

ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DE FORMACIÓN/DISOLUCIÓN DE ZONAS GUINIER-PRESTON EN UNA ALEACIÓN Al-Zn-Mg

CALORIMETRIC ANALYSIS OF FORMATION/DISSOLUTION OF GUINIER-PRESTON ZONES IN AN Al-Zn-Mg Alloy

S. Jodra^{a,b}, A. Cuniberti^{a,b,*}

a Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) – Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires –
b CONICET
Pintos 399 – (7000) Buenos Aires – Argentina

Recibido: 07/09/18; aceptado: 20/11/18

Se estudia la formación y disolución de conglomerados de soluto, Zonas Guinier-Preston (ZGP), en una aleación Al-Zn-Mg utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido y determinaciones de microdureza Vickers. Las ZGPI se forman por envejecimiento a temperatura ambiente, y durante calentamiento continuo ocurre su disolución superpuesta con la formación de ZGPII entre 50°C y 150°C. Mediante un análisis cuantitativo de los termogramas se evaluó la cinética de formación de ZGPI.

Palabras clave: Al-Zn-Mg, Zonas Guinier-Preston, DSC, Microdureza.

The formation and dissolution of solute clusters, Guinier-Preston Zones (GPZ), in an Al-Zn-Mg alloy are studied using Differential Scanning Calorimetry and Vickers microhardness determinations. The GPZI are formed under aging at room temperature, and its dissolution together with the GPZII formation occurs under continuous heating between 50°C and 150°C. By means of a quantitative analysis of the thermograms, the kinetics of ZGPI formation was evaluated.

Keywords: Al-Zn-Mg, Guinier-Preston Zones, DSC, Microhardness.

I. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones termoenviejecibles base aluminio son ampliamente utilizadas como materiales estructurales por lo que son objeto de estudio desde hace décadas [1-3]. En particular la serie 7000, Al-Zn-Mg, se caracteriza por alcanzar muy buenas prestaciones mecánicas, que combinadas con su baja densidad, hacen que estas aleaciones sean utilizadas en el campo aeroespacial y aeronáutico así como también en la industria automotriz [1, 2].

La precipitación es la responsable del efecto de termoendurecimiento, en distinto grado según cuál sea la fase precipitada y su fracción en volumen, lo que depende de la temperatura y tiempo de tratamiento de envejecimiento. Cuando una aleación Al-Zn-Mg es sometida a calentamiento continuo la secuencia de precipitación puede presentarse como [3-6]:

Solución sólida sobresaturada (SSS) → Zonas Guinier-Preston (ZGP) → η' → η → T

Las ZGP son nanométricas y coherentes con la matriz. La fase η' , AlMgZn₂, es metaestable, monoclinica y semicoherente con la matriz; la fase η , MgZn₂, 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, Mg₃₂(Zn,Al)₄₉, cúbica compleja [3, 7-10].

Se ha reportado la formación de dos tipos de ZGP, GPI y GPII [5, 10, 11]. Las ZGPI son conglomerados ricos en Mg y Zn con morfología esférica. Las ZGPII son conglomerados que se presentan como capas finas sobre planos {111}Al ricas en Zn y vacancias. Si la SSS es envejecida a temperatura ambiente (T_{Amb}), envejecimiento natural (EN), se produce la formación de las ZGPI, responsables del endurecimiento a T_{Amb} [12, 13]. Algunos autores [11, 14] proponen que el envejecimiento de la SSS a temperaturas cercanas a T_{Amb} produce simultáneamente ZGPI y conglomerados ricos en vacancias, que transforman en ZGPII a temperaturas más altas. Se ha reportado que las ZGPII aparecen por encima de 70°C y cuando el material ha sido templado desde temperaturas mayores a 450°C, condición vinculada al alto contenido de vacancias retenido [5, 11]. 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). La presencia de ZGPII y disolución de las ZGPI ha sido reportada a 150°C en una aleación Al-5.5Zn-1.2Mg (%p) [15]. Debe mencionarse que la descomposición a bajas temperaturas de aleaciones Al-Zn-Mg está aún en discusión [16-18]. Las ZGP son propuestas como precursoras de la fase η' [4-6], algunos autores sugieren que son las más estables ZGPII [5, 14], mientras otros proponen que son las ZGPI por encima de un radio crítico [16].

* seba_jodra@hotmail.com

En este trabajo se presenta un estudio de las reacciones de formación y disolución de conglomerados, ZGP, que ocurren a bajas temperaturas (20°C - 150°C) en una aleación Al-Zn-Mg. Se utiliza calorimetría diferencial de barrido y determinaciones de microdureza Vickers.

II. METODOLOGÍA

El material estudiado fue una aleación comercial AW-7075, provista por Alcoa Europe – Flat Rolled Products, con composición química nominal Al-5.8Zn-2.5Mg-1.6Cu-0.5Otros (%p). Se prepararon muestras para calorimetría en forma de discos de aproximadamente 5 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor. Las muestras para determinaciones de microdureza Vickers (Hv) se prepararon con forma de prismas rectangulares de 10mm de lado y 2mm de espesor. A su vez para las experiencias que lo requirieron, las determinaciones Hv se realizaron en las muestras utilizadas en calorimetría. Los tratamientos térmicos realizados comprenden: 1) solubilizado, realizado en horno resistivo a 480°C por 90 min seguido de un temple en agua destilada entre 2°C y 5°C, logrando el estado SSS; 2) EN, envejecimiento a T_{amb} durante diferentes tiempos t_{EN} . Los ensayos reportados para el material en estado SSS se realizaron en todos los casos antes de transcurridos 10 min desde el templado, con lo que puede considerarse que no ocurre EN. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Rheometric Scientific SP. Las muestras fueron calentadas bajo atmósfera de Argón a velocidad de calentamiento, 10°C/min. Previo al ensayo DSC las muestras se lijaron ligeramente para remover el óxido superficial. Para las determinaciones de Hv se utilizó un Microdurómetro Mitutoyo MVK-H1, con 100 g y 10 s de aplicación de carga a temperatura ambiente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Material en estado SSS

La curva DSC presentada en la Figura 1 corresponde al material en estado inicial SSS, y muestra la gran variedad de transformaciones que se suceden en el rango de temperaturas 50°C–470°C.

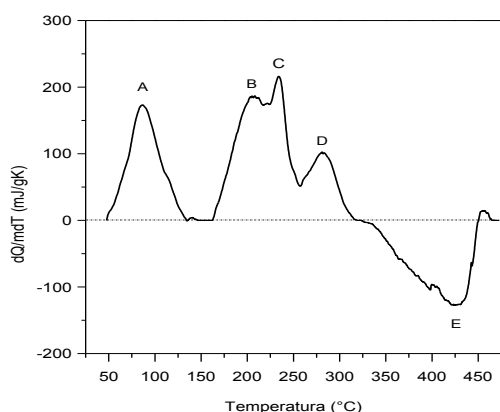


Figura 1. Termograma de Al 7075 en estado inicial SSS.

Se realizaron mediciones comenzando desde más baja temperatura, -15°C, sin observarse transformación alguna por debajo de 50°C. Diferente ocurre bajo envejecimiento isotérmico, en que como se ha dicho es conocido, y se muestra más adelante, se produce la formación de ZGP a T_{amb} y cercanas. En este trabajo se consideran los conglomerados formados a T_{amb} como ZGPI y los formados en el rango (50 – 150°C) como ZGPII.

En el termograma se observa un primer pico exotérmico (A) entre 50-140°C correspondiente a la formación de ZGPII; un segundo agrupamiento de eventos exotérmicos se sucede entre 155-325°C, el primer pico del triplete (B) corresponde a la formación de η' ($T_{pico} \approx 207^\circ\text{C}$), el segundo pico (C) corresponde a la formación de η ($T_{pico} \approx 233^\circ\text{C}$) y el tercer pico (D) se asocia a la formación de la fase T ($T_{pico} \approx 282^\circ\text{C}$) 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 según la bibliografía [3, 19, 20].

- Material con EN

En la Figura 2 se muestran termogramas obtenidos para muestras pre-envejecidas a T_{amb} (pre-EN) durante diferentes tiempos, esto es con distinta fracción en volumen de ZGPI.

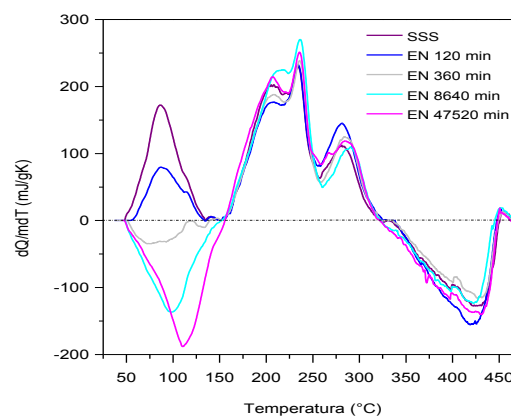


Figura 2. Termogramas obtenidos para el material en estado inicial SSS y con distintos tiempos de pre-EN.

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 a la disolución de las ZGPI formadas durante el pre-EN, inestables a temperaturas mayores por lo que sufren una reversión durante el calentamiento. El corrimiento de la temperatura de pico de disolución 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 [4,

11, 14, 22]. Puede observarse que la disolución ocurre prácticamente en el mismo rango de temperaturas en que se presenta el pico exotérmico característico de formación de ZGPII, entre 50°C y 155°C. Los termogramas de la Figura 2 no muestran diferencias apreciables 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 1).

La superposición en temperaturas del pico A de formación de ZGPII y del 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 esta cuestión se realizaron experiencias buscando separar los eventos asociados a las diferentes ZGP. Las experiencias se diseñaron bajo la hipótesis de que para el caso en que las ZGPI inhiban la formación de las ZGPII, un tratamiento de disolución de las ZGPI presentes en el material tras pre-EN posibilitaría que las ZGPII evolucionen en un tratamiento posterior. Caso contrario la formación y disolución estarían sucediendo de modo simultáneo. En la Figura 3 se muestra una secuencia de tratamientos en DSC tras un pre-EN de 1320 min, t_{EN} intermedio en el que ya se presenta la disolución: i) calentamiento hasta 155°C , y enfriamiento rápido de la muestra hasta T_{amb} con una inyección de aire a 0°C ; ii) a continuación del anterior, calentamiento desde T_{amb} hasta 350°C ; curvas I y II respectivamente. La curva III muestra el termograma obtenido para el material con 1320 min de pre-EN en un ensayo sin interrupciones. En el primer barrido se observa el pico de disolución de las ZGPI, mientras que en el segundo barrido no hay 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 1 se presentan los valores obtenidos en distintas condiciones según los tratamientos previamente descritos. El valor de Hv con tratamiento (i) es mayor que para la SSS, lo que ocurre porque las ZGP producen un endurecimiento del material. Por otro lado, la dureza tras el pico exotérmico (sin pre-EN) 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 ZGPII en forma concurrente con la disolución de las ZGPI, 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. Los resultados sugieren además que las ZGPII son precursoras de la fase η' .

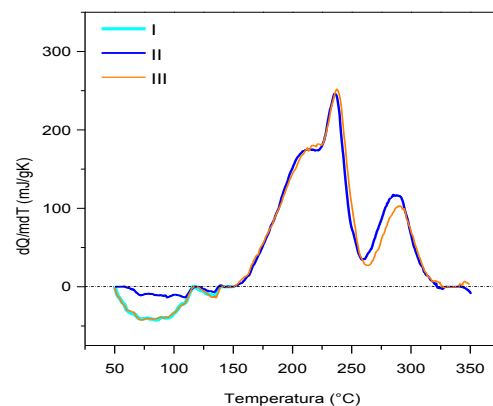


Figura 3. Termogramas obtenidos tras pre-EN de 1320min y en distinta secuencia (ver texto.)

TABLA 1 MICRODUREZA EN DISTINTAS CONDICIONES.

| Estado del material | Hv [MPa] |
|---|-------------|
| SSS | 90 ± 1 |
| 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 |

Con el fin de obtener información acerca de la cinética de formación de ZGPI durante el pre-EN se evaluó el calor o entalpía involucrado en su disolución. El área del pico, calor, se obtuvo integrando entre 50°C y 155°C . La contribución exotérmica de formación de ZGPII se consideró constante, e igual a la del material sin pre-EN (SSS), 6145mJ/g . El calor asociado a la formación de las ZGPI en función del tiempo de pre-EN, $QI(t_{\text{EN}})$, se evaluó como:

$$QI(t_{\text{EN}}) = 6145\text{mJ/g} - Q_A(t_{\text{EN}}) \quad (1)$$

Donde $Q_A(t_{\text{EN}})$ es el calor correspondiente al pico A, positivo o negativo dependiendo del tiempo de pre-EN (Figura 2). Puede observarse que de esta manera se obtiene $QI = 0$ para el material sin pre-EN, y QI creciente con t_{EN} por la mayor fracción de ZGPI inducida.

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos, junto con la evolución de la microdureza Vickers con el EN [23]. Se encuentra que QI se mantiene nulo para $t_{\text{EN}} \leq 30$ min, a partir de lo cual crece alcanzando un máximo para t_{EN} del orden de 105min. Resulta excelente la concordancia entre la evolución de QI y de Hv, lo que indica que el calor evaluado según la ec. (1) constituye una medida efectiva de la cinética de formación de las ZGPI durante el EN. Por otra parte, esto refuerza la descripción de los procesos de conglomeración realizada, esta es la superposición de la formación de las ZGPII y la disolución de las ZGPI, así como también que la formación de ZGPII es independiente del pre-EN.

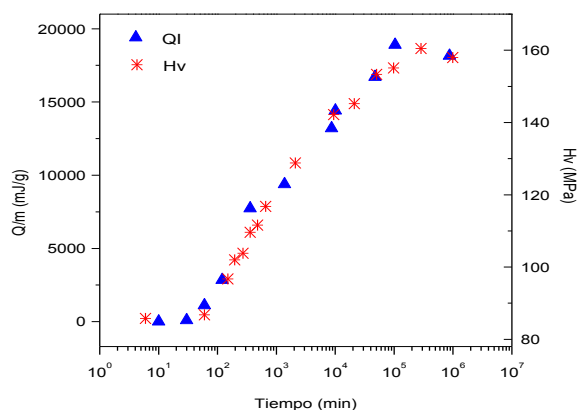


Figura 4. Evolución de QI y Microdureza con el t_{EN} .

IV. CONCLUSIONES

Se realizó un análisis de los procesos de conglomeración, o formación de ZGP, que suceden en una aleación Al-Zn-Mg-Cu mediante DSC y determinaciones de microdureza Vickers. Las ZGPI formadas durante EN se disuelven durante calentamiento continuo entre 50 y 155°C, y esto ocurre en forma concurrente con la formación de ZGPII. La formación de ZGPII y las transformaciones de fase que ocurren a temperaturas mayores no se ven afectadas por el EN previo. La evaluación del calor involucrado en los picos de formación/disolución de las ZGP permite determinar la cinética de formación de las ZGPI, mostrando excelente acuerdo con la evolución de microdureza Vickers.

V. AGRADECIMIENTOS

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

VI. REFERENCIAS

- 1 - M. Tiryakioglu, J. Staley, Handbook of Aluminum Vol 1, G. Totten, D. MacKenzie (ed.), Taylor y Francis (ed.), (2003).
- 2 - Y. Murakami, Materials Science and Technology Vol 8, K. Matucha, VCH Publishers Inc. (ed.), (1995).
- 3 - L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein, D. W. Levinson, "Structural Changes During the Aging in An Al-Mg-Zn Alloy" Trans AIME 206 (1956), 1378-1385.
- 4 - H. Löffler, I. Kovacs, J. Lendvai, "Decomposition processes in Al-Zn-Mg alloys", J. Mater. Sci. 18 (1983), 2215-2240.
- 5 - L.K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, x.Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, L. R. Wallenberg, "GP-zones in Al-Zn-Mg alloys and their role in artificial aging", Acta Mater. 49 (2001) 3443-3451.
- 6 - T. Ungar, J. Lendvai, I. Kovacs, G. Groma, E. Kovacs-Csetenyi, "The decomposition of the solid solution state in the temperature range 20 to 200° C in an Al-Zn-Mg alloy" Mater. Sci. 14 (1979), 671-679.
- 7 - M. Dumont, W. Lefebvre, B. Doisneau-Cottignies, 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. 53 (2005), 2881-2892.

- 8 - E. Salamci, "Calorimetric and transmission electron microscopy studies of spray deposited Al-Zn-Mg-Cu alloys", Mater. Sci. Tech. 20 (2004), 859-863.
- 9 - J. Gjønnes, C.J. Simensen, "An electron microscope investigation of the microstructure in an aluminium-zinc-magnesium alloy", Acta Metall., 18 (1970), p. 881-890
- 10 - J. Buhaa, R.N. Lumleyb, A.G. Croskya, "Secondary ageing in an aluminium alloy 7050", Materials Science and Engineering A 492 (2008) 1-10
- 11 - X. J. Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo, J. Tafto, "Differential scanning calorimetry and electron diffraction investigation on low-temperature aging in Al-Zn-Mg alloys", Metall and Mater. Trans. A 31A (2000), 339-348.
- 12 - A. Deschamps, Y. Brechet, "Influence of Predeformation and ageing of an Al-Zn-Mg Alloy-ii. Modeling of precipitation kinetics and yield stress", Acta Mater. 47 (1999), 293-305.
- 13 - A. Deschamps, F. Bley, F. Livet, D. Fabregue, L. David, "In-situ small-angle X-ray scattering study of dynamic precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy", Philos. Mag. 83 (2003), 677-692.
- 14 - K. Ghosh, N. Gao, "Determination of kinetic parameters from calorimetric study of solid state reactions in 7150 Al-Zn-Mg alloy", Trans nonferrous met. Soc. China 21 (2011), 1199-1209.
- 15 - K. Stiller, P.J. Warren, V. Hansen, J. Angenete, 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 270 (1999), 55-63.
- 16 - G. Sha, A. Cerezo, "Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050)", Acta Mater 52 (2004), 4503-4516.
- 17 - Xuesong Xu, Jingxu Zheng, Zhi Li, Ruichun Luo, Bin Chen, "Precipitation in an Al-Zn-Mg-Cu alloy during isothermal aging: atomic-scale HAADF-STEM investigation", Mater. Sci. Eng. A 691 (2017), 60-70.
- 18 - Y. Lin, J. Zhang, M. Chen, "Evolution of precipitates during two-stage stress-ageing of an Al-Zn-Mg-Cu alloy", J. Alloys Compd 684 (2016), 177-187.
- 19 - P. Lang, T. Wojcik, E. Povoden-Karadeniz, A. Falahati, E. Kozeschnik, "Thermo-kinetic prediction of metastable and stable phase precipitation in Al-Zn-Mg series aluminium alloys during non-isothermal DSC analysis", Journal of Alloys and Compounds 609 (2014), 129-136.
- 20 - A. Deschamps, Y. Bréchet, "Influence of quench and heating rates on the ageing response of an Al-Zn-Mg-(Zr) alloy", Mater. Sci. Eng. A 251 (1998), 200-207.
- 21 - L. F. Mondolfo, "Structure of the aluminium: magnesium: zinc alloys", Metallurgical reviews 153 (1971), 95-124.
- 22 - D. J. Lloyd, M. C. Chaturvedi, "A calorimetric study of aluminium alloy AA-7075", J. Mater. Sci. 17 (1982), 1819-1825.
- 23 - S. Jodra, "Propiedades mecánicas de una aleación Al-Zn-Mg-Cu con envejecimiento natural", Memorias JIM (2015), 40-43.