10^{-3}$ (0,5%).

Notar que el tratamiento en cuestión, pre-envejecimiento seguido de deformación, resulta interesante dado que el material bajo estudio (en general la serie 7xxx [162], [165], [178], [180]) presenta muy buenas propiedades de EPD, comparables a las obtenidas para la familia de aleaciones de aluminio 5xxx (Al-Mg) en las que el endurecimiento por deformación es el tratamiento por excelencia utilizado para mejorar su resistencia mecánica, con resultados muy interesantes, de utilidad y promisorios [17], [19], [215]. Este tipo de comportamiento no es algo generalizado en las aleaciones de Al (por ejemplo la serie de aluminios 6xxx (Al-Mg-Si), también termoenvejecibles, presentan disímilmente un EPD considerablemente menor [162], [185]), ni tampoco, como fue visto, opera de igual forma sobre el material con distintos TT de envejecimiento. De hecho, el material presenta un comportamiento destacado

de EPD cuando es envejecido a T_{amb} , motivo por el que existe particular interés sobre las propiedades mecánicas obtenidas mediante este TT, EN [165], [184].

6.6.1 EPD con pre-EN

Particularmente para el TT de EN, el que ha sido estudiado con detenimiento en este trabajo, σ_0 puede estimarse aceptablemente mediante la ecuación 6.19 considerando una superposición pitagórica (ver el tratamiento realizado en la sección 6.2) y σ_p podría estimarse mediante la ecuación de Ludwik para lo que es necesario definir los respectivos parámetros, $K(t)$ y $n(t)$.

Es decir que puede abordarse la ecuación 6.28 para el pre-EN, esta es:

$$\sigma(t_{EN}, \varepsilon^*) = \sigma_0(t_{EN}, \varepsilon^* = 0) + \sigma_p(t_{EN}, \varepsilon^*) \quad \text{ec. 6.29}$$

Donde la tensión de fluencia en el límite elástico:

$$\sigma_0(t_{EN}, \varepsilon^* = 0) = \sigma_i + (\sigma_{ss}(t_{EN})^2 + \sigma_{ppt}^{\#}(t_{EN})^2)^{1/2}$$

Definidos los términos y los valores de las respectivas magnitudes en la sub-sección 6.3.2 (ver).

Y el término que representa la contribución del EPD:

$$\sigma_p(t_{EN}, \varepsilon^*) = K * (\varepsilon^*)^n \quad \text{con} \quad K = f(t_{EN}) \text{ y } n = f(t_{EN})$$

Como se mencionó anteriormente, una primera aproximación a la evolución de los parámetros de la ecuación de Ludwik durante el EN puede realizarse a partir de los datos en Figura 6.23. Para ello se consideró una evolución lineal con el $\log(t_{EN})$ para ambos parámetros, K y n (creciente y decreciente respectivamente). Tal aproximación, permite estimar el EPD del material para distintas condiciones de pre-envejecimiento.

$$K(t_{EN}(\text{min})) [MPa] = 802 + 34 * \log(t_{EN})$$

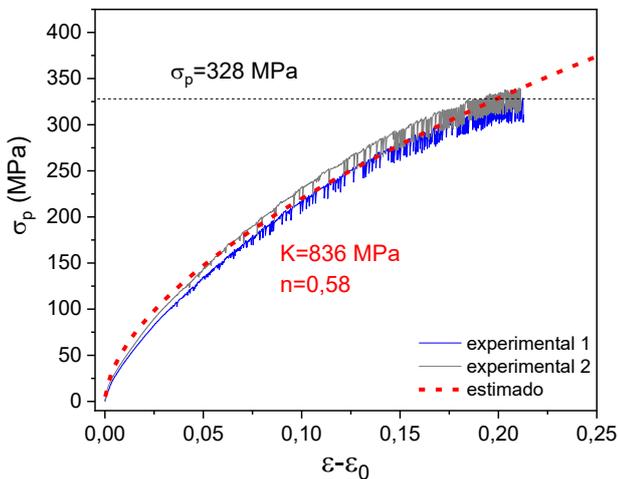
$$n(t_{EN}(\text{min})) = 0,59 - 0,01 * \log(t_{EN})$$

El crecimiento del coeficiente de endurecimiento, K , está indicando un incremento del EPD, mientras que la variación del exponente de endurecimiento por deformación ($0,5 \leq n \leq 0,6$) implica que con el progreso del EN el material presenta mayores valores de θ al comienzo de la deformación.

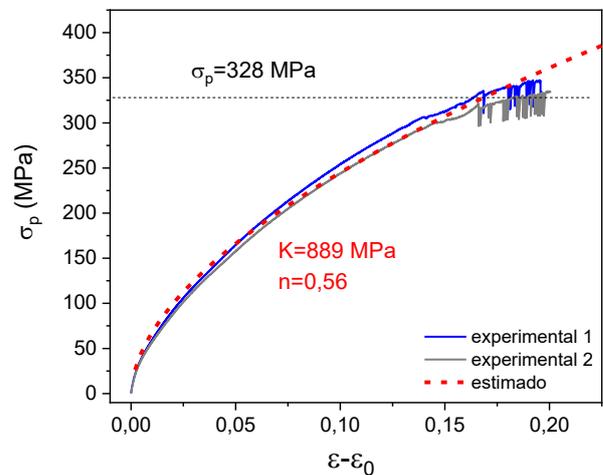
Como se mencionó anteriormente, la estimación del comportamiento según la ecuación de Ludwik no permite determinar convenientemente la tensión a la cual se alcanza la inestabilidad plástica, sin embargo puede considerarse que para el material con EN, la inestabilidad plástica ocurrirá cuando el término $\sigma_p(t_{EN}, \varepsilon^*)$ alcance ~ 328 MPa, ver Figura 6.2 (a). Puede que, para algunos tiempos de EN, el material tolere algo más de deformación; sin embargo $\sigma_p = 328$ MPa representa una cota bastante aproximada.

A continuación se muestran las estimaciones obtenidas mediante el término $\sigma_p(t_{EN}, \varepsilon^*)$, en gráficos σ_p vs ε^* para cuatro tiempos de EN. Se presentan junto a las curvas experimentales para su comparación.

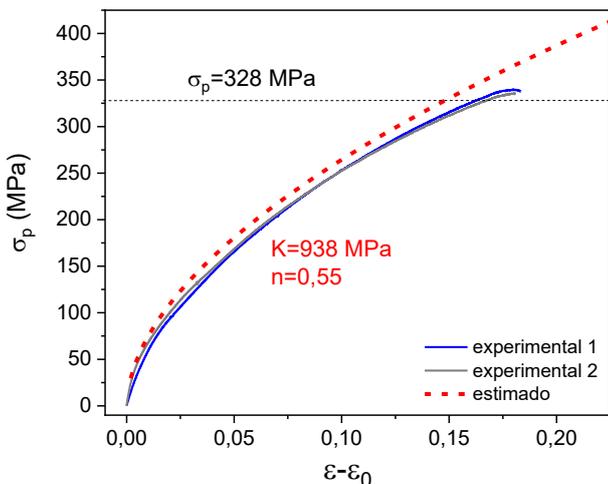
(a) $t_{EN} = 10$ min



(b) $t_{EN} = 3,6 \times 10^2$ min



(c) $t_{EN} = 1 \times 10^4$ min



(d) $t_{EN} = 1,4 \times 10^5$ min

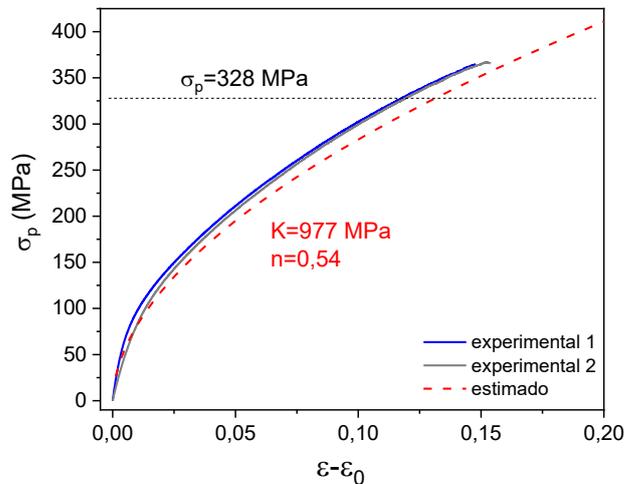


Figura 6.27 σ_p vs $(\varepsilon - \varepsilon_0)$ experimental y según estimación (en rojo) para distintos t_{EN} .

(a) $t_{EN} = 10$ min (SSS), (b) $t_{EN} = 3,6 \times 10^2$ min, (c) $t_{EN} = 1 \times 10^4$ min, (d) $t_{EN} = 1,4 \times 10^5$ min

Como surge al observar la Figura 6.27, la predicción es buena. La desviación de las curvas estimadas crece con la deformación, pero se mantiene acotada en un valor ± 25 MPa con respecto a las curvas experimentales, lo que representa un error menor al 8% del EPD máximo ~ 328 MPa.

El tratamiento realizado puede entonces considerarse aceptable como primer aproximación del término $\sigma_p(t_{EN}, \varepsilon^*)$. Esto, junto al tratamiento realizado al estimar $\sigma_o(t)$ para el EN (sub-sección 6.3.2.1), deja documentada la información necesaria para consumir la descripción enunciada mediante la ecuación 6.29.

6.7 Síntesis y conclusiones del capítulo

Es de destacar que habiendo logrado abordar satisfactoriamente el estudio de las transformaciones de fase (Capítulo 4) y de las propiedades mecánicas de la aleación AW 7075 (Capítulo 5) mediante diferentes técnicas experimentales, complementado por la caracterización de la microestructura (Capítulo 3), se obtuvo un conjunto de información sinérgico para la realización del análisis integral e interpretación de las propiedades mecánicas de la aleación AW 7075.

Algunos aspectos a mencionar:

- ❖ Se realizó un análisis de las propiedades mecánicas obtenidas para los diferentes tratamientos de envejecimiento estudiados. Se compararon los valores críticos de las curvas σ - ϵ , el comportamiento de EPD y el efecto PLC. A continuación se enuncian algunos resultados puntuales:
 - La tensión de fluencia máxima medida (~ 550 MPa) corresponde al EA 120°C . Es posible que pueda alcanzarse un valor similar con el EA 80°C a tiempos más prolongados que los explorados en este trabajo.
 - El EA 120°C resulta en el mejor acuerdo entre t_{env} y σ_0 . Este aspecto posiblemente explica en buena medida porque los tratamientos isotérmicos a 120°C son extendidamente utilizados a escala industrial en lo que se denomina “temple T6”.
 - La diferencia entre las tensiones σ_0 y σ_{max} se mantiene aproximadamente constante para el EN con un valor ($\sigma_{\text{max}} - \sigma_0$) ~ 328 MPa, y se reduce hacia el final del envejecimiento a ~ 192 MPa para EA 80°C y a ~ 170 MPa para el EA 120°C .
 - La resistencia mecánica máxima, σ_{max} se obtuvo mediante el TT de EN para $t_{\text{EN}} \sim 1,4 \times 10^5$ min, con valor de ~ 750 MPa. Tensión crítica que incluso puede que alcance valores ligeramente mayores. Este es un resultado destacable, asociado al sostenido comportamiento de endurecimiento por deformación del material para distintos t_{EN} .
 - Para mismo endurecimiento, la pérdida de ductilidad asociada es similar para los tres TT analizados (EN, EA 80°C y EA 120°C).

- La principal diferencia encontrada entre los EA, en lo que a propiedades mecánicas refiere y más allá de los t_{env} implicados, se presenta en la región plástica. El EA 80°C presenta una mayor capacidad de endurecimiento por deformación que si bien se ve reducida con el avance del EA en ambos casos, lo hace más pronunciadamente en el EA 120°C.
- El envejecimiento artificial (formación de GPII y η') modifica el comportamiento de endurecimiento por deformación del material, particularmente los EA más prolongados (cercaos al “peak ageing”) presentan bajos valores de θ_{max} , altos valores de $-d\theta/d\sigma$ y propician la estricción.
- Los valores de θ hallados en este trabajo son en general elevados ($\theta_{max}(SSS) \sim 2,5 \cdot \theta_{II}$ (Al puro)) y por tal motivo interesantes de destacar por sus evidentes consecuencias favorables al EPD.
- La evolución del comportamiento de EPD durante envejecimiento (tanto en el EN, EA 80°C y EA 120°C) no presentó cambios drásticos atribuibles a una transición en el mecanismo de interacción precipitados–dislocaciones.
- Las poblaciones de partículas presentes independientemente de si se tratase de GPI, GPII o η' , permanecen con dimensiones por debajo del tamaño crítico que conllevaría a una transición del mecanismo de corte al mecanismo de Orowan para la interacción de dislocaciones y precipitados.
- El efecto PLC en las curvas $\sigma-\epsilon$ depende fuertemente del estado de envejecimiento. Las inestabilidades plásticas disminuyen con el tiempo de envejecimiento y lo hacen más rápidamente en tanto la temperatura de tratamiento sea mayor (recordar que se analiza únicamente durante la deformación a T_{amb} y $\dot{\epsilon} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).
- El proceso de DSA parece depender no solo de la concentración de soluto en la fase matriz sino también de la presencia de pares S-V, en vinculación con la movilidad de estos últimos.

Los resultados indican que los tratamientos a distintas temperaturas isotérmicas generan diferencias importantes en la evolución de las

tensiones críticas y en la relación entre ellas (σ_0 y σ_{max}), y asimismo sobre el EPD y efecto PLC. Tal situación vuelve evidente la acentuada dependencia de las propiedades mecánicas del material con la microestructura de precipitados formados durante envejecimiento.

- ❖ Se valoraron las distintas contribuciones a la tensión de fluencia del material para el estado de SSS, y se estimó satisfactoriamente σ_0 . Los resultados obtenidos permitieron evaluar la relevancia de los diferentes mecanismos de endurecimiento involucrados.
- ❖ Se presentan los fundamentos para estudiar la evolución de σ_0 durante envejecimiento. La estimación de las contribuciones $\sigma_{ppt}^{\#}(t)$ y $\sigma_{ss}(t)$ resulta central en este punto. La evolución de $\sigma_0(t)$ se examinó particularmente para el TT de envejecimiento natural con muy buenos resultados, para ello se analizó la evolución microestructural del material y se valoraron las distintas contribuciones a la tensión de fluencia.
- ❖ Se profundiza la discusión acerca de las transformaciones de fase y la evolución microestructural del material durante el EN. Se destaca la importancia de algunos de los resultados obtenidos, por ejemplo la evolución de α (t_{EN}) y su vinculación con la fracción en volumen de GPI. Los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas experimentales empleadas quedan vinculados consistentemente.
- ❖ Se emplean y analizan ecuaciones constitutivas para describir el comportamiento de EPD del material en distintos estados de envejecimiento.
 - La ley de potencia (ecuación de Ludwik) resulta adecuada para describir la dependencia σ - ϵ de la aleación AW 7075, con buenos resultados para todos los TT analizados.
 - La ecuación de Voce no describe convenientemente las curvas. Sin embargo queda visto que resulta particularmente adecuada para describir la etapa III del EPD y en tal sentido es innegable que un intervalo importante de las curvas θ vs σ puede describirse mediante una dependencia lineal decreciente.

- El seguimiento de la evolución de los parámetros de la ecuación de Ludwik (K, n) durante el EN permitió expresar $\sigma_p(t_{EN}, \varepsilon^*)$.
- ❖ La estimación de la tensión de fluencia (σ_0) y el análisis del EPD mediante la ec. de Ludwik se integran con la finalidad de describir el comportamiento del material (σ vs ε) para distintos estados de pre-envejecimiento y posterior deformación plástica. El tratamiento propuesto se emplea con muy buenos resultados para predecir el comportamiento del material con pre-tratamiento de EN seguido de deformación plástica (en tracción) a baja velocidad de deformación, $\dot{\varepsilon} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y T_{amb} .
- ❖ En general los modelos y expresiones utilizados en las estimaciones resultan de interés para la comprensión físico-metalúrgica de las propiedades mecánicas del material.

Los contenidos del capítulo; resultados experimentales, análisis y discusión; quedan vinculados con información actualizada disponible en la bibliografía tanto para su comparación, complemento o para la contextualización de la relevancia tecnológica de los resultados presentados. Acerca de este último aspecto se destaca la importancia de los resultados desde dos enfoques claros, prestaciones mecánicas de la aleación AW 7075 para su uso definitivo como elemento estructural y por otra parte comportamiento mecánico del material en miras de su conformabilidad.

Capítulo 7

Síntesis y conclusiones

7 Síntesis y conclusiones

El presente trabajo de Tesis se ha enfocado en estudiar los procesos de precipitación y las propiedades mecánicas de aleaciones Al-Zn-Mg-Cu. Particularmente se ha investigado una aleación comercial, AW 7075, la cual es una de las más representativas de la serie 7xxx. El interés sobre este tipo de materiales se sitúa principalmente en las propiedades mecánicas y en cómo las mismas pueden modificarse mediante tratamientos térmicos y mecánicos.

Las discusiones y conclusiones específicas se han incorporado en cada uno de los capítulos, por lo que esta última sección se acota a la síntesis y conclusiones generales del trabajo.

Comenzando por contextualizar los contenidos del trabajo, es oportuno mencionar que las aleaciones 7xxx se emplean principalmente en el sector automotriz y aeroespacial. En dichas áreas, la elección de sistemas metálicos que impliquen menor peso para mismas sollicitaciones mecánicas (sin menoscabo de otras propiedades fisicoquímicas de interés) es un aspecto de central importancia por su impacto en forma directa en la eficiencia energética de los vehículos de transporte.

En este escenario es claro que la investigación desarrollada, aborda, mediante una sólida labor experimental, aspectos determinantes de la importancia tecnológica de aleaciones 7xxx, i.e. los procesos de termoenvejecimiento y las propiedades mecánicas. Para ello, se hizo uso de distintas técnicas experimentales: tratamientos térmicos, microdureza Vickers, ensayos de tensión uniaxial (tracción y compresión), calorimetría diferencial de barrido, resistometría eléctrica y microscopía óptica; que al emplearse sinérgicamente permitieron abordar la complejidad inherente al objetivo de la Tesis. Al respecto, valga destacar que, en el contexto en que se desarrolló el

trabajo (con las dificultades impuestas por la pandemia), fue muy favorable que todas las técnicas utilizadas estuvieran disponibles en el IFIMAT.

Mediante estas, pudo realizarse la caracterización microestructural del material, un estudio detallado de las transformaciones de fase y asimismo de las propiedades mecánicas durante diferentes tratamientos de termoenvejecimiento.

En cuanto a la caracterización microestructural, ésta permitió revelar la heterogeneidad del material, estudiar la estructura de granos y las partículas de segunda fase visibles por microscopía óptica. La estructura de granos mostró anisotropía en sus dimensiones (siendo las dimensiones promedio de grano en las direcciones características: espesor (DT_m) $\approx 25\mu\text{m}$; largo(DL) $\approx 160\mu\text{m}$; ancho (DT_M) $\approx 90\mu\text{m}$) con una morfología y orientación marcadamente vinculada al proceso de conformado plástico de placas, DL coincidente con la dirección de laminado. De entre las partículas de segunda fase, se analizaron los constituyentes intermetálicos (dimensiones del orden de 10^{-5}m), distinguiéndose la existencia de fibrado mecánico en el material. Las experiencias realizadas permitieron obtener información acerca de la estabilidad microestructural, tanto los constituyentes intermetálicos como la estructura de granos se observó estable frente a los TT empleados. Por otra parte, los dispersoides y partículas formadas por termoenvejecimiento no fueron visibles mediante microscopía óptica dado que presentan dimensiones submicroscópicas; por lo que, buscando dar cuenta de sus características generales, se introdujo información de interés disponible en la bibliografía.

En cuanto a las transformaciones de fase sólido-sólido, se ha presentado un estudio detallado de las mismas durante distintos tratamientos térmicos de envejecimiento a partir de la SSS. La complejidad de los sucesos que acontecen, se abordó mediante distintas técnicas (μHV , DSC, RE) que empleadas en diversos experimentos (envejecimientos en etapas, isócronos e isotérmicos), permitieron recabar información de central relevancia para el análisis de las transformaciones. Se obtuvieron resultados acerca de la cinética de reacción, estabilidad de fases metaestables, secuencias de precipitación, energías de activación de distintos procesos, información del proceso difusivo, entre otros.

Los resultados obtenidos permitieron describir los efectos de los TT de envejecimiento sobre el material y vincularlos luego al comportamiento mecánico observado. Acerca de los tratamientos de envejecido natural y artificial pudo elaborarse una descripción de las transformaciones y proponerse las secuencias de precipitación características de distintos TT isotérmicos: EN, EA80°C y EA120°C. Además, se realizó una descripción integral de las sucesivas transformaciones durante el proceso de calentamiento isócrono, luego del solubilizado y temple de la aleación; a partir de allí se obtuvo información de relevancia para la comprensión de las transformaciones sólido-sólido que ocurren durante envejecimiento en aleaciones Al-Zn-Mg-Cu. Es oportuno mencionar que el estudio de las transformaciones de fase mediante DSC ha permitido obtener un volumen de información importante, de mucha utilidad para la comprensión de los complejos procesos de precipitación en las aleaciones de aluminio 7xxx.

Algunos resultados relevantes para mencionar:

- El calor involucrado en los picos de formación/disolución de las ZGP permite estudiar la cinética de formación de conglomerados a temperatura ambiente. Se obtuvo $\alpha(t)$ durante el EN hasta el máximo de endurecimiento, $t \sim 10^6$ min.
- Se pudo deducir, a partir del estudio calorimétrico, que bajo determinados tratamientos las zonas Guinier Preston II pueden evolucionar a η' , sin disolverse.
- Las energías de activación determinadas para la formación de las fases GP II y η' ; $E_a(\text{GP II}) \sim 62$ kJ/mol y $E_a(\eta') \sim 65$ kJ/mol; sugieren transformaciones gobernadas por la migración de complejos soluto-vacancia.
- La energía de activación para la formación de la fase de equilibrio η , $E_a(\eta) \sim 145$ kJ/mol, posee valores próximos a un proceso de migración atómica normal. Su formación en el calentamiento isócrono se da a partir de la fase η' , sin evidencia alguna de disolución.
- Los resultados obtenidos indican que la fase usualmente denominada η' , no siempre puede transformar a la fase de

equilibrio, η . Dependiendo del tratamiento térmico por el cual se formen, las partículas η' deberán disolverse para dar lugar a η , o bien podrán reestructurarse transformando (sin disolverse) a η . Esta observación, es compatible con resultados recientes obtenidos por microscopía [25], [91]. Al parecer, η' , no se corresponde con una fase claramente definida en composición y estructura. En vez, incluiría a un conjunto de estructuras que pueden denominarse “variantes η' ”.

Más allá de esta breve mención de algunos resultados en particular, es conveniente que los mismos se consideren en su contexto (Capítulo 4), donde se enriquecen los resultados experimentales propios con otros reportados en la bibliografía y se presentan asimismo las consideraciones e hipótesis realizadas; que, coherentes con los resultados obtenidos, permitieron profundizar la discusión acerca de las transformaciones de fase que suceden durante los tratamientos de envejecimiento.

Por su parte, las mediciones de RE permitieron monitorear el proceso difusivo y en los casos de RE anómala (EN y EA 80°C) distinguir la evolución de pares S-V y pequeños conglomerados. Valga aquí destacar que las curvas anómalas de RE(t_{env}) brindaron evidencia de los primeros indicios de que el material inicialmente en estado SSS había comenzado a modificarse, con anterioridad a que cualquiera de las otras técnicas empleadas perciba algo.

Además, los resultados de RE evidenciaron que la difusión de solutos continúa durante todos los tiempos y temperaturas abarcados en este trabajo (es decir que la f_v de precipitados continúa creciendo). Este resultado es muy interesante porque despierta la inquietud por explorar el comportamiento del material a tiempos más prolongados de envejecimiento e investigar además cómo podrían conducirse un TT de envejecimiento de forma tal que la microestructura de precipitados evolucione involucrando todo el soluto posible (crecimiento de f_v) sin que se produzca un sobre-envejecimiento (el que ocurriría de presentarse un cambio de mecanismo de interacción dislocación-precipitado). De ser esto posible, permitiría alcanzar un mayor termoendurecimiento.

En síntesis, el conjunto de resultados y conclusiones obtenidos, permitió adquirir las nociones fundamentales para dar curso a la investigación detallada del comportamiento mecánico del material, vinculada a su evolución durante los distintos tratamientos de envejecimiento.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se obtuvo información relevante sobre el comportamiento de la aleación AW 7075 a T_{amb} . Se analizó la anisotropía mecánica y la evolución de las propiedades durante diferentes TT de envejecido (EN, EA 80°C y EA120°C). Para ello, se realizó un análisis sistemático mediante ensayos de tensión uniaxial cuasi-estáticos, a partir de los cuales se obtuvieron resultados de la resistencia mecánica (σ_0 y σ_{max}), ductilidad (ϵ_p^{max}), EPD y PLC.

El conjunto de resultados se analizó en detalle, se compararon las propiedades obtenidas para los distintos TT estudiados y se identificaron los aspectos destacados del comportamiento mecánico observado.

El análisis de resultados evidenció una notable versatilidad en las propiedades del material, atributo causado por la evolución de distintas microestructuras de precipitados (presencia de diferentes fases metaestables, tamaño, morfología y distribución) formadas durante distintos tratamientos térmicos, (T_{iso} , t_{env}). Valga notar, para dar cuenta de la variabilidad de las propiedades mecánicas, que la tensión de fluencia (σ_0) pudo alcanzar valores holgadamente superiores al triple del valor característico del material en su estado de SSS, $\sigma_0(SSS) \sim 155 \text{MPa}$ evoluciona hasta $\sim 550 \text{MPa}$ para estado de “peakaged” (EA); y la capacidad de endurecer por deformación plástica se redujo simultáneamente a aproximadamente la mitad, $(\sigma_{max} - \sigma_0)_{SSS} \sim 330 \text{MPa}$ evolucionó hasta $\sim 170 \text{MPa}$ para estado de “peakaged”, por otra parte la ductilidad llegó a disminuir a menos de la mitad del valor máximo característico del estado SSS, donde $\epsilon_p^{max} \sim 0,2$. Esto, solo por dar algunos ejemplos.

Además, se obtuvo un mapeo del termoendurecimiento del material mediante mediciones de $\mu\text{HV}(t_{env})$ a distintas T_{iso} entre T_{amb} y 200°C; los resultados ampliaron el relevamiento del termoendurecimiento ya iniciado mediante los ensayos de tensión simple, permitiendo distinguir que el

envejecimiento a temperaturas intermedias, entre 80°C y 120°C, conduce a los valores máximos de termoendurecimiento (~200μHV).

Por otra parte, a raíz de la dependencia propiedades mecánicas-microestructura, el análisis del comportamiento mecánico del material brindó asimismo, recíprocamente, información valiosa; favorable para la investigación de las transformaciones de fase y de los mecanismos de interacción dislocaciones- precipitados.

❖ Integración de saberes y resultados del trabajo experimental

Los diferentes resultados experimentales obtenidos en este trabajo se integraron al analizar detalladamente las propiedades mecánicas del material. Resultados tanto del análisis microestructural como del estudio de las transformaciones de fase se pusieron en valor al emplearse para analizar los diferentes mecanismos de endurecimiento involucrados en la aleación AW 7075 y conducir estimaciones acerca del comportamiento mecánico del material en distintas condiciones de envejecido.

A su vez, otras experiencias brindaron información de interés que aunque no haya sido incorporada concretamente en las diferentes ecuaciones utilizadas para la descripción del comportamiento mecánico del material, es claro que han aportado nociones fundamentales para la discusión de los resultados, favoreciendo la comprensión físico-metalúrgica de los procesos de termoenvejecimiento y su vinculación con las propiedades mecánicas macroscópicas del material.

Por otra parte, es interesante destacar que la estimación de la evolución de la tensión de fluencia $\sigma_0(t)$ integrada junto a la descripción fenomenológica del EPD mediante la ec. de Ludwik, permitió predecir el comportamiento mecánico del material con pre-tratamiento de EN seguido de deformación plástica (en tracción) a baja velocidad de deformación, $\dot{\epsilon} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y T_{amb} . El tratamiento propuesto resulta de interés tecnológico tanto por su utilidad en miras de la conformabilidad del material como desde un enfoque sobre las propiedades mecánicas finales. Se espera que pueda emplearse para modelar el comportamiento del material para otras condiciones de envejecimiento.

Por lo anteriormente expuesto, se concluye que los resultados obtenidos en el presente trabajo de Tesis, dedicado al estudio del termoenvejecimiento y su influencia sobre las propiedades mecánicas de la aleación AW 7075, resultan un aporte al conocimiento científico/tecnológico en el área de ciencia de materiales, particularmente al de la familia de aleaciones termoenvejecibles de Al-Zn-Mg-Cu. Además, los resultados obtenidos y las conclusiones derivadas de los mismos, complementan la información reportada en la literatura científica, con respecto a la cual se encuentran adecuadamente vinculados y actualizados.

En líneas generales se pueden considerar alcanzadas las metas propuestas en el plan original de Tesis.

7.1 Continuidad de la investigación

Si bien se ha avanzado en el conocimiento del comportamiento de la aleación estudiada, es evidente que, dada la complejidad del sistema metálico bajo estudio, varias discusiones e interrogantes no han quedado totalmente saldadas, lo que motiva sugerir dar continuidad al presente trabajo.

A continuación se presentan algunas propuestas a considerar para enriquecer y complementar la investigación:

- Explorar las propiedades mecánicas de la aleación AW 7075 bajo otras condiciones de ensayo (T , $\dot{\epsilon}$), para el material con presencia de distintas microestructuras de precipitados termoendurecedores.
- Investigar los procesos de envejecimiento para tiempos más prolongados, de forma tal de obtener el panorama completo, es decir, hasta saturación.
- Continuar el estudio del comportamiento mecánico del material bajo esfuerzos de compresión. Comenzando por explorar bajo qué condiciones experimentales la deformación plástica se mantiene homogénea durante el ensayo de compresión uniaxial. Dada la escasez de resultados acerca de las propiedades mecánicas de aleaciones Al-

Zn-Mg-(Cu) para distintos tipos de esfuerzo, resulta necesario en general profundizar su estudio.

- Estudiar la distribución, tamaño, morfología y estructura de la población de partículas termoendurecedoras y su evolución durante diferentes TT de envejecimiento, utilizando para ello técnicas experimentales como: HRTEM y SAXS (RX) u otra que se crea adecuada a tal fin. Esto posiblemente permita, al analizarse junto a los resultados presentados en el presente trabajo de Tesis, lograr una descripción muy completa de la contribución de precipitados a la resistencia mecánica del material.
- Analizar el efecto de la deformación plástica (pre-deformación) sobre la precipitación de fases metaestables (cinética y secuencia de precipitación) y su influencia en las propiedades mecánicas del material obtenidas mediante distintos TT de envejecido.

Por último, como una línea futura de investigación, en estrecha vinculación con el presente trabajo, se considera que sería interesante abordar el estudio de aleaciones termoenvejecibles base aluminio reforzadas con partículas. El interés al respecto radica en que la adición de una dispersión de partículas (refuerzo) se espera que mejore aún más la resistencia mecánica de la matriz metálica. Además, puede que la inclusión de partículas tenga alguna influencia en las secuencias de precipitación y en la microestructura de precipitados obtenible por tratamiento de termoenvejecido [223]–[225], por lo que sería interesante investigar el comportamiento del sistema. Se valora conveniente comenzar particularmente por la aleación 7075 como matriz metálica, ya que se cuenta con la experiencia y el conocimiento generado en este trabajo. Para la elección de posibles refuerzos deberá analizarse en detalle la información disponible en la bibliografía.

Bibliografía

- [1] I. J. Polmear, "Recent developments in light alloys," *Materials Transactions, JIM*, vol. 37, no. 1. pp. 12–31, 1996, doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.37.12>.
- [2] D. Raabe, C. C. Tasan, and E. A. Olivetti, "Strategies for improving the sustainability of structural metals," *Nature*, vol. 575, no. 7781, pp. 64–74, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1702-5.
- [3] D. Raabe *et al.*, "Making sustainable aluminum by recycling scrap: The science of „dirty“ alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 128, p. 100947, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.100947.
- [4] E. L. Rooy and J. H. L. Van Linden, "ASM Metals Handbook, Vol 02 Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials," 1990.
- [5] M. Tiryakioglu and J. Staley, *Handbook of Aluminum Vol. 1 Physical Metallurgy and Processes*. United States of America: Taylor y Francis, 2003.
- [6] F. King, *El Aluminio y sus Aleaciones*. Mexico D.F.: Limusa, S.A., 1992.
- [7] "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys," *Alum. Assoc. Arlington, Virginia*, vol. ISSN: 2377, no. August, p. 34, 2018, [Online]. Available: <https://www.aluminum.org/sites/default/files/2021-10/Teal Sheet.pdf>.
- [8] C. R. Brooks, "Heat Treating of Nonferrous Alloys," in *Metals Handbook, vol. 4 Heat Treating*, ASM international, 1995.
- [9] R.W.Cahn, P.Haasen, E.J.Kramer, *Materials Science and Technology - Vol 8*. Alemania: VCH, 1996.

- [10] R. Rajan, P. Kah, B. Mvola, and J. Martikainen, "Trends in aluminium alloy development and their joining methods," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 4, pp. 383–397, 2016.
- [11] A. Azarniya, A. K. Taheri, and K. K. Taheri, "Recent advances in ageing of 7xxx series aluminum alloys: A physical metallurgy perspective," *J. Alloys Compd.*, vol. 781, pp. 945–983, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.286.
- [12] J. T. Jiang, W. Q. Xiao, L. Yang, W. Z. Shao, S. J. Yuan, and L. Zhen, "Ageing behavior and stress corrosion cracking resistance of a non-isothermally aged Al-Zn-Mg-Cu alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 605, pp. 167–175, 2014, doi: 10.1016/j.msea.2014.03.023.
- [13] S. K. Das, J. A. . Green, J. G. Kaufman, D. Emadi, and M. Mahfoud, "Mahfoud1.pdf," *JOM*, vol. 62, no. 2, pp. 23–26, 2010, doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-010-0026-6>.
- [14] "Statistics," *International Aluminum Institute (IAI)*, 2022. <https://international-aluminium.org/statistics/primary-aluminium-production/>.
- [15] E. J. Mittemeijer, *Fundamentals of Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
- [16] J. D. Robson, O. Engler, C. Sigli, A. Deschamps, and W. J. Poole, "Advances in Microstructural Understanding of Wrought Aluminum Alloys," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 4377–4389, 2020, doi: 10.1007/s11661-020-05908-9.
- [17] Y. Liu *et al.*, "Effect of Mg on microstructure and mechanical properties of Al-Mg alloys produced by high pressure torsion," *Scr. Mater.*, vol. 159, pp. 137–141, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.09.033.
- [18] S. Medrano *et al.*, "Cluster hardening in Al-3Mg triggered by small Cu additions," *Acta Mater.*, vol. 161, pp. 12–20, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.08.050.
- [19] L. Stemper *et al.*, "Giant hardening response in AlMgZn(Cu) alloys," *Acta Mater.*, vol. 206, p. 116617, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2020.116617.

- [20] S. Zhang, W. Zeng, W. Yang, C. Shi, and H. Wang, "Ageing response of a Al–Cu–Li 2198 alloy," *Mater. Des.*, vol. 63, pp. 368–374, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.063.
- [21] S. Jiang and R. Wang, "Grain size-dependent Mg/Si ratio effect on the microstructure and mechanical/electrical properties of Al-Mg-Si-Sc alloys," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 7, pp. 1354–1363, 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2019.03.011.
- [22] D. A. Porter y K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloy*. London: Chapman & Hall, 1992.
- [23] J. W. Martin, *Micromechanisms in Particle Hardened Alloys*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
- [24] J. . Embury and R. . Nicholson, "The nucleation of precipitates: The system Al-Zn-Mg," *Acta Metall.*, vol. 13, no. 4, pp. 403–417, Apr. 1965, doi: 10.1016/0001-6160(65)90067-2.
- [25] X. Xu, J. Zheng, Z. Li, R. Luo, and B. Chen, "Precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy during isothermal aging: Atomic-scale HAADF-STEM investigation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 691, pp. 60–70, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.03.032.
- [26] L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. London: Butterworth, 1976.
- [27] B. Zhou, B. Liu, and S. Zhang, "The Advancement of 7XXX Series Aluminum Alloys for Aircraft Structures: A Review," *Metals (Basel)*., vol. 11, no. 5, p. 718, Apr. 2021, doi: 10.3390/met11050718.
- [28] J. C. Williams and E. A. Starke, "Progress in structural materials for aerospace systems," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 19, pp. 5775–5799, 2003, doi: 10.1016/j.actamat.2003.08.023.
- [29] J. Hirsch, "Aluminium in innovative light-weight car design," *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 5, pp. 818–824, 2011, doi: 10.2320/matertrans.L-MZ201132.
- [30] M. Tisza and I. Czinege, "Comparative study of the application of steels and aluminium in lightweight production of automotive parts," *Int. J. Light. Mater. Manuf.*, vol. 1, no. 4, pp. 229–238, 2018, doi:

10.1016/j.ijlmm.2018.09.001.

- [31] J. Shin, T. Kim, D. E. Kim, D. Kim, and K. Kim, "Castability and mechanical properties of new 7xxx aluminum alloys for automotive chassis/body applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 577–590, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.12.269.
- [32] J. Hirsch, "Recent development in aluminium for automotive applications," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 7, pp. 1995–2002, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63305-7.
- [33] H. Baker, Ed., *Metals Handbook Vol 03, Alloy Phase Diagrams*. United States of America: ASM International, 1992.
- [34] L. F. Mondolfo, "Structure of the aluminium: Magnesium: Zinc alloys," *Metall. Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 95–124, 1971, doi: 10.1179/mtlr.1971.16.1.95.
- [35] X. M. Li and M. J. Starink, "Effect of compositional variations on characteristics of coarse intermetallic particles in overaged 7000 aluminium alloys," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 11, pp. 1324–1328, 2001, doi: 10.1179/026708301101509449.
- [36] X. Zhang, Y. Chen, and J. Hu, "Recent advances in the development of aerospace materials," *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 97, no. August 2017, pp. 22–34, 2018, doi: 10.1016/j.paerosci.2018.01.001.
- [37] R. J. Bucci, C. J. Warren, and E. A. Starke, "Need for new materials in aging aircraft structures," *J. Aircr.*, vol. 37, no. 1, pp. 122–129, 2000, doi: 10.2514/2.2571.
- [38] T. Dursun and C. Soutis, "Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys," *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 862–871, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.12.002.
- [39] S. Y. Chen, K. H. Chen, G. S. Peng, X. Liang, and X. H. Chen, "Effect of quenching rate on microstructure and stress corrosion cracking of 7085 aluminum alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 22, no. 1, pp. 47–52, 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61138-2.
- [40] B. B. Verma, J. D. Atkinson, and M. Kumar, "Study of fatigue behaviour of

- 7475 aluminium alloy,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 231–236, 2001, doi: 10.1007/BF02710107.
- [41] “Scopus, búsqueda: 7075 en título, resumen y palabras claves.” <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=7359af9967f51d580f1f2f504b21193e&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%287075%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=19&count=7487&analyzeResults=Analyze+results&txGid=8eaece39586ccd9289b8220007faea32>.
- [42] M. A. Z. T. G. Langdon, H. D. Merchant, J. G. Morris, *Hot Deformation of Aluminum Alloys*. TMS, 1991.
- [43] G. F. Vander Voort, Ed., *Metals Handbook, vol. 4 Metallography and Microstructures*. United States of America: ASM International, 2004.
- [44] G. Petzow, *Metallographic Etching*. United States of America: ASM International, 1999.
- [45] A. G. Atkins and D. Tabor, “Plastic indentation in metals with cones,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 13, no. 3, pp. 149–164, Jun. 1965, doi: 10.1016/0022-5096(65)90018-9.
- [46] “Dureza Vickers,” *WIKIPEDIA*, 2018. https://es.wikipedia.org/wiki/Dureza_Vickers.
- [47] A. Gonzalez Arias, *Laboratorio de ensayos industriales*. Nueva Librería, 2008.
- [48] W. F. Hosford, *Mechanical behavior of materials*. New York: Cambridge University Press, 2005.
- [49] G. E. Dieter, *Mechanical metallurgy*. Japan: McGraw-Hill, 1976.
- [50] R. F. Bunshah, *Techniques of Metals Research, Volumen 5: Measurement of mechanical properties*. Interscience Publishers, 1971.
- [51] A. J. R. D. Shull, *Thermal Analysis in Metallurgy*. USA: TMS, 1992.
- [52] H. J. F. G.W.H. Höhne, W. Hemminger, *Differential Scanning Calorimetry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996.
- [53] D. E. Velázquez, “Descomposición espinodal y transformación

martensítica en β Cu-Al-Mn,” Tesis Doctoral, UNCPBA, 2018.

- [54] P.L. Rossiter, *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. London: Cambridge University Press, 1987.
- [55] T. Ungár, J. Lendvai, I. Kovács, G. Groma, and E. Kovács-Csetényi, “The decomposition of the solid solution state in the temperature range 20 to 200° C in an Al-Zn-Mg alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 671–679, 1979, doi: 10.1007/BF00772729.
- [56] J. W. Bray, “Aluminum Mill and Engineered Wrought Products,” in *ASM Metals Handbook, vol 02*, United States of America: ASM international, 1990, pp. 118–222.
- [57] R. Ayer, J. Y. Koo, J. W. Steeds, and B. K. Park, “Microanalytical study of the heterogeneous phases in commercial Al-Zn-Mg-Cu alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 11, pp. 1925–1936, 1985, doi: 10.1007/BF02662393.
- [58] M. J. Starink and X. M. Li, “A model for the electrical conductivity of peak-aged and overaged Al-Zn-Mg-Cu alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 34 A, no. 4, pp. 899–911, 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0221-y.
- [59] D. C. C. Magalhães, M. F. Hupalo, and O. M. Cintho, “Materials Science & Engineering A Natural aging behavior of AA7050 Al alloy after cryogenic rolling,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 593, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1016/j.msea.2013.11.017.
- [60] K. Ma *et al.*, “Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy,” *Acta Mater.*, vol. 62, no. 1, pp. 141–155, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2013.09.042.
- [61] M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, and A. Deschamps, “Characterisation of the composition and volume fraction of η' and η precipitates in an Al-Zn-Mg alloy by a combination of atom probe, small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy,” *Acta Mater.*, vol. 53, no. 10, pp. 2881–2892, 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.03.004.

- [62] X. J. Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo, and J. Tafto, "Differential scanning calorimetry and electron diffraction investigation on low-temperature aging in Al-Zn-Mg alloys," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 339–348, 2000, doi: 10.1007/s11661-000-0269-x.
- [63] Vander Voort George F., *Metallography Principles and Practice*. United States of America: McGraw-Hill, 1984.
- [64] S. S. Singh, C. Schwartzstein, J. J. Williams, X. Xiao, F. De Carlo, and N. Chawla, "3D microstructural characterization and mechanical properties of constituent particles in Al 7075 alloys using X-ray synchrotron tomography and nanoindentation," *J. Alloys Compd.*, vol. 602, pp. 163–174, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.010.
- [65] S. S. Singh, E. Guo, H. Xie, and N. Chawla, "Mechanical properties of intermetallic inclusions in Al 7075 alloys by micropillar compression," *Intermetallics*, vol. 62, pp. 69–75, 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2015.03.008.
- [66] X. Fan, D. Jiang, Q. Meng, and L. Zhong, "The microstructural evolution of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 12, pp. 1475–1479, 2006, doi: 10.1016/j.matlet.2005.11.049.
- [67] J. D. Robson, "Microstructural evolution in aluminium alloy 7050 during processing," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 382, no. 1–2, pp. 112–121, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.05.006.
- [68] M. J. Starink, "Analysis of aluminium based alloys by calorimetry: Quantitative analysis of reactions and reaction kinetics," *Int. Mater. Rev.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 191–226, 2004, doi: 10.1179/095066004225010532.
- [69] D. K. Xu, N. Birbilis, D. Lashansky, P. A. Rometsch, and B. C. Muddle, "Effect of solution treatment on the corrosion behaviour of aluminium alloy AA7150: Optimisation for corrosion resistance," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 1, pp. 217–225, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.015.
- [70] Q. Zhao and B. Holmedal, "Modelling work hardening of aluminium alloys containing dispersoids," *Philos. Mag.*, vol. 93, no. 23, pp. 3142–3153,

2013, doi: 10.1080/14786435.2013.805271.

- [71] J. D. Robson and P. B. Prangnell, "Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminum alloys," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 4, pp. 599–613, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00351-7.
- [72] P. A. Rometsch, Y. Zhang, and S. Knight, "Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys - Some recent developments," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 7, pp. 2003–2017, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63306-9.
- [73] J. M. Papazian, "Calorimetric Studies of Precipitation and Dissolution Kinetics in Aluminum Alloys 2219 and 7075," *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 5, pp. 761–769, 1982, doi: 10.1007/BF02642389.
- [74] L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein, and D. W. Levinson, "Structural Changes During the Aging in An Al-Mg-Zn Alloy," *Jom*, vol. 8, no. 10, pp. 1378–1385, 1956, doi: 10.1007/bf03377889.
- [75] H. Löffler, I. Kovacs, and J. Lendvai, "Review: Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 18, pp. 2215–2240, 1983, doi: 10.1007/BF00541825.
- [76] L. K. Berg, D. Schryvers, and L. R. Wallenberg, "GP-ZONES IN Al – Zn – Mg ALLOYS AND THEIR ROLE IN ARTIFICIAL AGING," *Acta Mater.*, vol. 49, pp. 3443–3451, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00251-8.
- [77] E. Salamci, "Calorimetric and transmission electron microscopy studies of spray deposited Al – Zn – Mg – Cu alloys," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. 859–863, 2004, doi: 10.1179/026708304225010433.
- [78] J. Gjønnnes and C. J. Simensen, "An electron microscope investigation of the microstructure in an aluminium-zinc-magnesium alloy," *Acta Metall.*, vol. 18, no. 8, pp. 881–890, 1970, doi: 10.1016/0001-6160(70)90016-7.
- [79] J. Buha, R. N. Lumley, and A. G. Crosky, "Secondary ageing in an aluminium alloy 7050," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 492, no. 1–2, pp. 1–10, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.02.039.
- [80] X. J. Jiang, B. Noble, V. Hansen, and J. Taftø, "Influence of zirconium and

- copper on the early stages of aging in Al-Zn-Mg alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 32, no. 5, pp. 1063–1073, 2001, doi: 10.1007/s11661-001-0117-7.
- [81] A. Deschamps and Y. Brechet, “Influence of predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg Alloy-II. Modeling of precipitation kinetics and yield stress,” *Acta Mater.*, vol. 47, no. 1, pp. 293–305, 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00296-1.
- [82] D. F. and L. D. A. Deschamps, F. Bley, F. Livet, “In-situ Small-Angle X-ray Scattering study of dynamic precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy,” *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 6, pp. 677–692, 2003, doi: 10.1080/0141861021000051091.
- [83] A. K. Mukhopadhyay, Q. B. Yang, and S. R. Singh, “The influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary AlZnMg alloy,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 9, pp. 3083–3091, 1994, doi: 10.1016/0956-7151(94)90406-5.
- [84] K. S. Ghosh and N. Gao, “Determination of kinetic parameters from calorimetric study of solid state reactions in 7150 Al-Zn-Mg alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 21, no. 6, pp. 1199–1209, 2011, doi: 10.1016/S1003-6326(11)60843-1.
- [85] J. Lendvai, “Precipitation and strengthening in aluminium alloys,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, no. PART 1, pp. 43–56, 1996, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.217-222.43.
- [86] Z. Katz and N. Ryum, “Precipitation kinetics in Al-alloys,” *Scr. Metall.*, vol. 15, no. 3, pp. 265–268, 1981, doi: 10.1016/0036-9748(81)90341-0.
- [87] G. Sha and A. Cerezo, “Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050),” *Acta Mater.*, vol. 52, no. 15, pp. 4503–4516, 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.06.025.
- [88] R. Ferragut, A. Somoza, and I. Torriani, “Pre-precipitation study in the 7012 Al-Zn-Mg-Cu alloy by electrical resistivity,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 334, no. 1–2, pp. 1–5, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01771-3.
- [89] C. Panseri and T. Federighi, “Evidence for the interaction between Mg

- atoms and vacancies in Al-Zn 10%-Mg 0.1% alloy,” *Acta Metall.*, vol. 11, no. 6, pp. 575–584, Jun. 1963, doi: 10.1016/0001-6160(63)90091-9.
- [90] A. Guinier, “Structure of age-hardened aluminium-copper alloys,” *Nature*, vol. 142, no. 3595, pp. 569–570, 1938, doi: 10.1038/142569b0.
- [91] Z. Chen, K. Yan, C. Ren, and S. Naseem, “Precipitation sequence and hardening effect in 7A85 aluminum alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 875, p. 159950, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159950.
- [92] K. Stiller, P. J. Warren, V. Hansen, J. Angenete, and J. Gjønnes, “Investigation of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100° and 150°C,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 270, no. 1, pp. 55–63, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00231-2.
- [93] Y. C. Lin, J. L. Zhang, and M. S. Chen, “Evolution of precipitates during two-stage stress-ageing of an Al-Zn-Mg-Cu alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 177–187, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.161.
- [94] J. C. Werenskiold, A. Deschamps, and Y. Bréchet, “Characterization and modeling of precipitation kinetics in an Al-Zn-Mg alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 293, no. 1, pp. 267–274, 2000, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01247-8.
- [95] P. Lang, T. Wojcik, E. Povoden-Karadeniz, A. Falahati, and E. Kozeschnik, “Thermo-kinetic prediction of metastable and stable phase precipitation in Al-Zn-Mg series aluminium alloys during non-isothermal DSC analysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 609, pp. 129–136, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.04.119.
- [96] A. Deschamps and Y. Bréchet, “Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al–Zn–Mg–(Zr) alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 251, no. 1–2, pp. 200–207, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(98)00615-7.
- [97] A. G. Leacock, C. Howe, D. Brown, O. G. Lademo, and A. Deering, “Evolution of mechanical properties in a 7075 Al-alloy subject to natural ageing,” *Mater. Des.*, vol. 49, pp. 160–167, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2013.02.023.

- [98] Y. Zhang, B. Milkereit, O. Kessler, C. Schick, and P. A. Rometsch, "Development of continuous cooling precipitation diagrams for aluminium alloys AA7150 and AA7020," *J. Alloys Compd.*, vol. 584, pp. 581–589, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.09.014.
- [99] D. Zohrabyan, B. Milkereit, C. Schick, and O. Kessler, "Continuous cooling precipitation diagram of high alloyed Al-Zn-Mg-Cu 7049A alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 7, pp. 2018–2024, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63307-0.
- [100] E. Donoso, "Calorimetric study of the dissolution of Guinier-Preston zones and η' phase in Al-4.5at.%Zn-1.75at.%Mg," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 74, no. 1, pp. 39–46, 1985, doi: 10.1016/0025-5416(85)90108-9.
- [101] D. Richard and P. N. Adler, "Calorimetric studies of 7000 series aluminum alloys: I. Matrix precipitate characterization of 7075," *Metall. Trans. A*, vol. 8, no. 7, pp. 1177–1183, 1977, doi: 10.1007/BF02667403.
- [102] D. Godard, P. Archambault, E. Aeby-Gautier, and G. Lapasset, "Precipitation sequences during quenching of the AA 7010 alloy," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 9, pp. 2319–2329, 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(02)00063-0.
- [103] A. KHALFALLAH, A. A. RAHO, S. AMZERT, and A. DJEMLI, "Precipitation kinetics of GP zones, metastable η' phase and equilibrium η phase in Al-5.46wt.%Zn-1.67wt.%Mg alloy," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 29, no. 2, pp. 233–241, 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)64932-0.
- [104] A. Deschamps, F. De Geuser, Z. Horita, S. Lee, and G. Renou, "Precipitation kinetics in a severely plastically deformed 7075 aluminium alloy," *Acta Mater.*, vol. 66, pp. 105–117, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2013.11.071.
- [105] E. J. Mittemeijer, "Analysis of the kinetics of phase transformations," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 15, pp. 3977–3987, 1992, doi: 10.1007/BF01105093.
- [106] J. W. Martin and R. D. Doherty, *Stability of microstructure in metallic*

systems. London: Cambridge University Press, 1976.

- [107] R. E. Reed-Hill, *Principios de metalurgia física*. Mexico D.F.: Continental, 1971.
- [108] V. Nosedá Grau, "Transformaciones de fase en una aleación Al-Mg-Si," Tesis Doctoral, UNCPBA, 2020.
- [109] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957, doi: 10.1021/ac60131a045.
- [110] M. J. Starink, "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods," *Thermochim. Acta*, vol. 404, no. 1–2, pp. 163–176, 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(03)00144-8.
- [111] N. Afify, A.-F. Gaber, and G. Abbady, "Fine Scale Precipitates in Al-Mg-Zn Alloys after Various Aging Temperatures," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 02, no. 05, pp. 427–434, 2011, doi: 10.4236/msa.2011.25056.
- [112] A. Seeger, D. Wolf, and H. Mehrer, "Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self-diffusion in aluminium," *Phys. Status Solidi*, vol. 48, no. 2, pp. 481–496, 1971, doi: 10.1002/pssb.2220480205.
- [113] P. Erhart, P. Jung, H. Schult, and H. Ullmaier, "Atomic Defects in Metals," in *Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Condensed Matter*, vol. 25, H. Ullmaier, Ed. Springer Berlin, Heidelberg, 1991.
- [114] R. A. Buckley, "Phase equilibria and transformations," in *Techniques of metals research Volumen 4*, R. F. Bunshah and R. A. Rapp, Eds. Interscience publishers, 1970.
- [115] H. Seyedrezai, D. Grebennikov, P. Mascher, and H. S. Zurob, "Study of the early stages of clustering in Al-Mg-Si alloys using the electrical resistivity measurements," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 525, no. 1–2, pp. 186–191, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.06.054.
- [116] D. Hatakeyama *et al.*, "Effect of Copper Addition on the Cluster Formation Behavior of Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, and Al-Mg-Ge in the Natural Aging," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 11, pp.

5871–5877, 2018, doi: 10.1007/s11661-018-4832-8.

- [117] D. Turnbull, H. . Rosenbaum, and H. . Treafis, “Kinetics of clustering in some aluminum alloys,” *Acta Metall.*, vol. 8, no. 5, pp. 277–295, May 1960, doi: 10.1016/0001-6160(60)90114-0.
- [118] P. Guyot and L. Cottignies, “Precipitation kinetics, mechanical strength and electrical conductivity of AlZnMgCu alloys,” *Acta Mater.*, vol. 44, no. 10, pp. 4161–4167, 1996, doi: 10.1016/S1359-6454(96)00033-X.
- [119] J. Banhart, C. S. T. Chang, Z. Liang, N. Wanderka, M. D. H. Lay, and A. J. Hill, “Natural aging in Al-Mg-Si alloys - A process of unexpected complexity,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 12, no. 7, pp. 559–571, 2010, doi: 10.1002/adem.201000041.
- [120] S. Esmaeili, D. Vaumousse, M. W. Zandbergen, W. J. Poole, A. Cerezo, and D. J. Lloyd, “A study on the early-stage decomposition in the Al-Mg-Si-Cu alloy AA6111 by electrical resistivity and three-dimensional atom probe,” *Philos. Mag.*, vol. 87, no. 25, pp. 3797–3816, 2007, doi: 10.1080/14786430701408312.
- [121] P. Archambault and D. Godard, “High temperature precipitation kinetics and TTT curve of a 7XXX alloy by in-situ electrical resistivity measurements and differential calorimetry,” *Scr. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 675–680, 2000, doi: 10.1016/S1359-6462(99)00419-4.
- [122] S. Esmaeili, W. J. Poole, and D. J. Lloyd, “Electrical resistivity studies on the precipitation behaviour of AA6111,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 331-337 II, pp. 995–1000, 2000, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.331-337.995.
- [123] F. Jiang, H. S. Zurob, G. R. Purdy, X. Wang, and H. Zhang, “Characterization of the Isothermal Precipitation Kinetics of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 10, pp. 5157–5168, 2018, doi: 10.1007/s11661-018-4822-x.
- [124] A. J. Hillel and P. L. Rossiter, “Resistivity mechanisms during clustering in alloys,” *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.*, vol. 44, no. 3, pp. 383–388, 1981, doi: 10.1080/01418638108223560.

- [125] U. H. Gläser and H. Löffler, "Effective Medium Approach for the Residual Resistivity of Alloys Containing Guinier-Preston Zones," *Phys. Status Solidi*, vol. 126, no. 2, pp. 741–751, 1984, doi: 10.1002/pssb.2221260235.
- [126] C. Panseri and T. Federighi, "A resistometric study of pre-precipitation in Al-10% Zn," *Acta Metall.*, vol. 8, no. 4, pp. 217–238, 1960, doi: 10.1016/0001-6160(60)90186-3.
- [127] M. Dellah, M. Bournane, K. A. Ragab, Y. Sadaoui, and A. F. Sirenko, "Early decomposition of supersaturated solid solutions of Al-Zn-Mg casting alloys," *Mater. Des.*, vol. 50, pp. 606–612, 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2013.02.078.
- [128] H. Herman and J. B. Cohen, "Resistivity changes due to the formation of GP Zones (Cluster rich in Solute)," *Nature*, vol. 191, pp. 63–64, 1961.
- [129] H. Herman, J. B. Cohen, and M. E. Fine, "Formation and reversion of Guinier-Preston zones in Al-5.3 at.% Zn," *Acta Metall.*, vol. 11, no. 1, pp. 43–56, 1963, doi: 10.1016/0001-6160(63)90123-8.
- [130] D. J. Lloyd and M. C. Chaturvedi, "A calorimetric study of aluminium alloy AA-7075," *J. Mater. Sci.*, vol. 17, no. 6, pp. 1819–1824, 1982, doi: 10.1007/BF00540811.
- [131] S. Jodra and A. Cuniberti, "Análisis Calorimétrico de Formación / Disolución de zonas Guinier-Preston en una Aleación Al-Zn-Mg," *An. AFA*, vol. 29–4, pp. 133–136, 2019.
- [132] S. Jodra, V. N. Grau, and A. Cuniberti, "Cinética de formación de conglomerados en aleaciones Al-Mg con Si Y Zn," *18° SAM-CONAMET*, no. 1, pp. 3–5, 2018.
- [133] H. R. Shercliff and M. F. Ashby, "A process model for age hardening of aluminium alloys-I. The model," *Acta Metall. Mater.*, vol. 38, no. 10, pp. 1789–1802, 1990, doi: 10.1016/0956-7151(90)90291-N.
- [134] J. K. Park and A. J. Ardell, "Precipitate microstructure of peak-aged 7075 Al," *Scr. Metall.*, vol. 22, no. 7, pp. 1115–1119, 1988, doi: 10.1016/S0036-9748(88)80114-5.
- [135] X. Li and M. J. Starink, "Analysis of precipitation and dissolution in

- overaged 7xxx aluminium alloys using DSC,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 331-337 II, pp. 1071–1076, 2000, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.331-337.1071.
- [136] F. Jiang, H. S. Zurob, G. R. Purdy, and H. Zhang, “Characterizing precipitate evolution of an Al-Zn-Mg-Cu-based commercial alloy during artificial aging and non-isothermal heat treatments by in situ electrical resistivity monitoring,” *Mater. Charact.*, vol. 117, pp. 47–56, 2016, doi: 10.1016/j.matchar.2016.04.014.
- [137] N. Nakanishi, K. M. Thein, and C. M. Wayman, “Annealing of quenched-in defects in CsCl-type alloys. II,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 9, pp. 2847–2851, 1963, doi: 10.1063/1.1729820.
- [138] Z. W. Du, Z. M. Sun, B. L. Shao, T. T. Zhou, and C. Q. Chen, “Quantitative evaluation of precipitates in an Al-Zn-Mg-Cu alloy after isothermal aging,” *Mater. Charact.*, vol. 56, no. 2, pp. 121–128, 2006, doi: 10.1016/j.matchar.2005.10.004.
- [139] D. Simonovic and M. H. F. Sluiter, “Impurity diffusion activation energies in Al from first principles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 5, pp. 1–12, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.054304.
- [140] Y. Du *et al.*, “Diffusion coefficients of some solutes in fcc and liquid Al: Critical evaluation and correlation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 363, no. 1–2, pp. 140–151, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00624-5.
- [141] S. C. Jacumasso, P. H. F. Oliveira, J. P. Martins, and A. L. M. Carvalho, “Microstructural characterization of interrupted aging on an AA7050 aluminum alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 152, pp. 180–187, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.04.013.
- [142] M. J. Styles, T. J. Bastow, M. A. Gibson, and C. R. Hutchinson, “Intermetallics Substitution of Cu and / or Al in h phase (MgZn₂) and the implications for precipitation in Al e Zn e Mg e (Cu) alloys,” *Intermetallics*, vol. 49, pp. 40–51, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.01.012.
- [143] M. J. Starink, B. Milkereit, Y. Zhang, and P. A. Rometsch, “Predicting the

- quench sensitivity of Al-Zn-Mg-Cu alloys: A model for linear cooling and strengthening,” *Mater. Des.*, vol. 88, pp. 958–971, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.09.058.
- [144] T. F. Chung *et al.*, “Transmission electron microscopy investigation of separated nucleation and in-situ nucleation in AA7050 aluminium alloy,” *Acta Mater.*, vol. 149, pp. 377–387, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.02.045.
- [145] J. Z. Liu *et al.*, “Revisiting the precipitation sequence in Al-Zn-Mg-based alloys by high-resolution transmission electron microscopy,” *Scr. Mater.*, vol. 63, no. 11, pp. 1061–1064, 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.08.001.
- [146] S. Jodra and R. Romero, “PRECIPITACIÓN DURANTE EL CALENTAMIENTO DE LA SSS DE UNA ALEACIÓN Al-Zn-Mg-Cu. ESTUDIO CALORIMÉTRICO”, *Libro de resúmenes extendidos del 20º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET*, 2022.
- [147] X. Z. Li, V. Hansen, J. GjØnnes, and L. R. Wallenberg, “HREM study and structure modeling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys,” *Acta Mater.*, vol. 47, no. 9, pp. 2651–2659, 1999, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00138-X.
- [148] S. P. Ringer and K. Hono, “Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys,” *Mater. Charact.*, vol. 44, no. 1–2, pp. 101–131, 2000, doi: 10.1016/s1044-5803(99)00051-0.
- [149] J. K. Park and A. J. Ardell, “Correlation between microstructure and calorimetric behavior of aluminum alloy 7075 and AlZnMg alloys in various tempers,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 114, no. C, pp. 197–203, 1989, doi: 10.1016/0921-5093(89)90859-9.
- [150] X. Fan, D. Jiang, Q. Meng, Z. Lai, and X. Zhang, “Characterization of precipitation microstructure and properties of 7150 aluminium alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 427, no. 1–2, pp. 130–135, 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.043.

- [151] D. N. Zhang, Q. Q. Shangguan, C. J. Xie, and F. Liu, "A modified Johnson-Cook model of dynamic tensile behaviors for 7075-T6 aluminum alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 619, pp. 186–194, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.002.
- [152] E9-09, "Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature," *Annu. B. ASTM Stand.*, no. Reapproved, pp. 1–9, 2009, [Online]. Available: www.astm.org,.
- [153] A. deschamps, D. Solas, and Y. Bréchet, "Modeling of microstructure evolution and mechanical properties in age-hardening aluminium alloys," in *EUROMAT 99, Volume 3, Microstructures, Mechanical Properties and Processes*, Yves Bréchet, Ed. Alemania: Wiley-VCH, 2000, pp. 120–132.
- [154] M. Tajally and E. Emadoddin, "Mechanical and anisotropic behaviors of 7075 aluminum alloy sheets," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 3, pp. 1594–1599, 2011, doi: 10.1016/j.matdes.2010.09.001.
- [155] Y. Li, G. Xu, S. Liu, B. Wang, and X. Peng, "Study on anisotropy of Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy sheet," *Mater. Charact.*, vol. 172, p. 110904, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.matchar.2021.110904.
- [156] U. F. Kocks and H. Mecking, "Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 3, pp. 171–273, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0079-6425(02)00003-8.
- [157] M. Jobba, R. K. Mishra, and M. Niewczas, "Flow stress and work-hardening behaviour of Al-Mg binary alloys," *Int. J. Plast.*, vol. 65, pp. 43–60, 2015, doi: 10.1016/j.ijplas.2014.08.006.
- [158] J. Pelleg, *Mechanicals Properties of Materials, Solid Mechanicals and Its Applications 190*. New York: Springer, 2013.
- [159] P. Haasen, *Physical Metallurgy*, Tercera. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996.
- [160] J. J. Jonas, R. A. Holt, and C. E. Coleman, "Plastic stability in tension and compression," *Acta Metall.*, vol. 24, no. 10, pp. 911–918, 1976, doi: 10.1016/0001-6160(76)90039-0.
- [161] A. Bahrami, A. Miroux, and J. Sietsma, "Modeling of strain hardening in

- the aluminum alloy AA6061,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 2409–2417, 2013, doi: 10.1007/s11661-012-1594-6.
- [162] L. M. Cheng, W. J. Poole, J. D. Embury, and D. J. Lloyd, “The influence of precipitation on the work-hardening behavior of the aluminum alloys AA6111 and AA7030,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 34 A, no. 11, pp. 2473–2481, 2003, doi: 10.1007/s11661-003-0007-2.
- [163] W. J. Poole and H. R. Shercliff, “The effect of deformation prior to artificial ageing on the ageing characteristics of a 7475 aluminum alloy,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 217–222, no. Aluminium Alloys-ICAA5, pp. 1287–1292, 1996, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.217-222.1287.
- [164] Y. Guo *et al.*, “Effects of cold temperatures, strain rates and anisotropy on the mechanical behavior and fracture morphology of an Al–Zn–Mg–Cu alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 806, no. November 2020, p. 140691, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2020.140691.
- [165] P. Zhang *et al.*, “Solute cluster evolution during deformation and high strain hardening capability in naturally aged Al–Zn–Mg alloy,” *Acta Mater.*, vol. 207, p. 116682, 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.116682.
- [166] E. Thronsen *et al.*, “Studying GPI zones in Al-Zn-Mg alloys by 4D-STEM,” *Mater. Charact.*, vol. 185, p. 111675, 2022, doi: 10.1016/j.matchar.2021.111675.
- [167] M. Tiryakioğlu, “On the relationship between Vickers hardness and yield stress in Al-Zn-Mg-Cu Alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 633, pp. 17–19, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.02.073.
- [168] M. Tiryakioğlu, J. S. Robinson, M. A. Salazar-Guapuriche, Y. Y. Zhao, and P. D. Eason, “Hardness-strength relationships in the aluminum alloy 7010,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 631, pp. 196–200, 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.02.049.
- [169] S. K. Panigrahi and R. Jayaganthan, “Effect of ageing on microstructure and mechanical properties of bulk, cryorolled, and room temperature rolled Al 7075 alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 40, pp. 9609–9616,

- 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.07.028.
- [170] T. Ogura, T. Otani, A. Hirose, and T. Sato, "Improvement of strength and ductility of an Al-Zn-Mg alloy by controlling grain size and precipitate microstructure with Mn and Ag addition," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 580, pp. 288–293, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.05.025.
- [171] R. Clark *et al.*, "On the correlation of mechanical and physical properties of 7075-T6 Al alloy," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 12, no. 4, pp. 520–526, 2005, doi: 10.1016/j.engfailanal.2004.09.005.
- [172] R. Ranganatha, V. Anil Kumar, V. S. Nandi, R. R. Bhat, and B. K. Muralidhara, "Multi-stage heat treatment of aluminum alloy AA7049," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 23, no. 6, pp. 1570–1575, 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62632-1.
- [173] F. Viana, A. M. . Pinto, H. M. . Santos, and A. . Lopes, "Retrogression and re-ageing of 7075 aluminium alloy: microstructural characterization," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 92–93, pp. 54–59, Aug. 1999, doi: 10.1016/S0924-0136(99)00219-8.
- [174] G. Waterloo, V. Hansen, J. Gjønnnes, and S. R. Skjervold, "Effect of predeformation and preaging at room temperature in Al-Zn-Mg-(Cu,Zr) alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 303, no. 1–2, pp. 226–233, 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(00)01883-9.
- [175] T. Marlaud, A. Deschamps, F. Bley, W. Lefebvre, and B. Baroux, "Evolution of precipitate microstructures during the retrogression and re-ageing heat treatment of an Al-Zn-Mg-Cu alloy," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 14, pp. 4814–4826, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.05.017.
- [176] J. Zhao, Z. Liu, S. Bai, D. Zeng, L. Luo, and J. Wang, "Effects of natural aging on the formation and strengthening effect of G.P. zones in a retrogression and re-aged Al-Zn-Mg-Cu alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 829, p. 154469, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154469.
- [177] P. Dai *et al.*, "Thermal stability analysis of a lightweight Al-Zn-Mg-Cu alloy by TEM and tensile tests," *Mater. Charact.*, vol. 153, no. September 2018, pp. 271–283, 2019, doi: 10.1016/j.matchar.2019.05.018.

- [178] A. Deschamps, S. Esmaeili, W. J. Poole, and M. Militzer, "Strain hardening rate in relation to microstructure in precipitation hardening materials," *J. Phys. IV JP*, vol. 10, no. 6, pp. 1–6, 2000, doi: 10.1051/jp4:2000626.
- [179] G. Fribourg, Y. Bréchet, A. Deschamps, and A. Simar, "Microstructure-based modelling of isotropic and kinematic strain hardening in a precipitation-hardened aluminium alloy," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 9, pp. 3621–3635, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.02.035.
- [180] J. D. Embury, W. J. Poole, and D. J. Lloyd, "The Work Hardening of Single Phase and Multi-Phase Aluminium Alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 519–521, pp. 71–78, 2006, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.519-521.71.
- [181] J. A. del V. Rodríguez, "Tensión de fluencia y endurecimiento por deformación en INCONEL X-750," Tesis Doctoral, UNCPBA, 2001.
- [182] A. Deschamps *et al.*, "Low-temperature dynamic precipitation in a supersaturated Al-Zn-Mg alloy and related strain hardening," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 79, no. 10, pp. 2485–2504, 1999, doi: 10.1080/01418619908214295.
- [183] F. Fazeli, W. J. Poole, and C. W. Sinclair, "Modeling the effect of Al₃Sc precipitates on the yield stress and work hardening of an Al-Mg-Sc alloy," *Acta Mater.*, vol. 56, no. 9, pp. 1909–1918, 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.12.039.
- [184] S. H. Lee *et al.*, "Precipitation strengthening in naturally aged Al–Zn–Mg–Cu alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 803, no. December 2020, p. 140719, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2020.140719.
- [185] S. Jodra, J. P. Staneck, N. G. V, and R. Romero, "Efectos del termoenvejecimiento sobre el endurecimiento por deformación en aleaciones Al-Mg-Si y Al-Mg-Zn", *107^o Reunión de la Asociación Física Argentina, San Carlos de Bariloche, 2022*.
- [186] P. Barat, A. Sarkar, and A. Barat, "Portevin-Le Chatelier Effect: a Poisson Process," *Condens. Matter Mater. Sci.*, pp. 1–15, 2006, doi:

<https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0602313>.

- [187] T. A. Lebedkina and M. A. Lebyodkin, “Effect of deformation geometry on the intermittent plastic flow associated with the Portevin-Le Chatelier effect,” *Acta Mater.*, vol. 56, no. 19, pp. 5567–5574, 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2008.07.025.
- [188] A. H. Cottrell and B. A. Bilby, “Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron,” *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, vol. 62, no. 1, pp. 49–62, 1949, doi: 10.1088/0370-1298/62/1/308.
- [189] J. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2da. ed. John Wiley y Sons, 1982.
- [190] P. Zhou, Y. Song, L. Hua, J. Lu, J. Zhang, and F. Wang, “Mechanical behavior and deformation mechanism of 7075 aluminum alloy under solution induced dynamic strain aging,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 759, pp. 498–505, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.05.071.
- [191] E. Pink, “The effect of precipitates on characteristics of serrated flow in AlZn5Mg1,” *Acta Metall.*, vol. 37, no. 7, pp. 1773–1781, 1989, doi: 10.1016/0001-6160(89)90062-X.
- [192] K. Hirano and K. Asano, “Prolonged Ageing of an Aluminium-Zinc-Magnesium Alloy,” *Trans. Japan Inst. Met.*, vol. 11, no. 4, pp. 225–230, 1970, doi: 10.2320/matertrans1960.11.225.
- [193] P. Zhou, Y. Song, L. Hua, J. Lin, and J. Lu, “Using novel strain aging kinetics models to determine the effect of solution temperature on critical strain of Al-Zn-Mg-Cu alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 838, p. 155647, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155647.
- [194] S. Fu, T. Cheng, Q. Zhang, Q. Hu, and P. Cao, “Two mechanisms for the normal and inverse behaviors of the critical strain for the Portevin – Le Chatelier effect,” vol. 60, pp. 6650–6656, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.08.035.
- [195] A. De Vaucorbeil, W. J. Poole, and C. W. Sinclair, “The superposition of strengthening contributions in engineering alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 582, pp. 147–154, 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.06.032.

- [196] N. Hansen, "Hall–Petch relation and boundary strengthening," *Scr. Mater.*, vol. 51, no. 8, pp. 801–806, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.06.002.
- [197] H. Kim *et al.*, "Outstanding mechanical properties of ultrafine-grained Al7075 alloys by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 810, p. 141020, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141020.
- [198] O. R. Myhr, O. Grong, and S. J. Andersen, "Modelling of the age hardening behaviour of Al-Mg-Si alloys," *Acta Mater.*, vol. 49, no. 1, pp. 65–75, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00301-3.
- [199] J. Zander, R. Sandström, and L. Vitos, "Modelling mechanical properties for non-hardenable aluminium alloys," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 1, pp. 86–95, 2007, doi: 10.1016/j.commatsci.2007.03.013.
- [200] G. P. M. Leyson, L. G. Hector, and W. A. Curtin, "Solute strengthening from first principles and application to aluminum alloys," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 9, pp. 3873–3884, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.03.037.
- [201] A. P. Mouritz, "Processing and machining of aerospace metals," in *Introduction to Aerospace Materials*, Cambridge, UK: Elsevier, 2012, pp. 154–172.
- [202] R. Madec, B. Devincre, and L. P. Kubin, "From Dislocation Junctions to Forest Hardening," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 25, pp. 1–4, 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.89.255508.
- [203] N. Hansen and X. Huang, "Microstructure and flow stress of polycrystals and single crystals," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 5, pp. 1827–1836, 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(97)00365-0.
- [204] H. Li, P. Chen, Z. Wang, F. Zhu, R. Song, and Z. Zheng, "Tensile properties, microstructures and fracture behaviors of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during ageing after solution treating and cold-rolling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 742, pp. 798–812, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2018.03.098.
- [205] Z. Y. Zhong, H. G. Brokmeier, W. M. Gan, E. Maawad, B. Schwebke, and N. Schell, "Dislocation density evolution of AA 7020-T6 investigated by in-situ synchrotron diffraction under tensile load," *Mater. Charact.*, vol. 108,

- pp. 124–131, 2015, doi: 10.1016/j.matchar.2015.09.004.
- [206] W. J. Poole, J. A. Seter, S. Skjervold, and G. Waterloo, “A model for predicting the effect of deformation after solution treatment on the subsequent artificial aging behavior of AA7030 and AA7108 alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 9, pp. 2327–2338, 2000, doi: 10.1007/s11661-000-0148-5.
- [207] R. K. W. Marceau, A. De Vaucorbeil, G. Sha, S. P. Ringer, and W. J. Poole, “Analysis of strengthening in AA6111 during the early stages of aging: Atom probe tomography and yield stress modelling,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 19, pp. 7285–7303, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.08.033.
- [208] A. J. Ardell, “Precipitation hardening,” *Metall. Trans. A*, vol. 16, no. 12, pp. 2131–2165, Dec. 1985, doi: 10.1007/BF02670416.
- [209] P. Seppehrband and S. Esmaeili, “Application of recently developed approaches to microstructural characterization and yield strength modeling of aluminum alloy AA7030,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 487, no. 1–2, pp. 309–315, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.10.067.
- [210] A. Argon, *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*. New York: Oxford University Press, 2007.
- [211] A. Melander and P. Å. Persson, “The strength of a precipitation hardened AlZnMg alloy,” *Acta Metall.*, vol. 26, no. 2, pp. 267–278, 1978, doi: 10.1016/0001-6160(78)90127-X.
- [212] A. K. Mukhopadhyay, “Guinier-Preston zones in a high-purity Al-Zn-Mg alloy,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 70, no. 3, pp. 135–140, Sep. 1994, doi: 10.1080/09500839408240966.
- [213] C. Wolverton, “Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 16, pp. 3129–3142, 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00229-4.
- [214] T. Hu, K. Ma, T. D. Topping, J. M. Schoenung, and E. J. Lavernia, “Precipitation phenomena in an ultrafine-grained Al alloy,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 6, pp. 2163–2178, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.12.037.

- [215] B. H. Lee, S. H. Kim, J. H. Park, H. W. Kim, and J. C. Lee, "Role of Mg in simultaneously improving the strength and ductility of Al-Mg alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 657, pp. 115–122, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.01.089.
- [216] M. S. Joun, M. K. Razali, C. W. Jee, J. B. Byun, M. C. Kim, and K. M. Kim, "A Review of Flow Characterization of Metallic Materials in the Cold Forming Temperature Range and Its Major Issues," *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 8, 2022, doi: 10.3390/ma15082751.
- [217] M. Mišović, N. Tadić, and D. Lučić, "Deformacijske karakteristike aluminijevskih legura," *J. Croat. Assoc. Civ. Eng.*, vol. 68, no. 03, pp. 179–189, Apr. 2016, doi: 10.14256/JCE.1457.2015.
- [218] S. K. Kang, Y. C. Kim, K. H. Kim, D. Kwon, and J. Y. Kim, "Constitutive equations optimized for determining strengths of metallic alloys," *Mech. Mater.*, vol. 73, pp. 51–57, 2014, doi: 10.1016/j.mechmat.2014.01.010.
- [219] J. Mitra, J. S. Dubey, U. D. Kulkarni, and G. K. Dey, "Role of dislocation density in raising the stage II work-hardening rate of Alloy 625," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 512, no. 1–2, pp. 87–91, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2009.02.053.
- [220] Y. Estrin, "Dislocation theory based constitutive modelling: Foundations and applications," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 80–81, pp. 33–39, 1998, doi: 10.1016/S0924-0136(98)00208-8.
- [221] L. V. Briseño, *Teoría de la plasticidad aplicada a los procesos de Formado de metales*, Primera. Mexico D.F.: Grupo Noriega, 2008.
- [222] M. Tiryakioğlu, J. Campbell, and N. D. Alexopoulos, "Quality indices for aluminum alloy castings: A critical review," *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 40, no. 6, pp. 802–811, 2009, doi: 10.1007/s11663-009-9304-5.
- [223] V. Chak and H. Chattopadhyay, "Fabrication and heat treatment of graphene nanoplatelets reinforced aluminium nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 791, p. 139657, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139657.

- [224] P. Lava Kumar, A. Lombardi, G. Byczynski, S. V. S. Narayana Murty, B. S. Murty, and L. Bichler, "Recent advances in aluminium matrix composites reinforced with graphene-based nanomaterial: A critical review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 128, p. 100948, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.100948.
- [225] C. H. J. Davies, N. Raghunathan, and T. Sheppard, "Ageing kinetics of a silicon carbide reinforced Al-Zn-Mg-Cu alloy," *Acta Metall. Mater.*, vol. 42, no. 1, pp. 309–318, Jan. 1994, doi: 10.1016/0956-7151(94)90073-6.
- [226] J. Chen, L. Zhen, S. Yang, W. Shao, and S. Dai, "Investigation of precipitation behavior and related hardening in AA 7055 aluminum alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 500, no. 1–2, pp. 34–42, 2009, doi: 10.1016/j.msea.2008.09.065.
- [227] V. Hansen, O. B. Karlsen, Y. Langsrud, and J. Gjønnes, "Precipitates, zones and transitions during aging of Al-Zn-Mg-Zr 7000 series alloy," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 2, pp. 185–193, Feb. 2004, doi: 10.1179/026708304225010424.