

SÍNTESIS POR ALEACIÓN MECÁNICA DE UNA ALEACIÓN AlZnMgCu: CARACTERIZACIÓN CINÉTICA DE LA FASE η'

(SYNTHESIS BY MECHANICAL ALLOYING OF AN ALLOY AlZnMgCu: KINETIC CHARACTERIZATION OF THE η' PHASES

MARÍA DEL VALLE VALERA MANEIRO¹, NEY JOSÉ LUIGGI AGREDA¹

¹Grupo Física de Metales, Dpto. de Física, Núcleo de Sucre-Universidad de Oriente. Cumaná,
Venezuela
mvalera05@gmail.com, nluiggi51@gmail.com

RESUMEN

La síntesis de aleaciones de Aluminio (Al) habitualmente se realiza por fundición de los elementos aleantes, siendo la temperatura y tratamientos posteriores los responsables de la microestructura final de la aleación. Sin embargo, el amalgamamiento en frío de los aleantes, en forma de polvo asistidos mecánicamente, ha revelado microestructuras diferentes y una mayor solubilidad entre los elementos constituyentes. Bajo esta premisa, se ha sintetizado una aleación Al-Zinc(Zn)-Magnesio(Mg)-Cobre(Cu) por aleación mecánica con proporciones similares a las de la aleación comercial AA7075 e identificado en su microestructura la presencia de las fases η' y los posibles mecanismos de su formación. Un estudio cinético basado en el análisis de termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido, aislando cada fase precipitada y separándolas mediante deconvolución en reacciones simples que se asocian los mecanismos responsables de dicha reacción ha sido realizado. En este análisis, para obtener el triplete cinético, fueron utilizados funciones de transferencia asimétricas de Weibull y el esquema de Sestak-Berggren (SB). Los resultados se comparan con los obtenidos en una aleación comercial AA7075 tratada térmicamente similar a la aleación mecánica preparada en este trabajo. La energía de activación (Q) para la precipitación de la fase η' de $(77,00 \pm 3,00)$ kJ/mol, obtenida por la aplicación del método descrito en este trabajo, coincide con la reportada por otros autores y es consecuencia de la difusión del Mg y Zn presentes en la aleación regulada por mecanismos de recristalización y difusión de juntas de granos.

Palabras clave: Aleación mecánica, AlZnMgCu, DRX, DSC, Energía de activación.

ABSTRACT

The synthesis of aluminium (Al) alloys is usually carried out by melting the alloying elements, being the temperature and subsequent treatments responsible for the final microstructure of the alloy. However, the cold amalgamation of the alloys, in the form of mechanically assisted powder, has revealed different microstructures and a greater solubility between the constituent elements. Under this premise, it was synthesized an Al-Zinc(Zn)-Magnesio(Mg)-Cobre(Cu) alloy by mechanical alloying with proportions similar to those of the commercial alloy AA7075 and identified in its microstructure the presence of the

phases and the possible mechanisms of their formation. A kinetic study based on the analysis of thermograms obtained by differential scanning calorimetry, isolating each precipitated phase and separating them by deconvolution in simple reactions that we associate to the mechanisms responsible for this reaction has been carried out. In this analysis, asymmetric Weibull transfer functions and the Sestak-Berggren (SB) scheme were used to obtain the kinetic triplet. Results are compared with those obtained on a commercial heat-treated AA7075 alloy similar to mechanical alloy prepared in this research. The activation energy (Q) for η' phase precipitation of $(77,00 \pm 3,00)$ kJ/mol, obtained by applying the method described in this work, agrees with that reported by other authors and is a consequence of the diffusion of Mg and Zn present in the alloy regulated by recrystallization and grain-joint diffusion mechanisms.

Keywords: Mechanical Alloy, AlZnMgCu, XRD, DSC, Activation Energy.

INTRODUCCIÓN

La aleación mecánica es una técnica de síntesis físico-mecánica que involucra la mezcla, deformación, fractura y soldadura de partículas de manera cíclica (SURYANARAYANA 2004), donde las partículas de polvos atrapadas entre bolas y entre bolas-superficie del vial son deformadas plásticamente de forma continua (ASM INTERNATIONAL 1998). Al comienzo de la molienda se genera una mezcla inestable, introduciéndose con el tiempo de molienda defectos que reducen la cristalinidad de los polvos precursores hasta la amorfización total, para luego formar una nueva cristalinidad y una nueva aleación. Además de su fácil puesta a punto, esta técnica ofrece primacías en la síntesis de nuevos materiales como lo son el incremento de la solubilidad de los elementos aleantes, la aleación de elementos con notables diferencias en sus temperaturas de fusión y la consecución de estructuras nanométricas.

La literatura reporta recientes aplicaciones de esta técnica de síntesis a diferentes aleaciones. SURYANARAYANA (2019) señala su alcance en la síntesis de nuevos materiales. KUMAR *ET AL.* (2018) preparan materiales compuestos a partir de aleaciones de aluminio molida con estructuras nanométricas de Y_2O_3 y TiO_2 ; mientras NOVACK *ET AL.* (2019) lograron sintetizar aleaciones de Hierro-Al-Silicio (Fe,Al-Si) evidenciando las fases presentes en la respectiva

aleación comercial preparada por fusión.

Igualmente, en el grupo de física de metales (GFM) de la Universidad de Oriente se ha logrado sintetizar, por esta técnica, aleaciones de difícil producción por métodos tradicionales como lo son las aleaciones In-Mg (LUIGGI *ET AL.* 2019), Al-Si (VELÁSQUEZ Y LUIGGI 2020, 2022) y Mg-Ti (GONZÁLEZ Y LUIGGI 2021; GONZÁLEZ Y LUIGGI 2022), las dos últimas de componentes de elevada insolubilidad. En el presente trabajo se sintetizó una aleación cuaternaria Al-Zn-Mg-Cu(Cobre) equivalente en proporciones a la aleación comercial AA7075, ya caracterizada en el GFM por diferentes técnicas (VALERA *ET AL.* 2013a; VALERA *ET AL.* 2013b; VALERA Y LUIGGI 2016; VALERA 2017; LUIGGI Y VALERA 2017a; LUIGGI Y VALERA 2017b). Las fases de la aleación sintetizada fueron caracterizadas mediante un estudio cinético novedoso a partir de las curvas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de la aleación mecánica se utilizaron polvos comerciales de Al (99,90%), Mg (98,00%), Zn (98,00%) y Cu (99,90%) con un tamaño promedio de 200,00 μ m. Estos polvos se mezclaron durante 1,00 h, con las composiciones químicas apropiadas, para obtener compuestos sintetizados similares a la aleación

comercial AA7075 (5,60% en peso Zn – 2,50% en peso Mg – 1,60% en peso Cu). La molienda se preparó en un molino de tipo planetario marca FRITSCH, modelo PULVERISETTE 7 *premium line* (**Fig. 1**) con bolas y viales de acero. El cociente de masa bola-polvo fue de 40:5, iniciándose la molienda con 5,00 g de muestra en todos los casos. El vial se selló en atmósfera de Argón (Ar) y fue cerrado herméticamente para prevenir la oxidación. Los viales fueron procesados en el molino por diferentes tiempos: 1,00, 5,00, 7,00, 10,00, 20,00, 30,00, 40,00 y 50,00 h.



Fig. 1. Molino Planetario micro mill PULVERISETTE 7.

La molienda se efectuó por ciclos repetidos de 1,00 h, con descanso de 15,00 min. Una vez culminada la molienda (aleación mecánica) se procedió a adaptar los polvos molidos a los porta-muestras para los estudios de rayos X y calorimetría. En casos muy puntuales un tratamiento de sinterización de polvos fue realizado a 320,00°C.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X (DRX)

La secuencia de cambio de la granulometría, amorfización y formación de fases de equilibrio de los polvos durante la síntesis fue se-

guida por rayos X, lo cual indicó cuando una nueva aleación de AlZnMgCu es formada. El estudio de DRX fue realizado utilizando radiación Cu-K_a ($\lambda = 0,1542$ nm) en un difractómetro de rayos X PANalytical, modelo X'Pert³ Powder.

La **Fig. 2** muestra los patrones de DRX de las muestras molidas durante diferentes tiempos de molienda desde 1,00 h hasta 50,00 h. Esta secuencia se manifiesta mediante la variación en magnitud y amplitud de los picos asociados a los metales puros, desaparición de reflexiones de planos propios de dichos metales y aparición de nuevos planos. En la medida que aumentan los tiempos de molienda hasta 10,00 h se produce de manera progresiva un ensanchamiento y disminución de la intensidad de los picos. A partir de 40,00 h de molienda se consolida la aleación AlZnMgCu. Puede notarse que en dicho difractograma se observa un ligero desplazamiento de los planos de reflexión respecto al Al, y un aumento de intensidad en los picos característicos de la nueva aleación, como consecuencias de haber superado la etapa de amorfización y los nuevos picos no corresponden al Al puro.

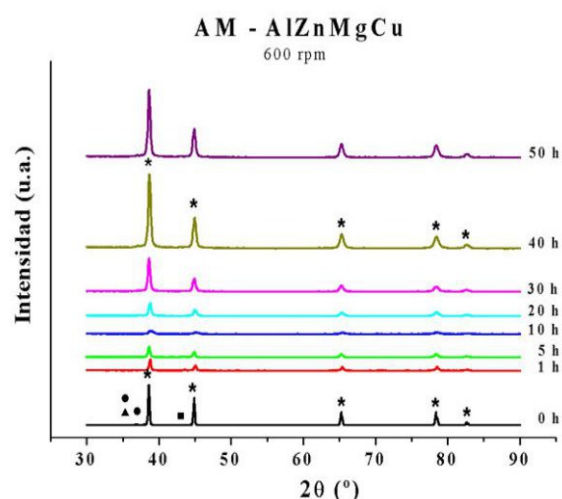


Fig. 2. DRX mostrando la evolución cristalina para diferentes tiempos de molienda. A 10,00 h se logra la amorfización y a partir de 40,00 h se consolida la aleación. *Al, •Zn, ▲Mg, ■Cu.

Para determinar el tamaño promedio de la partícula (Φ) se utilizó la fórmula de Scherrer:

$$\Phi = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

donde β es el ancho angular medio del pico, λ es la longitud de onda del equipo ($\lambda = 0,1542$ nm) y θ es el ángulo de difracción.

En la **Fig. 3** se muestra la variación del tamaño de grano de los polvos cuando se aumenta el tiempo de molienda (t), la cual sigue un comportamiento definido por la relación:

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 t + \Phi_2 t^2 + \Phi_3 t^3 \quad (2)$$

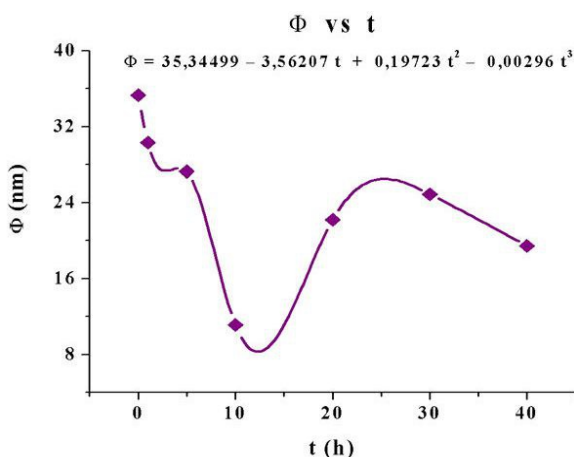


Fig. 3. Variación del tamaño de grano en la medida que aumenta el tiempo de molienda. La talla mínima obtenida es de 11,11 nm (10,00 h de molienda).

En la **Fig. 4** se muestran patrones comparativos de la muestra a 0,00 h (mezcla), de la muestra molida a 40,00 h (AM–AlZnMgCu), la misma aleación sinterizada a 320,00°C por 1,00 h, y el patrón de difracción de la aleación comercial AA7075, donde se aprecia la diferencia entre los diferentes estados microestructurales de la muestra. Un desplazamiento ligero de los planos del Al en cada caso es detectado, producto de la molienda en la aleación consolidada, del efecto de la temperatura y en la

compactación en la muestra sinterizada y debido a la presencia de otras impurezas en la aleación comercial no presentes en la aleación mecánica. Mediante el programa *X'Pert High Score 2003* se identificaron las posibles fases que están presentes en la aleación sinterizada, dando como resultado AlCu, Al₇Cu₃Mg₆ y MgZn.

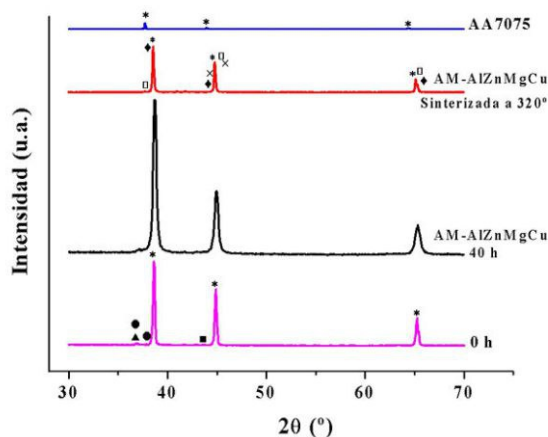


Fig. 4. Difractograma de las aleaciones 0,00 h, AM–AlZnMgCu 40,00 h y AM–AlZnMgCu sinterizada por 1,00 h. *Al, •Zn, ▲Mg, ■Cu, ♦MgZn, ×AlCu, Al₇Cu₃Mg₆.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La aleación mecánica consolidada es sometida a un estudio calorimétrico, para ello se usó un calorímetro DSC 7 marca Perkin–Elmer TAC 7/DX, con muestras de 30,00 mg en viales de Al, utilizando un vial de Al puro como referencia. El estudio se realizó a diferentes razones de calentamiento entre la temperatura ambiente y 600,00°C.

En la **Fig. 5** se muestra el flujo de calor en función de la temperatura a razones de calentamiento (Q) de 5,00, 10,00, 20,00, 50,00, 75,00, y 100,00 °C/min para una aleación mecánica de 40,00 h AM–AlZnMgCu. En esta gráfica se observa la presencia de diferentes reacciones exotérmicas y endotérmicas, lo que implica que más de un mecanismo de reacción se puede

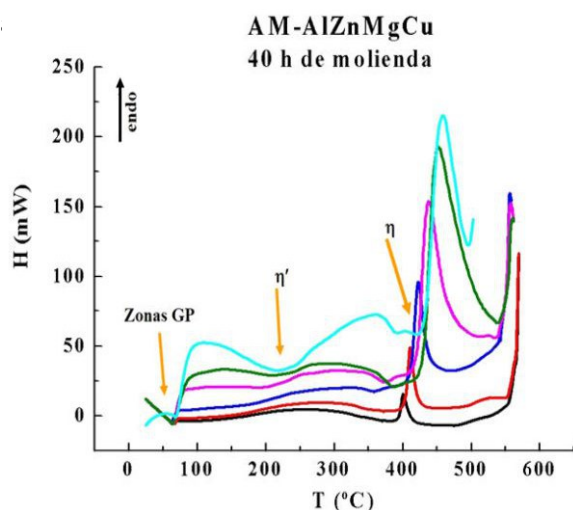


Fig. 5. Flujo de calor en función de la temperatura de una muestra AM-AlZnMgCu para diferentes Θ : ■ 5,00°C/min, ■ 10,00°C/min, ■ 20,00°C/min, ■ 50,00°C/min, ■ 75,00°C/min, ■ 100,00°C/min.

Las medidas de DSC confirmaron la secuencia de precipitación (α SS $\rightarrow$ zonas de GP $\rightarrow \eta'$ $\rightarrow \eta$) para muestras obtenidas por aleación mecánica Al-Zn-Mg-Cu, también evidenciadas en la aleación comercial AA7075 (VALERA Y LUIGGI 2016; LUIGGI Y VALERA 2017). Se observan tres grandes reacciones exotérmicas correspondientes a la precipitación de zonas GP ($T < 100,00^\circ\text{C}$), fase η' ($T < 250,00^\circ\text{C}$) y fase η ($T > 400,00^\circ\text{C}$) y una reacción endotérmica asociada a la disolución de la fase estable η ($T > 450,00^\circ\text{C}$). Estas reacciones son debidamente señaladas en la figura, y observándose su desplazamiento hacia las altas temperaturas en la medida que la razón de calentamiento se incrementa, lo cual es indicativo de que las mismas ocurren por difusión.

Análisis cinético de la fase η' presente en una aleación Al-Zn-Mg-Cu obtenida por aleación mecánica

Cada reacción particular, aislada, es la representación experimental global de la reacción, y por ser esta una aleación multi-componente se deben separar los diferentes mecanismos asociados a dicha representación experimen-

tal. Esto se hace separando o deconvolucionando la señal original en reacciones particulares mediante una función de transferencia. El número de funciones a utilizar es fijado por el coeficiente de correlación, en este caso fue prefijado un valor de $R^2 > 0,99$. Fue utilizado el software PeakFit para tal fin. Se chequearon diferentes funciones de transferencia seleccionando la función asimétrica de Weibull como modelo de transferencia, ya que solo se requieren dos módulos de dichas funciones para reproducir la cinética experimental, reduciendo el análisis a la deconvolución de la cinética experimental utilizando dos funciones de Weibull.

Para el estudio teórico de la cinética se recurre al modelo cinético de Sestak-Bergreen (SB) (LUIGGI Y VALERA 2017), con la cual se tendría acceso al triplete cinético característico de la reacción. Este modelo combina dos funciones variables dependiente de la fracción transformada α , una decreciente y otra creciente, cuya forma funcional es modulada por los exponentes n y m , cuyo ajuste a los datos experimentales permite predecir la clase de mecanismo físico responsable de la reacción. La función cinética participante en la ecuación de la velocidad de reacción:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(T)F(\alpha) \quad (3)$$

está definida por:

$$F(\alpha) = F_0(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (4)$$

donde F_0 es una constante. La versatilidad de esta función cinética se debe a su composición matemática, ya que al estar compuesta por dos funciones de α , una decreciente y otra creciente, puede cubrir un amplio espectro de los procesos cinéticos reportados en la literatura (VALERA 2017).

En la tabla 3 se muestran los resultados de la aplicación de las ecuaciones 3 y 4.

A continuación se presentan los resultados de la deconvolución de la cinética para la fase η' .

(a) Deconvolución de los datos experimentales para la fase η' usando funciones de Weibull

En la **Fig. 6** se muestra la variación del flujo de calor en función de la temperatura a diferentes razones de calentamiento, correspondiente a la precipitación de la fase η' , aislada de la gráfica original (**Fig. 5**). En ella se observa claramente el proceso difusivo presente en la aleación en la medida que se aumenta la razón de calentamiento. Además, es remarcable la baja temperatura a la cual comienza a precipitar la fase bajo estudio.

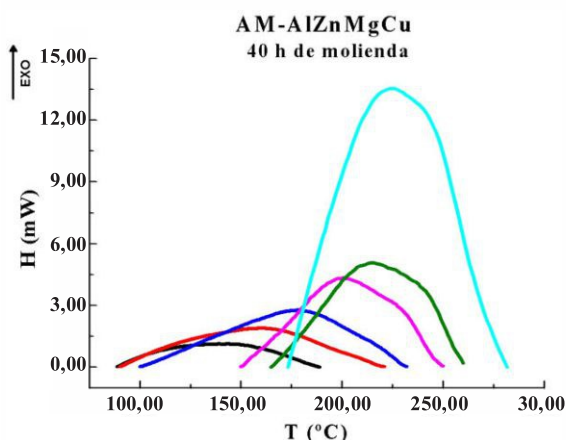
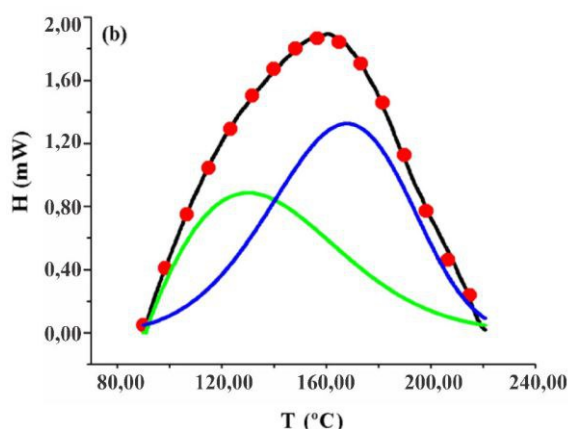
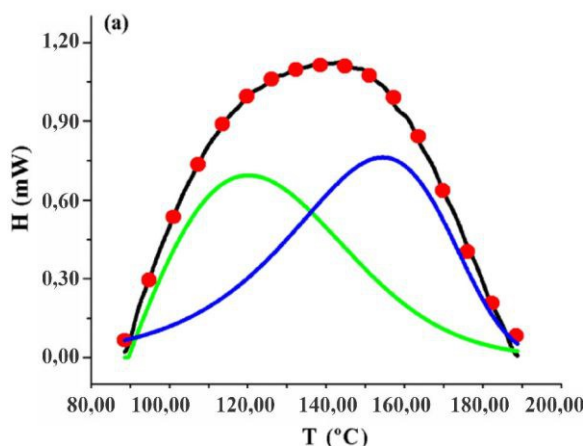


Fig. 6. Flujo de calor en función de la temperatura mostrando la precipitación de la fase η' extraída de la Fig. 5, a diferentes razones de calentamiento Θ : ■ 5,00°C/min, ■ 10,00°C/min, ■ 20,00°C/min, ■ 50,00°C/min, ■ 75,00°C/min, ■ 100,00°C/min.

En las **Figs. 7 (a-f)** se muestran los resultados de la deconvolución del flujo de calor medido a razón de 5,00, 10,00, 20,00, 50,00, 75,00 y 100,00 °C/min, respectivamente. Se pueden observar en estas figuras la deconvolución de la cinética medida en dos reacciones, indicativo de la participación de dos mecanismos de reacción, típico de reacciones en sistemas multi-componente. Puede notarse la buena re-

producción de los datos experimentales y el comportamiento asimétrico de las reacciones particulares relacionadas a diferentes mecanismos. Cabe destacar que en la **Fig. 7 (d-f)** se visualiza un cambio en la predominancia del primer mecanismo de reacción sobre el segundo, por lo que se asume que la supremacía entre los mecanismos presentes en el desarrollo de la fase η' no obedecen a un patrón, sólo dependen de la velocidad de calentamiento aplicado. Los diferentes parámetros asociados a esta deconvolución se muestran en las **Tablas 1-3**. En la **Tabla 3** se observa la dependencia de la energía de activación sobre la razón de calentamiento, la cual muestra generalmente valores coincidentes dentro de cierto rango.



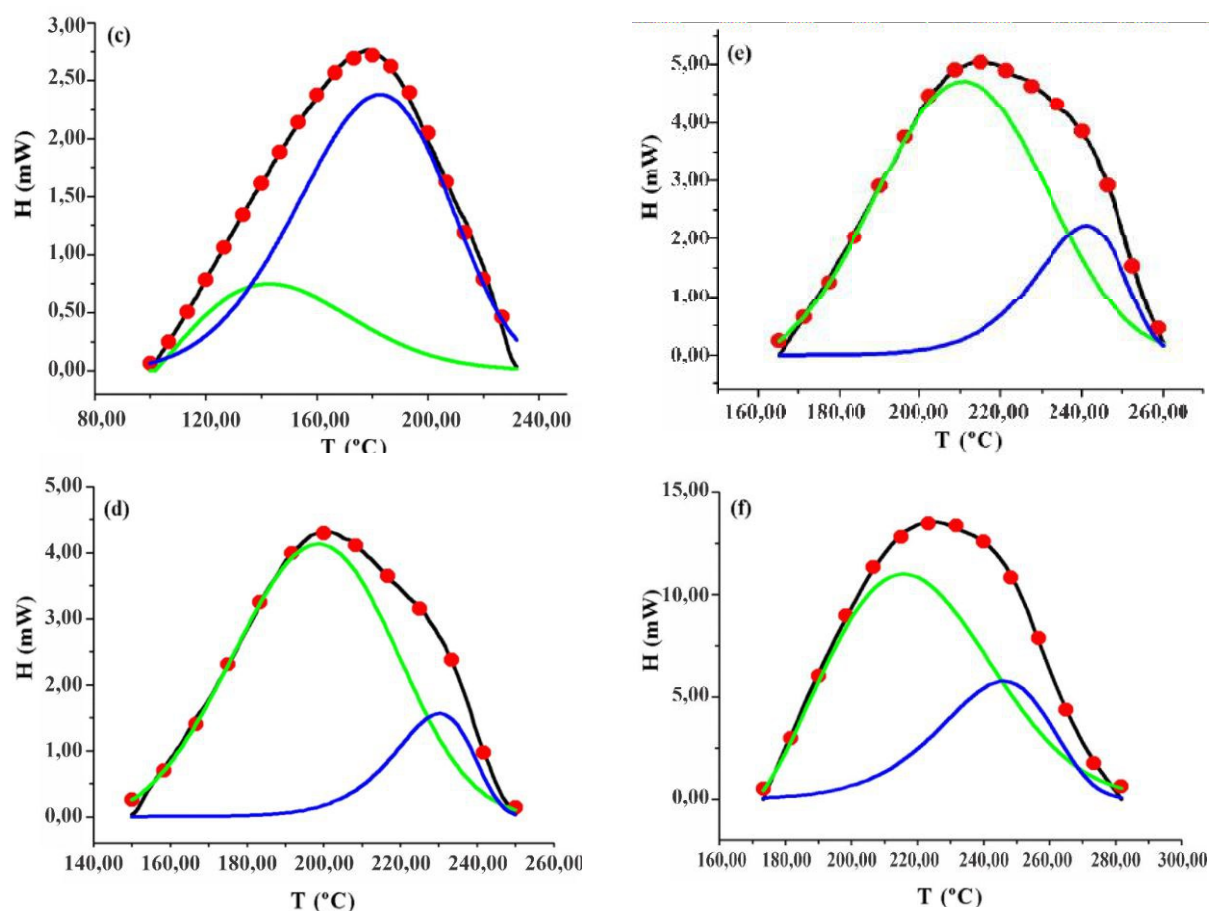


Fig. 7. Depresión correspondiente a la precipitación de la fase η' en la gráfica H vs T de la AM-AlZnMgCu a diferentes Θ , deconvolucionada usando funciones de Weibull. (a) 5,00 °C/min, (b) 10,00 °C/min, (c) 20,00 °C/min, (d) 50,00 °C/min, (e) 75,00 °C/min, (f) 100 °C/min. ■ experimental, ● teórico, ■ 1^{ra} reacción, ■ 2^{da} reacción.

Tabla 1. Parámetros de ajuste producto de la decovolución para una aleación AM-AA7075 (fase η).

Θ (°C/min)	Pico	R^2	R^2 (Pearson's)	Error cuadrático medio	Valor F	Área	%A	Centro	Momento 2
5	1	0,998	0,998	0,01	90873,50	36,02	46,68	128,08	397,05
	2					41,13	53,32	146,11	438,54
	Total					77,15	100,00	—	—
10	1	0,998	0,999	0,02	56075,74	62,76	41,34	141,93	732,18
	2					89,04	58,66	163,01	654,45
	Total					151,80	100,00	—	—
20	1	0,996	0,996	0,06	12707,01	48,25	22,91	151,49	620,35
	2					162,35	77,09	177,15	671,44
	Total					210,60	100,00	—	—
50	1	0,999	0,999	0,05	13637,61	213,49	83.5026806	197,745	374,93
	2					42,18	16.4973194	225,25	146,25
	Total					255,67	100,00	—	—
75	1	0,999	0,998	0,07	7000,11	236,91	78,93	210,87	351,87
	2					63,25	21,07	236,25	154,22
	Total					300,16	100,00	—	—
100	1	0,999	0,999	0,16	8356,20	648,11	72,14	220,58	480,62
	2					250,30	27,86	239,72	329,11
	Total					898,42	100,00	—	—

Tabla 2. Parámetros de las funciones de Weibull y valores propios de cada pico deconvolucionado para AM-AA7075 (fase η).

Θ (°C/min)	Pico	Weibull				Valores medidos				
		W_0	W_1	W_2	W_3	Amplitud	FWHM	Asym50	FW Base	Asym10
5	1	0,69	120,22	44,02	1,97	0,69	50,40	1,38	93,17	1,94
	2	0,76	154,50	713,54	35,95	0,76	48,94	0,69	105,30	0,51
10	1	0,89	130,15	58,50	1,88	0,89	68,71	1,44	127,38	2,11
	2	1,32	167,96	126,80	5,02	1,32	63,58	0,84	125,84	0,76
20	1	0,75	142,78	56,67	2,07	0,75	62,87	1,31	116,03	1,77
	2	2,38	182,80	131,60	5,13	2,38	64,63	0,84	128,14	0,76
50	1	4,13	198,60	72,28	3,65	4,13	49,58	0,93	95,24	0,93
	2	1,57	230,24	257,76	25,99	1,57	24,52	0,70	52,46	0,53
75	1	4,71	210,83	64,08	3,29	4,71	48,45	0,97	92,13	1,01
	2	2,22	241,13	173,95	16,60	2,22	26,03	0,72	55,07	0,55
100	1	10,98	215,72	57,00	2,36	10,98	57,40	1,17	106,24	1,44
	2	5,76	246,00	178,45	11,12	5,76	40,09	0,74	83,53	0,59

Tabla 3. Parámetros cinéticos de Sestak-Bergreen para la aleación mecánica Al-Zn-Mg-Cu para cada reacción exotérmica (fase η).

Θ (°C/min)	Picos	Parámetros Cinéticos					
		n	m	Q (kJ/mol)	A_0	R^2	D_H
5	1	1,42	0,00	63,74	2204353,00	0,997	35,76
	2	0,88	0,00	66,04	1034449,10	0,9999	39,72
10	1	1,32	0,00	44,88	1664,73	0,996	62,05
	2	0,77	0,58	16,42	0,350	0,9999	87,99
20	1	0,84	0,49	4,70	7,312E-03	0,9997	48,07
	2	0,74	0,58	17,08	0,17	0,999	159,73
50	1	0,85	0,54	25,65	0,49	0,9999	311,67
	2	0,95	0,11	180,22	9,966E+15	0,9999	42,12
75	1	0,81	0,58	17,87	5,967E-02	0,9998	234,90
	2	0,80	0,51	96,23	7762298,00	0,9999	62,90
100	1	1,33	0,00	90,12	1537758,30	0,9966	642,40
	2	0,92	0,29	93,25	1511397,40	0,9999	249,43

Isoconversión aplicada a cada una de las reacciones presentes en la curva relacionada a la fase η' .

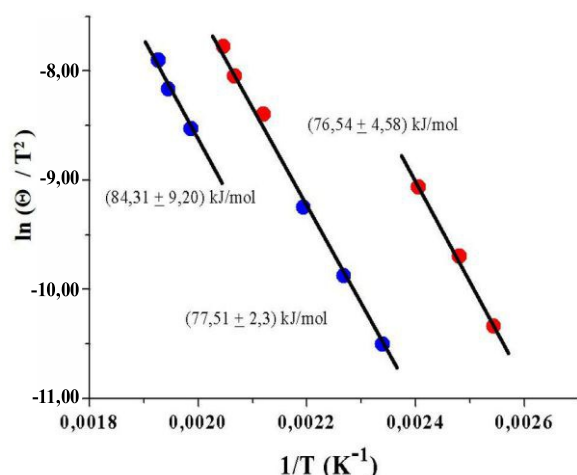
En la **Tabla 4** se resumen los datos necesarios para la isoconversión de las dos reacciones

evidenciadas experimentalmente.

En la **Fig. 8** se muestra el gráfico de Arrhenius correspondiente a las reacciones previamente deconvolucionadas y utilizando $N = 2$, en el planteamiento de isoconversión de Luiggi

Tabla 4. Temperatura del pico en cada una de las reacciones deconvolucionadas (fase h').

Θ (°C/min)	T máxima (°C) 1ra Reacción	T máxima (°C) 2da Reacción
5,00	120,22	154,50
10,00	130,15	167,96
20,00	142,78	182,80
50,00	198,60	230,24
75,00	210,83	241,13
100,00	215,72	246,00

**Fig. 8.** Gráfico de Kissinger para las dos reacciones deconvolucionadas de la fase η' ● 1ª Reacción, ● 2ª Reacción.

(LUIGGI 2003). Esta gráfica refleja, en principio, dependientes de la velocidad de reacción, la existencia de diferentes mecanismos participantes durante la formación de la fase h'. Sin embargo, estos valores se pueden acopiar como un valor único considerando los respectivos errores de medida, lo que asigna a la primera reacción un valor de $Q = (77,00 \pm 3,00)$ kJ/mol y a la segunda un valor de $Q = (81,00 \pm 6,00)$ kJ/mol. Puede sugerirse que estos resultados para ambas reacciones pudieran validar los resultados obtenidos por otros autores donde un solo mecanismo es reportado; sin embargo, resulta interesante la coincidencia mostrada en la primera etapa de la segunda reac-

ción y la segunda de la primera, indicativo de un mismo mecanismo para esas etapas.

Para el análisis e interpretación final de los resultados, se deben tener presentes los datos relacionados con la dinámica de átomos y defectos en una matriz de Al reportada en la literatura (**Tablas 5, 6**). Con esta información se pueden inferir los diferentes procesos a los cuales pueden corresponder todas estas reacciones presentes en la aleación AM-AlZnMgCu. Con la intención de hacer un estudio comparativo de los resultados obtenidos, en la **Fig. 9** se graficaron Q vs F de las fases η' dada en la **Tabla 3**, donde se indican los valores teóricos dados por otros investigadores (**Tablas 5, 6**) referente a las energías de difusión y activación de los diferentes mecanismos de reacción encontrados en aleación AA7075.

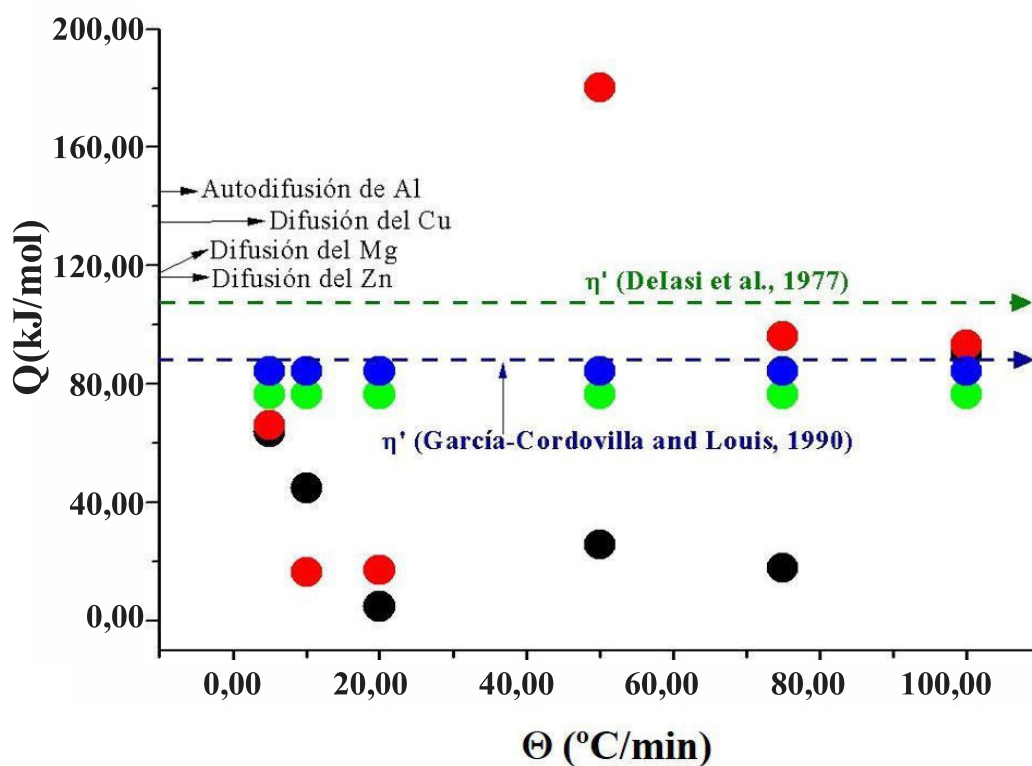
En la **Fig. 9** se observa que los valores de Q , obtenidos para el primer pico de la **Fig. 5** y deducido en este trabajo por el método de isoconversión, coinciden con el valor de la energía de activación calculado por GARCÍA-CORDOVILLA *ET AL.* (1990) para la fase η' (76,00-84,00) kJ/mol. La **Tabla 6** permite asociar a esta reacción la combinación de numerosos mecanismos donde, además de los procesos de difusión de los aleantes, intervienen los mecanismos de recristalización ya que la aleación mecánica preparada en este trabajo presenta

Tabla 5. Valores teóricos de la energía de difusión dado en la literatura.

Dinámica de átomos y defectos	Energía de Difusión (kJ/mol)	Referencia
Al → Al	145,28	Zhiwei, 2005
Zn → Al	116,70	Ullmaier, 1991 Zhiwei, 2005
Mg → Al	118,00	Fujikawa and Takada, 1997
Cu → Al	122,00–135,00	Mantina <i>et al.</i> , 2009
Juntas de granos	84,00	Doherty <i>et al.</i> , 1997
Recristalización en Al y sus aleaciones	136,00	Tanaka, 1999
	96,20	Koken, 1989
	33,00–80,00	Puchi-Cabrera <i>et al.</i> , 2003

Tabla 6. Valores teóricos de la energía de difusión dado en la literatura.

Fases	Q (kJ/mol)	Referencia
Zona GP	127,32	Rojas <i>et al.</i> , 2011
	111,92	Jena, 1989
η'	86,10–107,60	García-Cordovilla <i>et al.</i> , 1990
η	50,83–66,57	DeIasi <i>et al.</i> , 1977

**Fig. 9.** Energía de activación Q vs razón de calentamiento Θ de la aleación mecánica Al-Zn-Mg-Cu para la fase η' . ●Primera reacción SB, ●Segunda reacción SB, ●Primera reacción isoconversión, ●Segunda reacción isoconversión. La flecha punteada y sólida representa el valor teórico de Q para la fase η' , respectivamente, dado en la literatura especializada.

una elevada cantidad de defectos generados durante la síntesis. Cabe destacar que tanto DEIASI *ET AL.* (1977) como GARCÍA-CORDOVILLA *ET AL.* (1990) evaluaron Q tomando completamente el pico asociado a la precipitaciones de las fases η' y η ; en cambio en este trabajo las diferentes reacciones relacionadas con estas fases fueron decovolucionadas calculando para

cada pico su energía de activación por los dos modelos antes mencionados.

CONCLUSIONES

Se ha caracterizado la aleación mecánica Al-Zn-Mg-Cu mediante las técnicas de DRX y DSC, a través de la evaluación de los parámetros ca-

racterísticos asociados con el proceso de precipitación de fases. Los resultados muestran:

1. Una amorfización a las 10,00 h de molienda preludio de la formación de la aleación mecánica AlZnMgCu, que se consolidó luego de 40,00 h de molienda, con características diferentes a la aleación comercial, pero con igual estequiometría.

2. El proceso de molienda, seguido por DRX, refleja la secuencia de aparición de nuevos picos los cuales se consolidan y serán característicos de la nueva aleación.

3. La presencia de partículas nanométricas parece afectar la cinética de formación de fases. Esto se deduce de la diferencia cualitativa de los respectivos termogramas.

4. Se confirma la prestancia de la aleación mecánica para producir nuevos materiales, en especial aleaciones metálicas.

5. Las medidas de calorimetría confirmaron la secuencia de precipitación (α SS $\otimes$ zonas de GP $\otimes$ η' $\otimes$ η para muestras obtenida por aleación mecánica Al-Zn-Mg-Cu.

6. Se evidencia, a través de las medidas calorimétricas, la secuencia de transformación mediante la aparición de picos y valles característicos de la aleación bajo estudio. El desplazamiento de los mismos al cambiar la razón de calentamiento indica que la transformación ocurre por difusión.

7. El método de Sestak-Berggren combinado con el método de isoconversión determinan un esquema de caracterización cinético capaz de generar valores realistas de los parámetros cinéticos. Para este trabajo la aplicación a la cinética de la fase η' generó una energía de activación de $(77,00 \pm 3,00)$ kJ/mol, en perfecto acuerdo con los resultados reportados en la literatura.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM INTERNATIONAL HANDBOOK COMMITTEE. 1998. ASM handbook Vol. 7.

DEIASI R. & ADLER P. N. 1977. Calorimetric Studies of 7000 Series Aluminum Alloys: I. Matrix Precipitate Characterization of 7075. *Metall. Trans. A*. 8A: 1177-1183.

FUJIKAWA S. I. & TAKADA Y. 1997. Interdiffusion between aluminum and Al-Mg alloys. *Defect Diffus. Forum*. 143-147: 409-414.

GARCÍA CORDOVILLA C. & LOUIS E. 1990. Kinetics of retrogression in AlZnMg(Cu) Alloys. *Metall. Trans. A*. 21(8): 2277-2280.

GONZÁLEZ V. Y LUIGGI N. 2021. Síntesis y caracterización de aleaciones Ti-Mg obtenidas por aleado mecánico. *Rev. Latinoam. Metal Mater*. 41(2): 120-136.

GONZÁLEZ V. Y LUIGGI N. 2022. Síntesis y caracterización de aleados de Mg 20% y 40% masa de Ti preparados por aleación mecánica. *Rev. Colomb. Mater*. 1(19): 3-13. <https://doi.org/10.17533/RCM/udea.rcm.n19a01>.

KUMAR S., KUMAR S. S., KUMAR J., MURTAZA Q. 2018. Synthesis and characterization of al-alloy by mechanical alloying. *Mater. Today Proc*. 5: 3237-3242.

LUIGGI N. Y VALERA M. 2017(a). Estudio cinético de la precipitación de fases en una aleación AA7075 sometida a los tratamientos térmicos T6 y T7. *Rev. Latinoam. Metal Mater*. 37(2): 160-178.

LUIGGI N. Y VALERA M. 2017(b). Kinetic study of an AA7075 alloy under RRA heat treatment. *J. Therm. Anal. Calorim*.

130(3): 1885-1902.

- LUIGGI N. 2003. Comments on the analysis of experimental data in non-isothermal kinetics. *Metall Mater. Trans. A*. 34A(11): 2679-2682.
- LUIGGI N., RONDÓN M. & VALERA M. 2020. Synthesis and characterization of Mg-In alloys (17.47% at. and 38.84% at.) prepared by mechanical alloying. *Rev. Latinoam. Metal Mater.* 40(1): 15-35.
- MANTINA M., WANG Y., CHEN L. Q., LIU Z. K. & WOLVERTON C. 2009. First principles impurity diffusion coefficients. *Acta Mater.* 57: 4102-4108.
- NOVÁK P., VANKA T., NOVÁ K., STOULIL J., PRUŠA F., KOPECEK J., HAUŠILD P. & LAUFEK F. 2019. Structure and properties of Fe-Al-Si alloy prepared by mechanical alloying. *Materials*. 12: 24-63. doi: 10.3390/ma12152463.
- SURYANARAYANA C. 2019. Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials. *Research (Wash D C)*. 4219812. Article ID 4219812. <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
- SURYANARAYANA C. 2001. Mechanical alloying and milling. *Prog. Nat. Sci.* 46: 1-184.
- SURYANARAYANA C. 2004. *Mechanical alloying and milling*. (M. Dekker, Ed.) New York. doi:10.1201/9780203020647.
- VALERA M., LUIGGI N., MACLELLAN L. Y PRIN J. 2013(a). Estudio de la precipitación en una aleación AA7075 deformada. *Rev. Fac. Ing.-UCV*. 28(1): 115-122.
- VALERA M., LUIGGI N., PRIN J., LINARES M. Y MACLELLAN L. 2013(b). Caracterización de una aleación AA7075-homogeneizada y laminada a 50 y 85%. *Rev. Acta Microsc.* 22(1): 111-117.
- VALERA M. Y LUIGGI N. 2016. Caracterización de la aleación AA7075-T7. *Rev. Acta Microsc.* 25(1): 1-8.
- VALERA M. 2017. Caracterización de la aleación comercial AA7075 y AM-AlZnMgCu sometidas a diferentes tratamientos termo-mecánicos. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela, Doctorado Individualizado en Ciencias de la Ingeniería [Tesis Doctoral], pp. 45-47.
- VELÁSQUEZ L. Y LUIGGI N. 2020. Síntesis y caracterización de aleaciones Al-10, 30, 50 y 70% peso Si obtenidas por aleación mecánica. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 40(2): 107-130.
- VELÁSQUEZ L. Y LUIGGI N. 2022. Síntesis y caracterización de la aleación Al-20%Si preparadas por aleado mecánico. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 42(2): ASAP.