

## CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN AA7075–T7

M. del V. Valera\*, N. J. Luiggi

Grupo Física de Metales. Dpto. de Física, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Venezuela.

\*Autor de correspondencia, E-mail: mvalera05@gmail.com. Teléfonos: (0293) 4002530/4002281. Fax: (0293) 4002107.

Recibido: Noviembre 2015. Aprobado: Febrero 2016.

Publicado: Abril 2016

### RESUMEN

Se ha seguido por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microdureza Vickers (HV) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) la secuencia de precipitación de la aleación AA7075, bajo diferentes condiciones microestructurales proporcionadas por el tratamiento térmico T7, a fin de determinar los efectos de estos tratamientos sobre la cinética de cambios de fases. Estos tratamientos térmicos, cuya microestructura de inicio corresponde a una estructura homogeneizada, propician una profusa precipitación de Zn y Mg cuyo agrupamiento permite la precipitación de las zonas Guinier–Preston (GP) y su reacomodo conduce a la formación de las fases  $\eta'$  y  $\eta$ . Las medidas calorimétricas evidencian reacciones exotérmicas propias del proceso de precipitación que permite puntualizar las temperaturas donde cada uno de estos eventos sucede, siendo el efecto de T7 hacer más lenta la aparición de las fases  $\eta'$  y  $\eta$ . Se observó un incremento monótono de los valores de dureza para la aleación en la medida que se ejecutaban los diferentes pasos del tratamiento T7. El estudio microscópico para la AA7075-T7 refleja una distribución parecida de precipitados  $\eta'$  y  $\eta$ , pero ampliamente más abundante y de menor tamaño en  $\eta'$ . El mecanismo responsable de la transformación es principalmente la difusión de los aleantes principales, mientras que los valores de energía de activación encontrados para la formación de la fase  $\eta$  en el tratamiento T7 (20,97 kcal/mol) es superior a la energía de activación para la disolución de la fase  $\eta'$  (18,17 kcal/mol), lo cual explica la abundancia de los precipitados  $\eta'$ .

**Palabras claves:** AA7075, DSC, MET, Energía de Activación, Microdureza Vickers.

### CHARACTERIZATION OF AA7075-T7 ALLOY

#### ABSTRACT

We have followed the sequence of precipitation of the AA7075 alloy, using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Vickers Microhardness (HV) and Transmission Electron Microscopy (TEM), under different microstructural conditions resulting from T7 thermal treatments, in order to determine the effects of these treatments on the kinetics of phase changes. These thermal trials on materials with an initially homogenized microstructure bring about a profuse precipitation of Zn and Mg, their clustering permitting the precipitation of the Guinier–Preston (GP) zones, and their restructuring leading to the formation of  $\eta'$  and  $\eta$  phases. Calorimetric measurements give evidence of exothermic reactions particular to the process of precipitation, that permit to pinpoint the temperatures at which each of these events occurs, the effect of T7 being to slow the appearance of the phases  $\eta'$  and  $\eta$ . A monotonous increase of the values of hardness for the alloy to the extent that can be observed the different steps of the T7 treatment. A microscopic study for the AA7075-T7 reflects a distribution similar to precipitates  $\eta'$  and  $\eta$  although much more abundant and of smaller size in  $\eta'$ . The principal mechanism responsible for the transformation is the diffusion of the principal alloying atoms, whereas the activation energy for the formation of the  $\eta$  phase in the T7 treatment (20.97 kcal/mol) is higher than the activation energy for the dissolution of the  $\eta'$  phase (18.17 kcal/mol), which explains the abundance of the  $\eta'$  precipitates.

**Keywords:** AA7075, DSC, MET, Activation Energy, Vickers Microhardness.

## INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de la serie 7XXX pertenecen al grupo de aleaciones térmicamente tratables, cuyas propiedades mecánicas generalmente experimentan mejoras al ser sometidas a tratamientos térmicos específicos. Su elevada resistencia mecánica y dureza son característica muy apreciadas en la industria aéreo-espacial. La misma es lograda gracias a la precipitación particular de sus aleantes principales Zn, Mg y Cu, lo cual a su vez la provee de una microestructura compleja. Los numerosos estudios de esta aleación han sido dirigidos a obtener condiciones que mejoren la resistencia al agrietamiento (strength cracking, SC), incluyendo el agrietamiento por corrosión bajo esfuerzos (stress corrosion cracking, SCC) [1], propiedades logradas gracias a la aparición o inhibición de ciertas fases, producto de un adecuado tratamiento térmico. Esta es una aleación de gran interés tecnológico, cuyas propiedades mecánicas son determinadas por el tipo, tamaño y distribución de sus precipitados nanoestructurales. A menudo, esta precipitación es reportada después de aplicado un tratamiento térmico. De manera secuencial estas fases precipitadas [2, 3] son las siguientes:

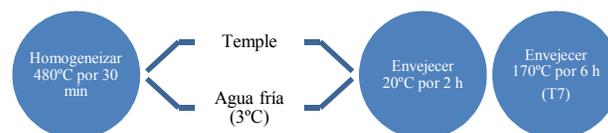
$\alpha$ SS  $\rightarrow$  zonas GP  $\rightarrow$  precipitados  $\eta'$  (hexagonal)  $\rightarrow$  precipitados  $\eta$  (MgZn<sub>2</sub>).

La fase  $\eta$  es la fase estable o de equilibrio, la cual cristaliza en una red hexagonal y presenta diversas orientaciones relacionadas con la matriz de Al [4]. La fase  $\eta'$  es una fase metaestable hexagonal, semicoherente con la matriz de Al [5]. La firme respuesta al envejecimiento-fortalecimiento de la aleación de la serie 7000 está asociado, en algunos casos, a la fina precipitación de las fases  $\eta'$  y sus antecesoras (zona GP) [3]. En este trabajo se aplica el tratamiento térmico T7 a la aleación AA7075 buscando incrementar la precipitación de las fases  $\eta'$  y  $\eta$  dentro de la matriz, ver su efecto sobre la dureza y caracterizar su cinética.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El material de ensayo utilizado en este trabajo corresponde a una aleación de aluminio AA7075 (Al-5,1%wt Zn-2,1%wt Mg-1,2%wt Cu) AA7075, la cual fue suministrada por la empresa KAISER ALUMINUM, ubicada en la ciudad de Foothill Ranch, Estado de California, USA.

Todas las muestras fueron expuestas a un proceso de desbastado tradicional para eliminar el óxido y rastros de grasas; y luego fueron sometidas a un proceso de homogeneización a 470°C por 30 min. Todo este procedimiento es con el objetivo de minimizar o anular las tensiones residuales, disolver cualquier agregado metálico y eliminar defectos de volumen o de superficie. Seguidamente, las muestras fueron templadas en agua fría (3°C) para así permitir la menor evolución estructural durante este proceso y congelar el estado homogeneizado de las mismas. A las muestras homogeneizadas se les aplicó el tratamiento térmico T7 (estabilizada por sobre-envejecimiento) [2]. En la Figura 1 se muestra los pasos a seguir en la aplicación de dicho tratamiento.



**Fig. 1.** Esquema del tratamiento térmico T7 aplicado a la aleación AA7075.

Con el tratamiento térmico T7 se obtiene una mezcla de los precipitados  $\eta'$  y  $\eta$  más abundante que las partículas observadas con la aplicación de otros tratamientos térmicos, con una fracción de volumen total similar. La formación de estas fases ocurre por la difusión de aleantes, principalmente Zn, Mg y Cu, cuyo tipo y abundancia regulan su cinética de precipitación.

Las medidas de calorimetría se realizaron en un equipo DSC Perkin-Elmer TAC 7/DX, mientras que para las micrografías se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca HITACHI, modelo H-600 (voltaje de

aceleración de 100 kV). Se usaron láminas circulares de 6,65 mm de diámetro y de masa 42 mg. Las muestras para MET fueron preparadas siguiendo la técnica tradicional: discos delgados de espesor 0,05 mm y diámetro 3 mm; necesario para que el haz de electrones del microscopio las atraviese. Las muestras fueron impactadas, por ambas caras, mediante un electrolito constituido por 25% HNO<sub>3</sub> + 75% CH<sub>3</sub>OH, bajo un voltaje de 20 V y corriente 160 mA. El estudio de dureza fue realizado con un microindentador Vickers, aplicando sobre la muestra AA7075 una carga de 100 g (980,7 mN) por un tiempo de 10 s. Se utilizó un durómetro marca Shimadzu, modelo HMV y con una magnificación de 40X. Las muestras AA7075 de forma cilíndrica con dimensiones 12,5 mm de diámetro y 2 mm de espesor, fueron desbastadas siguiendo la técnica convencional de preparación metalográfica con papel de carburo de silicio (papel abrasivo 240-2000) y pulidas con alúminas (0,2 μm) hasta obtener una superficie espejo. Posteriormente, fueron atacadas con una solución compuesta de 10 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 90 ml de agua destilada a una temperatura de 60°C por 3 min.

Los termogramas son analizados a la luz de la teoría de isoconversión [6], para procesos no isotérmicos, en la cual para una extensión de conversión fija cualquier función dependiente de ella permanece constante. En este esquema, la energía de activación **Q** es evaluada a partir de la relación siguiente:

$$\ln\left(\frac{T^N}{\Phi}\right) = \frac{Q}{RT} + C \quad (1)$$

donde **T** es la temperatura a la cual ocurre el evento que se desea caracterizar, **Φ** es la razón de calentamiento, **N** es un parámetro fenomenológico asociado al mecanismo de transformación y cuyo valor óptimo es aquel que reproduce el valor experimental de **Q**, **R** es la constante de los gases, cuyo valor es **1,987 cal/mol·K** y **C** es una constante. En este estudio el valor de **N** fue fijado en 2.

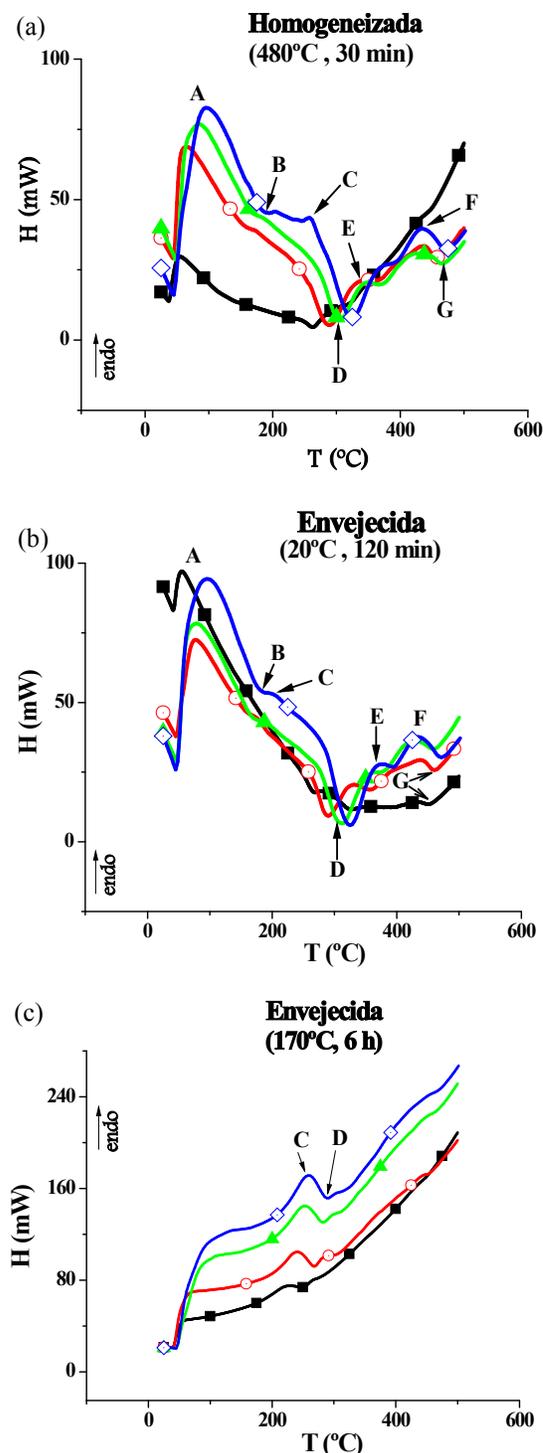
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra el flujo de calor en función de la temperatura a razones de calentamiento **Φ** de 50, 100, 150 y 200°C/min para una muestra de aleación AA7075. Cada corrida es ejecutada a partir de 20°C una vez que la etapa del tratamiento térmico respectivo, T6 y T7, es culminado. Para ello, la muestra luego de cada etapa es templada a 3°C. En cada figura se refleja el efecto de la inercia térmica sobre el flujo de calor en la medida que **Φ** es fijado a valores más elevados, este hecho como es observado en la Figura 2 magnifica y acelera la precipitación.

La variación inicial que se observa en la Figura 2.a, indicada por A, para la muestra homogeneizada es asociada con la disolución de las zonas GP (precipitados ricos en Zn–Mg), las cuales se formaron durante el temple desde 480°C y en las primeras etapas del calentamiento. Se observa el desplazamiento hacia temperaturas más elevadas del pico endotérmico, característico de esta disolución. En la medida que la razón de calentamiento es mayor se puede observar un incipiente cambio exotérmico, que se asocia con la fase η' en la vecindad de 180°C (punto B) y su disolución hacia los 220°C (punto C). Dos transformaciones importantes exotérmico y endotérmicas, respectivamente, aparecen a continuación (puntos D y E), las cuales son relacionadas a la precipitación–disolución de la fase η, cercanas a las temperaturas 325 y 365°C (**Φ** = 200°C/min), respectivamente. En la Figura 2.b el comportamiento respecto a las zonas GP se mantiene, ya que la estadía luego del temple a 3°C propicia la precipitación de aleantes ligeros, mientras que el calentamiento de la muestra causa su disolución. La formación incipiente de las fases η' y η se observan en la cercanía de los 185 y 325°C, siendo este efecto menos importante que en la muestra homogeneizada. En la Figura 2.e, para el tratamiento térmico T7, hay un incremento importante del flujo de calor comparado con

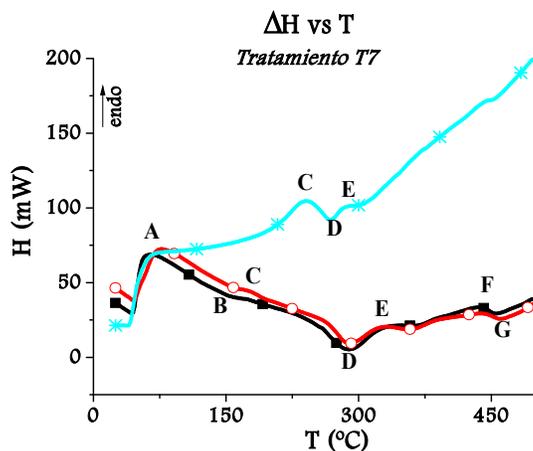
la respuesta térmica de los pasos anteriores, lo cual desaparece el pico característico de las zonas GP. Sólo dos reacciones son observadas: un pico endotérmico asociado a la disolución de la fase metaestable  $\eta'$  (punto C) y un valle exotérmico relacionado a la formación de la fase de equilibrio  $\eta$  (punto D), lo cual hace presumir que este tratamiento térmico optimiza la razón de precipitación de Zn y Mg con la consecuente formación en forma abundante de los precipitados  $\eta'$  y en menos cantidad de la fase  $\eta$ .

Por encima de los 420°C y para altas razones de calentamiento (100, 150 y 200°C/min) ocurren otros procesos de transformación (puntos F y G) los cuales son asociados a la formación–disolución de las fases S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) y T ( $\text{Al}_2\text{Zn}_3\text{Mg}_3$ ) [1]. Las concentraciones locales de estas fases pueden producir un punto de fusión de no equilibrio cerca de 490°C, o a mayor temperatura, si se alcanza esta temperatura con demasiada rapidez [2]. Asimismo, resalta en estas tres figuras para las curvas 100, 150 y 200°C/min una semejanza con la curva 50°C/min, difiriendo en los leves y bien definidos desplazamientos hacia la derecha de las transformaciones endotérmico y exotérmico con respecto a ella, mostrando que el mecanismo responsable de tales transformaciones es la difusión de los átomos de soluto a través de la matriz de Aluminio, de allí que los máximos y mínimos correspondientes varíen según la razón de calentamiento. En la Figura 3 se muestra la variación de flujo de calor para cada uno de los pasos del tratamiento T6 y T7, a una razón de calentamiento de 100°C/min. En esta figura se observa una transformación endotérmica (punto A) asociada con el proceso de disolución de zonas GP formadas durante el temple a temperatura ambiente o a la formación de *cluster* de vacancias debido a la corta estadía a bajas temperaturas.



**Fig. 2.** Flujo de calor de la aleación AA7075 sometida al tratamiento térmico T7 a diferentes tasas de calentamiento: ■ 50°C/min, ○ 100°C/min, ▲ 150°C/min, ◇ 200°C/min. (a) Homogeneizada, (b) Envejecida a 20°C por 2 h (segundo paso), y (c) Envejecida a 170°C por 6 h (T7).

Los picos exotérmico y endotérmico, señalados como puntos B y C, respectivamente, corresponden a la precipitación–disolución de la fase  $\eta'$ . Estos picos son incipientes en la gráfica correspondiente a las muestras homogeneizadas, debido a que la razón de calentamiento  $\Phi$  es suficientemente elevada y no permite su completo desarrollo.



**Fig. 3.** Flujograma de la aleación AA7075–T7, a una tasa de calentamiento de 100°C/min. ■ Homogeneizada, ○ Envejecida 20°C por 2 h, \* Envejecida a 170°C por 6 h (T7).

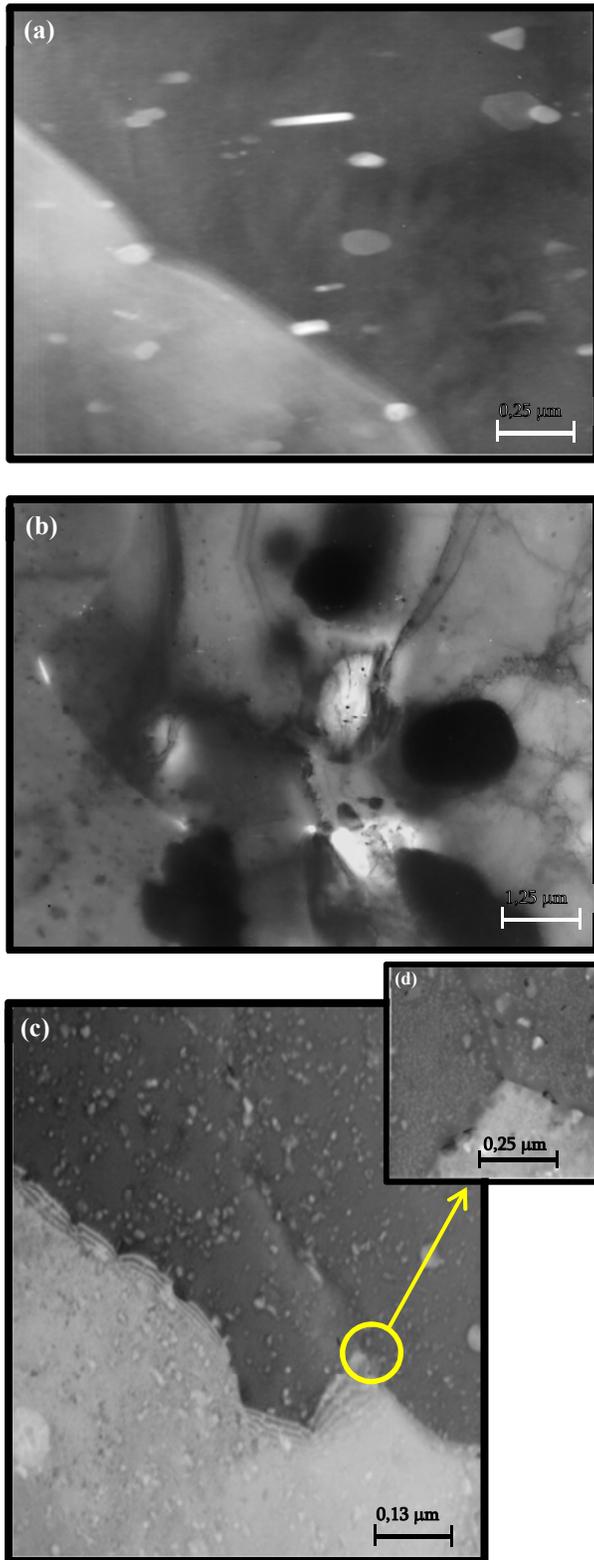
En las muestras envejecidas, la disolución de esta fase es magnificada, producto del tiempo que ellas permanecen a 20°C; mientras que las muestras envejecidas a 140°C (T6) y 170°C (T7), desplazan el pico de disolución de  $\eta'$  en 60°C (punto C), indicando que el tratamiento T6 y T7 retardan la disolución de dicha fase. La depresión exotérmica en el punto D corresponde a una zona de transición  $\eta' \rightarrow \eta$ , la cual es muy marcada en las muestras envejecidas, donde ambas fases coexisten. Finalmente el pico endotérmico E corresponde a la disolución de la fase de equilibrio  $\eta$  [7, 8].

Estos resultados muestran concordancia con los reportados en la referencia [8]; sin embargo, es sabido que los mismos están influenciados por las particularidades involucradas en cada experiencia. A través del estudio calorimétrico se evidencia una vez más

el efecto que produce el tratamiento T7 en la cinética de fases en la aleación AA7075; este tratamiento promueve de manera determinante la disolución de la fase  $\eta'$  formada mayoritariamente durante su aplicación. Estos resultados se evidencian de las observaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), los cuales se muestran en la Figura 4. Las microestructuras son plasmadas inmediatamente después de cada etapa del tratamiento térmico.

La micrografía para la muestra homogeneizada proveniente de la vecindad de un límite de grano refleja su carácter uniforme en el interior del grano, con algunos precipitados de morfologías variadas distribuidas tanto en el interior del grano como en su junta (Figura 4.a). El envejecimiento a 20°C por 2 h introduce una serie de precipitados de diferente morfología en la cercanía de las líneas de contorno; se asocia los precipitados, de tamaño promedio de 0,06  $\mu\text{m}$ , a la zona GP [1, 3], distribuidas uniformemente en el grano (Figura 4.b). Finalmente, la micrografía correspondiente a la muestra AA7075-T7 (Figura 4.c), muestra la abundancia de la fase  $\eta'$  distribuida en el grano de manera regular y de tamaño aproximado de 0,03  $\mu\text{m}$ , mientras que la fase  $\eta$  se presenta en mucha menor proporción y su tamaño aproximado es de 0,13  $\mu\text{m}$  (Figura 4.d). Estos resultados respaldan completamente nuestros resultados de DSC.

En cuanto a la cinética de cambios de fases, se enfoca la atención en las temperaturas de los máximos y su valor de  $\Phi$  asociado. El desplazamiento de los picos hacia las altas temperaturas, en la medida que  $\Phi$  crece, indica que un proceso difusivo está en curso. Seleccionando las temperaturas del valle exotérmico D (precipitación de la fase  $\eta$ ) de la Figura 2.a y las depresiones endotérmica C (disolución de la fase  $\eta'$ ) y exotérmica D de las Figuras 2.d y 2.e y aplicando la ecuación (1) se puede predecir el valor de Q para ambos procesos, las cuales son dadas en la Tabla 2.



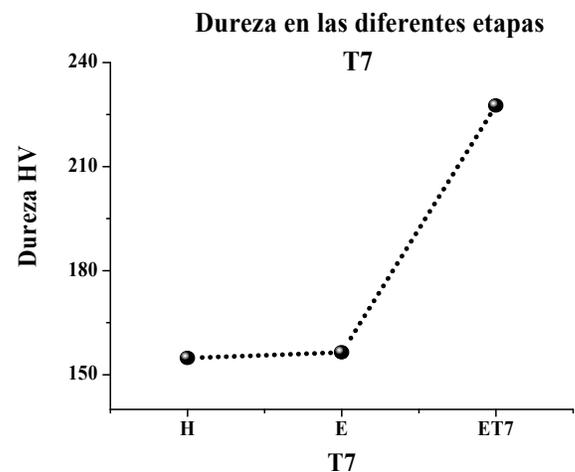
**Fig. 4.** Micrografías obtenidas por TEM en cada etapa del tratamiento térmico T7: (a) Homogeneizada, (b) Envejecida a 20°C por 2 h (segundo paso), (c) Envejecida a 170°C por 6 h (T7), y (d) *Insert* de la zona ampliada del triplete de junta de granos en la aleación AA7075-T7.

Se observa que la formación de la fase  $\eta$  ocurre energéticamente de manera más favorable en muestras homogeneizada, pero menos favorable con el tratamiento T7, mientras que hay mayor resistencia a que los precipitados  $\eta'$  se disuelvan. Este comportamiento es acorde con la menor presencia de precipitados  $\eta$  con dicho tratamiento y la masiva presencia de  $\eta'$ .

**Tabla 1.** Energía de Activación Q de la aleación AA7075-T7.

FASES	Q (kcal/mol)	
	HOMOGENEIZADA	T7
$\eta$ (formación)	12,19	18,17
$\eta'$ (disolución)	–	20,97

En la Figura 5 se muestran los valores de dureza HV en las diferentes etapas del tratamiento térmico T7, donde se observa un aumento cerca de un 47% de este parámetro con respecto al valor obtenido en la muestra homogeneizada. Esto indica que el incremento de la dureza proviene directamente de la mayor profusión de precipitados  $\eta'$  y  $\eta$  producto del tratamiento térmico T7.



**Fig. 5.** Dureza Vickers vs los diferentes pasos del tratamiento térmico T7 para la aleación AA7075. H: Homogeneizada 480°C por 30 min, E: Envejecida 20°C por 2 h, ET7: Envejecida 170°C por 6 h.

## CONCLUSIONES

Se ha caracterizado a la aleación AA7075 sometida al tratamiento térmico T7 a través de las técnicas DSC, Microdureza Vickers y MET, llegando a las siguientes conclusiones:

1. La calorimetría diferencial de barrido confirma la secuencia de precipitación para muestras homogeneizadas ( $\alpha_{SS} \rightarrow$  zonas de GP  $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$ ).
2. El tratamiento térmico T7 retarda la formación de la fase  $\eta'$ , apareciendo esta 60°C por encima de la temperatura de aparición de la misma fase en las muestras homogeneizadas.
3. El mecanismo controlador de la cinética de cambios de fases es el difusivo, propiciando a temperaturas más baja la difusión del Mg y Zn, y a temperaturas mayores la difusión del Cu.
4. Se evidenció, mediante MET, la presencia de precipitados de diferentes morfologías y tamaños, siendo los precipitados de forma ligeramente esférica o esfera-deformadas y plaquetas los más abundantes al interior del grano, los cuales son asociados a la fase  $\eta'$  y en menor proporción también se observaron precipitados oscuros, en forma de plaquetas alargadas de la fase  $\eta$  en el límite de grano.
5. Usando la teoría iso-conversional [6] se evaluó la energía de activación asociada a la disolución de la fase  $\eta'$  y a la precipitación de la fase  $\eta$ , estando los valores obtenidos en concordancia con el comportamiento físico, observado tanto con DSC como con la técnica de MET.
6. La dureza HV de la aleación AA7075 se ve aumentada casi un 50% con respecto a la muestra homogeneizada, al aplicar este tratamiento térmico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen: 1) Al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por su apoyo en la ejecución de la presente investigación. 2) Al IIBCA-UDO y al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la

Universidad Nacional Experimental Simón Rodríguez (UNESR) por permitirnos utilizar sus equipos de MET para la obtención de las micrografías, y 3) Al Centro de Investigación de los Materiales “Dr. Mokka Rao” (CIMAT) de la Universidad Experimental de Guayana (UNEG) por permitirnos utilizar el microdurómetro.

## REFERENCIAS

- [1] Li X. M. and Starink M. J. (2001). “The effect of compositional variations on the characteristics of coarse intermetallic particles in overaged 7XXX Al alloys”. *Materials Science and Technology* 17: 1324–1328.
- [2] Hatch J. (1984) *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, USA, American Society for Metals, pp. 105–133.
- [3] Zhihui L., Xiong B., Zhang Y., Zhu B., Wang F. and Liu H. (2008). “Investigation of microstructural evolution and mechanical properties during two-step ageing treatment at 115°C and 160°C in an Al–Zn–Mg–Cu alloy pre-stretched thick plate”. *Materials Characterization* 59: 278–282.
- [4] Gjønnes J. and Simensen C. J. (1970). “An electron microscope investigation of the microstructure in an aluminium–zinc–magnesium alloy”. *Acta Metallurgica* 18: 881–890.
- [5] Li X. Z., Hansen V., Gjønnes J. and Wallenberg L. R. (1999). “HREM study and structure modeling of the  $\eta'$  phase, the hardening precipitates in commercial Al–Zn–Mg alloys”. *Acta Materialia* 47(9): 2651–2659.
- [6] Luiggi N. (2003). “Comments on the analysis of experimental data in non-isothermal kinetics”. *Metallurgical and Materials Transactions A* 34(11): 2679–2682.
- [7] García-Cordovilla C. and Louis E. (1991). “A differential scanning calorimetry investigation of the effects of zinc and copper on solid state reactions in

Al-Zn-Mg-Cu alloys”. *Materials Science and Engineering A* 132: 135–141.

- [8] Nicolas M. and Deschamps A. (2003)  
“Characterization and modeling of precipitate evolution in an Al-Zn-Mg alloy during non-isothermal heat treatments”. *Acta Materialia* 51: 6077–6094.