

# ESTUDIO DE LA VALIDEZ DEL MÉTODO DE KISSINGER EN UNA ALEACIÓN AL-MG-SI

## STUDY OF THE KISSINGER METHOD VALIDITY IN AN AL-MG-SI ALLOY

V. Nosedá Grau<sup>a</sup>, A. Cuniberti<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) – Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires– CONICET

Pintos 399– (7000) Buenos Aires– Argentina

email: vnosedagrau@gmail.com

Recibido: 08/09/17; aceptado: 02/10/17

En este trabajo se analiza la aplicabilidad del método de Kissinger para determinar las energías de activación de distintas fases metaestables en una aleación comercial base Al de la serie 6xxx, Al-Mg-Si, utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido a distintas velocidades de calentamiento.

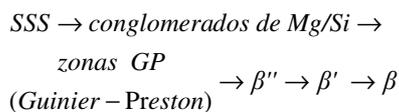
*Palabras clave:* Al-Mg-Si, DSC, Método de Kissinger.

In this work the applicability of the Kissinger method to determine the activation energies of different metastable phases is analyzed in a commercial Al base alloy of series 6xxx, Al-Mg-Si, using Differential Scanning Calorimetry at different heating rates.

*Keywords:* Al-Mg-Si, DSC, Kissinger Method.

### I. INTRODUCCIÓN

En las aleaciones Al-Mg-Si el soluto se presenta en una gran variedad de estados y fases, incluyendo conglomerados y diferentes fases metaestables, dependiendo de la composición de la aleación, la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. La secuencia de precipitación generalmente aceptada para estas aleaciones es [1,2,3]:



La solución sólida sobresaturada (SSS) se obtiene tras templado desde temperaturas alrededor de 793 K. Los conglomerados se forman por envejecimiento a temperaturas bajas, entre ambiente y unos 373 K, e interfieren con la formación de las fases posteriores [4, 5]. Las zonas GP son una fase coherente con la matriz y transforman rápidamente a la fase  $\beta''$ . Los precipitados  $\beta''$  y  $\beta'$  son fases metaestables que se forman por envejecimiento artificial (EA) a temperaturas intermedias, entre 433 K y 523 K [2]. La fase  $\beta''$ ,  $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ , tiene estructura monoclinica y crece en forma de agujas de 1-15 nm<sup>2</sup> de sección y 30-100 nm de largo [6, 7]. La fase  $\beta'$ ,  $\text{Mg}_9\text{Si}_5$ , tiene estructura hexagonal [8] y crece en forma de placas con unos 10 nm de espesor y 100-300 nm de largo [9]. Las dimensiones de los precipitados dependen de la composición inicial de la

aleación y el tratamiento térmico aplicado. Por último,  $\beta$  es la fase estable  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , con estructura fcc [10]. La secuencia mencionada no es válida para cualquier tratamiento térmico, ya que algunas de las fases no pueden formarse a bajas o altas temperaturas, o para ciertos tiempos de tratamiento [2, 11-13].

Para analizar la cinética de transformaciones de fases asistidas por difusión durante tratamientos no isotérmicos el método generalmente utilizado es el de Kissinger [14-16]. Este tiene la ventaja de no necesitar que se especifique un modelo en particular del proceso, sólo que sea térmicamente activado. Sin embargo hay requerimientos fuertes para su aplicación, los que no siempre son verificados.

En este trabajo se analiza en detalle la aplicabilidad del método de Kissinger para determinar las energías de activación (E) de las fases metaestables  $\beta''$  y  $\beta'$  en una aleación comercial de Al-Mg-Si, utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) a distintas velocidades de calentamiento. Los requerimientos fundamentales para aplicar el método son: i) que cada señal térmica bajo estudio corresponda a una única fase, ii) que la fracción de fase transformada relativa, f, en el punto de estudio sea constante para todas las velocidades de calentamiento.

### II. MÉTODO DE KISSINGER

En el método de Kissinger [16] se hace una sola suposición básica: la fracción transformada relativa es determinada completamente por una única variable de

estado  $\omega$ ,  $f = F(\omega)$ , que para experimentos no isotérmicos será:

$$\omega = \int_0^t k dt \quad (1)$$

donde  $k$  depende de la temperatura y puede ser expresada por una ecuación del tipo Arrhenius  $k = k_0 e^{(-E/RT)}$ , la energía de activación efectiva que describe el proceso global está designada por la letra  $E$ ;  $k_0$ ,  $R$  y  $T$  son el factor pre-exponencial, la constante de los gases y la temperatura absoluta, respectivamente. Notemos que para experimentos no isotérmicos  $T$ , y por lo tanto  $k$ , dependen de  $t$ .

Aceptando el formalismo de (1) pero para un lapso de tiempo infinitesimal podemos escribir:

$$d\omega = k dt \quad (2)$$

En concordancia con la mayoría de los experimentos no isotérmicos, sólo el caso de calentamiento constante,  $\Phi = \frac{dT}{dt}$ , es considerado. Entonces  $\omega$  puede ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \omega &= \int_0^t k dt = \int_{T_0}^T k_0 e^{(-E/RT')} \frac{dt}{dT'} dT' \\ &= \frac{k_0}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{(-E/RT')} dT' \\ &= \frac{k_0}{\Phi} \left\{ \int_0^T e^{(-E/RT')} dT' - \int_0^{T_0} e^{(-E/RT')} dT' \right\} \quad (3) \end{aligned}$$

donde  $T_0$  indica el estado inicial;  $\omega(T_0) = 0$ . La integración no puede realizarse analíticamente, y la aproximación más utilizada conduce a [16]:

$$\omega = \frac{T^2 R}{\Phi E} k \left\{ 1 - 2 \frac{RT}{E} + \dots \right\} \quad (4)$$

Para una dada temperatura,  $T_{f'}$ , se tendrá un valor de  $\omega$ ,  $\omega_{f'}$ , equivalente a un estado dado de transformación,  $f'$ . Dentro del rango de temperaturas de interés el segundo término de la ecuación (4), y los términos subsiguientes pueden despreciarse ya que  $RT_{f'}/E \ll 1$ , entonces se obtiene:

$$\omega_{f'} = \frac{T_{f'}^2 R}{\Phi E} k \quad (5)$$

Aplicando el logaritmo natural y sus propiedades:

$$\ln \frac{T_{f'}^2}{\Phi} = \frac{E}{RT_{f'}} + \ln \frac{E}{Rk_0} + \ln \omega_{f'} \quad (6)$$

La ecuación (6) evaluada para un dado grado de transformación constante, equivalente a  $\omega_{f'} = cte$ , y para distintas  $\Phi$ , predice que la relación  $\ln T_{f'}^2 / \Phi - 1/T_{f'}$  es una recta de pendiente  $E/R$ , de donde se puede obtener el valor de la energía de activación  $E$ .

Se suele considerar  $\omega_{f'} \approx cte$  en el punto de máxima tasa de formación de la fase,  $d^2f/dt^2 = 0$  [17,

18]. Esta afirmación se verifica matemáticamente a partir de la expresión de la tasa de formación ( $df/dt$ ) y su derivada:

$$\frac{df}{dt} = \frac{dF(\omega)}{d\omega} \frac{d\omega}{dt}$$

$$\frac{d^2f}{dt^2} = \frac{d^2F(\omega)}{d\omega^2} \left( \frac{d\omega}{dt} \right)^2 + \frac{dF(\omega)}{d\omega} \frac{d^2\omega}{dt^2} = 0 \quad (7)$$

Utilizando las expresiones (1) y (2), trabajando algebraicamente y considerando la aproximación indicada en (5), se obtiene:

$$\left( \frac{d\omega}{dt} \right)^2 / \frac{d^2\omega}{dt^2} = \frac{k RT^2}{\Phi E} = \omega \quad (8)$$

$$\omega \frac{d^2F(\omega)}{d\omega^2} + \frac{dF(\omega)}{d\omega} = 0 \quad (9)$$

Por tanto, se puede concluir que en el punto de máxima tasa de transformación se obtiene aproximadamente el mismo valor de  $\omega$ , y por lo tanto de  $f$  para las distintas  $\Phi$ .

### III. EXPERIMENTAL

Se realizaron medidas de DSC en un intervalo de temperatura  $300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$  a distintas velocidades de calentamiento,  $3 \text{ K/min} \leq \Phi \leq 30 \text{ K/min}$ . Se utilizó un calorímetro Rheometric Scientific SP. Las muestras utilizadas fueron discos de aproximadamente 5 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor.

Previo a cada medición las muestras fueron sometidas a un tratamiento isotérmico a 823 K (en aire) por 30 min en un horno resistivo, seguido de templado en agua destilada a temperatura ambiente, obteniendo así la SSS. Luego, las muestras se lijaron brevemente para retirar el óxido superficial. En este proceso se tuvo en cuenta no elevar la temperatura de la muestra por fricción refrigerando con agua, y evitando así la formación de alguna fase metaestable correspondiente a temperaturas mayores que ambiente [4]. El tiempo transcurrido entre el templado y el inicio de las medidas fue de unos 5 min, minimizando el envejecimiento a temperatura ambiente para evitar la formación de los conglomerados.

### IV. RESULTADOS

La señal de DSC obtenida, correspondiente al calor cedido o absorbido en cada reacción en el rango de temperaturas de interés, tiene la forma que se muestra en la Figura 1.

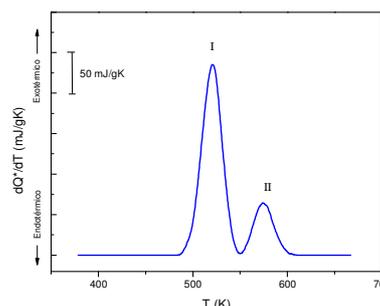


Figura 1: Termograma para  $\Phi=15\text{K/min}$ .

Hay un alto grado de coincidencia en la literatura [2, 19-21] en que el pico exotérmico indicado como I corresponde a la formación de precipitados  $\beta''$  y el pico II a la formación de precipitados  $\beta'$ . En los trabajos [2, 19,20,22], imágenes obtenidas con TEM y HRTEM tras calentamiento hasta el final del pico I muestran mayoritariamente precipitados en forma de agujas que corresponden a la fase  $\beta''$ . Tras calentamiento a las temperaturas próximas a las características del pico II, se reporta la presencia de diversas fases metaestables [23,24], todas variantes de la fase  $\beta'$  según la composición de la aleación. Estas observaciones indican que se puede asociar cada pico a la formación de una única fase mayoritaria, por lo que se cumpliría una de las condiciones de aplicabilidad del método de Kissinger. Cabe señalar que la transformación de  $\beta''$  a  $\beta'$  aún no está clara, y se encuentra bajo estudio actualmente por las autoras.

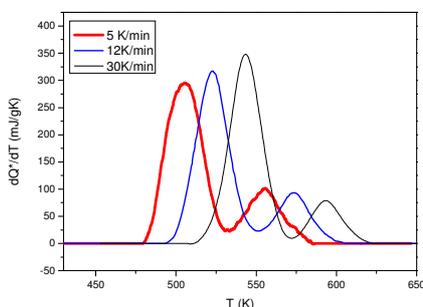


Figura 2: Termogramas obtenidos a distintas velocidades de calentamiento

En la Figura 2 se presentan termogramas representativos para distintas velocidades de calentamiento. Se observa que los picos ocurren a mayor temperatura cuanto mayor es  $\Phi$ , tal como ocurre en reacciones térmicamente activadas. La no superposición de los picos, aún para altas velocidades de calentamiento, constituye una ventaja relativa adicional para el análisis.

Para la evaluación de la ecuación (6), de cada pico se determinó la temperatura correspondiente al máximo de señal ( $T_M$ ), el área total ( $A_T$ ) y el área hasta  $T_M$  ( $A_{TM}$ ), que corresponden a la temperatura de máxima tasa de reacción, la cantidad de calor intercambiado durante la precipitación y la cantidad de calor intercambiado hasta el punto  $T_M$ , respectivamente.

La fracción transformada  $f$  se determinó a partir de la relación de áreas [18, 25,26] como:

$$f = \frac{A(T)}{A_T} \quad (10)$$

Donde  $A(T)$  y  $A_T$  corresponden al área hasta la temperatura  $T$  y al final de la transformación respectivamente. Se puede ver que  $f$  toma valores entre 0 y 1 ( $0 \leq f \leq 1$ ).

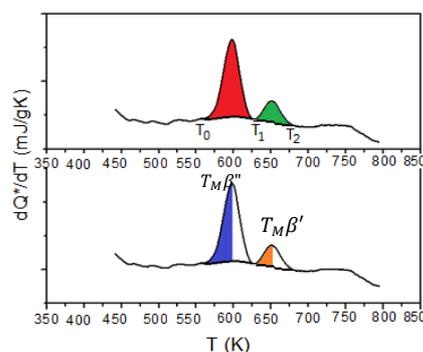


Figura 3: Esquema ilustrativo para la determinación de (a)  $A_T$  y (b)  $A_{TM}$ .

En la Figura 3 se muestra esquemáticamente la forma en que se determinaron las áreas. Se tomó el comienzo del pico como el valor de la temperatura correspondiente al último mínimo de la señal previo al pico estudiado, indicado con  $T_0$  para  $\beta''$  y  $T_1$  para  $\beta'$  en la Figura 3 (a), y el final del pico el valor de la temperatura del primer mínimo después del pico, indicado como  $T_1$  para  $\beta''$  y como  $T_2$  para  $\beta'$ . Se trazó la línea de base tangente a los mínimos mencionados, y se realizó la integración.

En la Tabla I se presentan los valores obtenidos de  $A_T$  para las distintas velocidades de calentamiento y ambas transformaciones. Dentro de la dispersión experimental, no se observa una dependencia marcada de  $A_T$  con  $\Phi$ , por lo que el promedio se considera representativo y el valor obtenido es:

$$A_T^{\beta''} = (8500 \pm 400) \text{ mJ/g}$$

$$A_T^{\beta'} = (2800 \pm 130) \text{ mJ/g}$$

Si bien no puede asegurarse que precipita toda la fase posible con el soluto disponible, si podemos decir que se forma la misma cantidad de fase para las distintas velocidades de calentamiento.

Tabla 1: Valor de las áreas totales de los picos de transformación  $\beta''$  y  $\beta'$

Medición	$\Phi$ (K/min)	$A_T^{\beta''}$ (mJ/g)	$A_T^{\beta'}$ (mJ/g)
1	3	8612	2874
2	5	8206	2695
3	8	7108	2546
4	10	8431	3366
5	12	8026	2429
6	30	10381	2968

Se determinaron las  $A_{TM}$  (Figura 3-(b)), para obtener mediante la expresión (10) la fracción relativa transformada hasta  $T_M$  ( $f_{TM}$ ). Los valores de  $f_{TM}$  de cada termograma se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Fracción transformada relativa para las distintas velocidades de calentamiento para  $\beta''$  y  $\beta'$ .

Medición	$\Phi$ (K/min)	$f_{T_M} \beta''$	$f_{T_M} \beta'$
1	3	0.552	0.521
2	5	0.515	0.518
3	8	0.543	0.546
4	10	0.547	0.512
5	12	0.515	0.514
6	30	0.519	0.507

Se puede ver que el valor de  $f_{T_M}$  es aproximadamente el mismo para las distintas  $\Phi$ . El valor representativo promedio para las dos transformaciones es:

$$f_{T_M} \beta'' = 0.532 \pm 0.007$$

$$f_{T_M} \beta' = 0.520 \pm 0.006$$

Los valores obtenidos  $f_{T_M} \approx cte$  nos permiten comprobar la validez de la ecuación (9), así como dar por cierto que en la ecuación (6) evaluada en  $T_M$  el tercer término,  $\ln \omega_{f'}$ , es una constante independiente de  $\Phi$ .

Con este resultado, se evaluó la ecuación (6) para determinar la energía de activación  $E$  para las dos fases metaestables, siendo  $T_f = T_M$ . En la Figura 4 se presentan los valores  $\ln(T_M^2/\Phi)$  vs  $1/T_{f'}$ , observándose una relación claramente lineal.

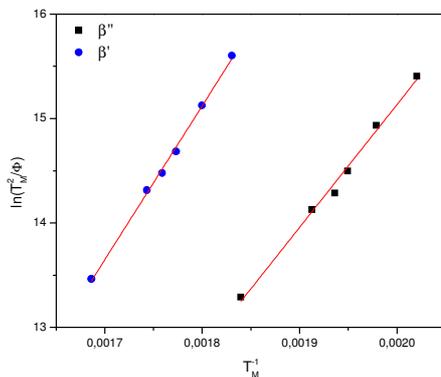


Figura 4:  $\ln(T_M^2/\Phi)$  vs  $1/T_M$  para  $\beta''$  y  $\beta'$

Con el valor de la pendiente del ajuste, multiplicado por la constante de los gases se obtuvo:

$$E_{\beta''} = (98 \pm 4) \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

$$E_{\beta'} = (123 \pm 3) \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

Estos valores presentan un buen acuerdo con los reportados para aleaciones similares [19, 27, 28]. Si bien existe menos volumen de valores reportados de  $E_{\beta''}$ , éstos son en general mayores que  $E_{\beta'}$ . La energía de activación efectiva tiene dos componentes, asociadas a nucleación y a crecimiento. La determinación de cada una es un problema complejo [18], sin embargo pueden hacerse algunas consideraciones. El crecimiento de ambas fases ocurre por difusión de átomos de Mg y Si, asistido por vacancias. Las energías medidas están en el rango de las reportadas para la difusión de Mg y Si en Al, en el rango de 110-150KJ/mol [29], aunque la correspondiente a fase  $\beta''$  está por debajo del límite inferior. La fase  $\beta''$  se forma a partir de las zonas GP, lo que disminuye su energía de nucleación; por otra parte su estructura es cercana a la de la matriz de Al, por lo que su crecimiento genera menor distorsión de la red. Por el contrario, la fase  $\beta'$  requiere de una relativamente alta distorsión en la red para nuclear, tal como lo demuestra el hecho de que se forma en dislocaciones cuando el material está predeformado [30].

## V. CONCLUSIONES

Se analizó la aplicabilidad del método de Kissinger para las transformaciones a fases  $\beta''$  y  $\beta'$  en una aleación Al-Mg-Si mediante DSC a distintas velocidades de calentamiento. Los termogramas presentan dos picos bien diferenciados, correspondientes a la transformación a cada una de las fases. Se verificó que la fracción relativa transformada hasta la temperatura del máximo del pico tiene un valor aproximadamente constante, independientemente de la velocidad de calentamiento, lo cual es un requisito para la aplicación del método. A partir de esto, se obtuvieron los valores de energía de activación para ambas fases con muy buena precisión.

## VI. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por Secat-UNICEN y ANPCYT.

## VII. REFERENCIAS

- 1- Dutta, S.M. Allen, J. Mater. Sci. Lett. 10, 323-326 (1991).
- 2-G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper, Acta Mater. 46, 3893-3904 (1998).
- 3- Polmear, I. Light Alloys, fourth ed., Butterworth-Heinemann, Amsterdam, (2006).
- 4- Nosedo Grau, V. Cniberti, A. Tolley, A. Castro Riglos, V. Stipcich, M. Journal of Alloys and Compounds, **684**, 481-487 (2016).
- 5-Serizawa, A. Hiroswawa, S. Sato, T. Mater. Science Forum. 245-250 (2006).
- 6- Marioara. C. D. Andersen, S. j. Zandbergen, H. W. Holmest. R. Metall Mater Trans A, **36**, 691-702 (2005).
- 7-Zandbergen, H. W. Andersen, S. J. Jansen, J. Science, **277**, 1221-1227 (1997).

- 8- Chakrabarti, D. J. Cheong, B. K. Laughlin, D. E. in S. K. Dasced (Ed.) *Automotive Alloys II*, TMS, San Antonio, TX, USA, February **16**, 27-31 (1998).
- 9-Visser, R. van Huis, M. A. Jansen, J. Zandbergen, H. W. Marioara, C. D. Andersen. S.J. *Acta Mater.* **55** 3815-3823 (2007).
- 10- Matsuda, K. Kawabata, T. Uetani, Y. Sato, T. Ikeno, S. J. *Mater. Science.* **37**, 3369-3375 (2002).
- 11- C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen, *Acta Mater.* **51**, 789-796 (2003).
- 12-L.C. Doan, K. Nakai, Y. Matsuura, S. Kobayashi, Y. Ohmori, *Mat. Trans.* **43**, 1371-1380 (2002).
- 13-D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* **49**, 389-410 (2004).
- 14- H. E. Kissinger; *Anal. Chem.* **29**, 1702-1706 (1957).
- 15-M. J. Starink, *Int. Mat. Rev.* **49**, 191-226 (2004).
- 16-E. J. Mittelmeijer, L. Cheng, P. J. van der Schaaf, C. M. Bracman and B. M. Korevaar, *Met. Trans.* **19 A**, 925-932 (1988).
- 17-E. J. Mittelmeijer, *J. Mater. Science* **27**, 3977-3987 (1992).
- 18- E. J. Mittelmeijer in *Fundamentals of Materials Science*, Springer-VerlagBerlinHeidelberg (2010).
- 19-A. Gaber, M.A. Gaffar, M.S. Mostafa, E.F. Abo Zeid; *J. Alloys and Comp.* **429**, 167-175 (2007).
- 20-A. Gaber, A. Mossad Ali, K. Matsuda, T. Kawabata, T. Yamazaki, S. Ikeno; *J. Alloys Comp.* **432**, 149-155 (2007).
- 21- S. Esmaeili, D.J. Lloyd; *Acta Mat.* **53**, 5257-5271 (2005).
- 22-K. Matsuda, S. Ikeno, H. Matsui, T. Sato, K. Terayama y Y. Uetani. *Metall. And Mater. TRans. A*, **36**, 2007-2012 (2005).
- 23-K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio, S. Ikeno, *J. Mater. SCI.* **35**, 179-189(2000).
- 24- K. Matsuda, Y. Uetani, T. Sato y S. Ikeno, *Metall. And Mater. Trans. A* **32**, 1293-1299 (2001).
- 25-Esmaeili, D. J. Lloyd, *Mater. Charact.* **55**, 307-319 (2005).
- 26-S. Esmaeili, X. Wang, D.J. Lloyd, W.J. Poole; *Met. Mat. Trans. A* **34**, 751-763 (2003).
- 27-Long Chau Doan, YasuyaOhmori, KiyomichiNakai; *Mat.Trans, JIM*, **41**, 300-305 (2000).
- 28-A. Gaber, k. Matsuda, A. M. Ali, Y. Zou, S. Ikeno; *Mat.Sc.Tech.* **20**, 1627-1631 (2004).
- 29- Yong Dua, Y.A. Chang, Baiyun Huang, Weiping Gong, Zhanpeng Jin, Honghui Xu, Zhaohui Yuan, Yong Liu, Yuehui He, F.-Y. Xie, *Materials Science and Engineering A* **36** 140-151(2003).
- 30- J.Y. Yao, D.A.Graham. B.Rinderer, M.J.Couper, *Micron* **32**, 865-870(2001).