

ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE LA CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN NO-ISOTÉRMICA EN LA ALEACIÓN DE Al 12,6 % EN PESO DE Mg

*M. Betancourt**, *N. Luigi*

*Instituto Universitario de Tecnología Cumaná, Grupo de Física de Metales UDO
Grupo de Física de Metales, Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre

RESUMEN

Se ha utilizado la técnica DSC para estudiar la cinética de precipitación no-isotérmica en la aleación Al 12,6 % en peso de Mg, usando razones de calentamiento, \emptyset , entre 10 °C/min y 150 °C/min. Las muestras homogeneizadas y templadas se dividieron en dos grupos, uno de ellos sometido a un recocido intermedio por 24 horas a 100 °C y luego templadas en agua y hielo. Las medidas del flujo de calor muestran una serie de picos y depresiones asociadas con la formación y disolución de las zonas GP y de fases ricas en Mg con estequiometrías diferentes; resaltando dos eventos endotérmicos principales a partir de 440 °C asociados con la precipitación y disolución de la fase β . Estos se desplazan a temperaturas más altas a medida que \emptyset crece. Los valores de la energía de activación aparente son calculados usando el método iso-conversional y concuerdan con los reportados en la literatura para la disolución de las zonas GP y la fase β .

CALORIMETRIC STUDY OF THE NON-ISOTHERMAL PRECIPITATION KINETIC OF AN Al 12.6% Mg ALLOY

ABSTRACT

Differential scanning calorimetry has been used to study the non-isothermal precipitation kinetic of an Al 12.6% weight Mg alloy, using heating rates, \emptyset , between 10 °C/min and 150 °C/min. Two groups of homogenised and quenched samples were considered, one of them artificially heated by 24 hours at 100 °C. For both groups of samples the heat flow measured show a series of maxima

and depressions associated with the formation and dissolution of Guinier-Preston zones and with different Mg-rich phases. Two main endothermic events are observed from 440 °C which move to higher temperatures as θ grows and that we associated with the precipitation and dissolution of the equilibrium β phase. The apparent activation energy (EAA) was calculated using the iso-conversional method, being those results in agreement with the reported in the literature for the dissolution of zones GP and β phase.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la cinética de transformación en una aleación es un tópico de interés pedagógico e industrial. Las aleaciones de Al-Mg, magnifica sus propiedades cuando diferentes tratamientos térmicos son aplicados realizando así las diferentes aplicaciones domésticas e industriales del mismo. El cambio estructural en aleaciones binarias inducidos por tratamientos térmicos permite controlar las propiedades físicas y metalúrgicas de las aleaciones. Boucheur et al (1996) and Starink and Zahra (1999), usando DSC y microscopía óptica y microscopía electrónica de transmisión confirman la secuencia de la siguiente precipitación: *solución sólida α => Zonas GP => fase β'' => fase β' => fase β* . Cada una de esas fases puede ser detectada de acuerdo a tratamientos térmicos, condiciones de envejecimiento y técnicas de medida usada. Si bien ha habido una controversia en la forma de determinar la energía de activación aparente, EAA, debido a que los esquemas fenomenológicos son modelos dependientes (Luiggi,2006), en la actualidad el uso de esquemas isoconversionales proporcionan, sin la necesidad de suponer un modelo cinético particular, una manera elegante de evaluar esta energía. Luiggi (2003) propone el método Isoconversional:

$$\text{Ln}[T^N/\theta] = E_{AA}/kT + \text{Constante} \quad (1)$$

donde N es un parámetro variable que ajusta el valor de la energía teórica al valor experimental. La ecuación de Kissinger se obtiene si $N=2$ y T es la temperatura de los máximos de la curva. En el presente trabajo usamos medidas de calorimetría para estudiar la cinética de transformación no isotérmica y determinar la energía de activación aparente de las fases que precipitan.

Palabras Clave: Cinética, calorimetría, aleación, aluminio.

DETALLES EXPERIMENTALES

La aleación binaria Al-Mg utilizada en este estudio proviene de la empresa Aluminium- Pechiney de Francia. La composición química de la aleación está basada en su mayoría en 12,6% de Mg, 10 PPM de Fe y 40 PPM de Si. Las muestras fueron homogeneizadas a 500 °C por 6 horas y templadas en agua y hielo. Un grupo de ellas se estudió inmediatamente después de este tratamiento, mientras que otro grupo se sometió a un recocido intermedio por 24 horas a 100 °C y templadas nuevamente en agua y hielo. Los experimentos de calorimetría fueron realizados en un DSC Perkin Elmer 1020 serie DSC7, en cada caso se usó línea base de aluminio puro para referir los resultados principalmente a la evolución de los elementos presentes en la aleación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De manera genérica, los resultados de flujo de calor en función de la temperatura presentan una serie de depresiones y máximos asociados a las transformaciones de fases que ocurren en la aleación. Para ambos grupos de muestras los estudios de DSC reflejan tres eventos importantes: a) Las Zonas Guinier-Preston (GP) las cuales aparecen a temperaturas por debajo de 150 °C; y (b) dos eventos endotérmicos relevantes obtenidos a temperaturas más elevadas. Otros eventos de menor magnitud que asociamos con la aparición de las fases β'' y β' también aparecen, motivo por el cual

nuestro estudio se dedica de manera separada a las regiones de temperatura donde las fluctuaciones detectadas son más importantes.

Precipitación y disolución de las zonas GP. Las curvas de DSC en la región de bajas temperaturas muestran que el flujo de calor, ΔH , el cual crece en la medida que T es incrementada, haciéndose este incremento más importante cuando \emptyset es mayor. En las muestras sin recocer, para los valores de \emptyset más altos, se insinúa un cambio exotérmico el cual no es visible en las curvas correspondientes a las muestras recocidas. Al graficar $d\Delta H/dT$ para ambos grupos, figuras 1a y 1b, aparecen fluctuaciones asociadas a la formación y disolución de las Zonas GP. En la figura 1.a, el primer lóbulo positivo está asociado con la precipitación de Mg y el segundo con la disolución de las zonas GP. En la figura 1b solo aparece el lóbulo correspondiente a la disolución de las zonas GP. El grupo recocado propicia la formación de las zonas GP pero estas se disuelven cuando las muestras son calentadas a diferentes \emptyset . La presencia de máximos, desplazados para cada valor de \emptyset , permite calcular la EAA para la disolución de zonas GP mediante el método de Kissinger (1956), figura 1c. Obteniéndose valores promedios de 0,58 eV para las muestras sin recocer y 0,9 eV para las muestras recocidas. La EAA para la disolución de las zonas GP es estimado por Gaber *et al*(1997) entre 0,49 eV y 0,52 eV.

Precipitación y disolución de la fase β . La ampliación de los termogramas entre 100°C y 400°C pone en evidencia ciertas fluctuaciones que pudiesen corresponder a las fases β'' y β' , tal y como lo reportan algunos autores (Starink et al, 1999). Sin embargo los eventos más resaltantes de se ubican por encima de estas temperaturas. En la figura 2 se grafica la variación de flujo de calor *Vs* la temperatura para ambos grupos de muestras. A partir de 440 °C se manifiestan dos eventos endotérmicos asociados con la formación y disolución de la fase β debido a lo elevado de la temperatura a la cual aparecen. Lo definido de esa fluctuación permite evaluar el área bajo la curva

y calcular la fracción transformada, Y , figuras 3 y 4. Se observa que las cinéticas de ambos grupos son más rápidas cuando el valor de \emptyset es mayor. Estas gráficas permiten para un valor fijo de Y determinar la dupla (\emptyset, T) para cada caso. Usando la ecuación (1) con valores de $N = 0$ y $N = 2$ y la relación de Kissinger se determinaron los valores de EAA para diferentes valores de Y . Estos resultados son plasmados en la tabla I. La EAA para la formación de β en las muestras sin recocer varía entre 5,05 eV y 9,21 eV mientras que para las muestras recocidas varía entre 4,54 eV y 8,11 eV. Aplicando la relación de Kissinger se obtiene 7,5 eV y 6,6 eV respectivamente.

Estos valores son muy superiores a los obtenidos por Gaber (1999) usando el modelo de Johnson-Melh-Avrami. En cuanto a la disolución de la fase β las energías obtenidas oscilan entre 4,18 y 4,61 eV para las muestras homogeneizadas y entre 3,90 y 4,6 eV para las muestras sometidas a recocidos. La estimación de la EAA por Kissinger es de 3,85 y 4,0 eV. Estos valores están en mejor concordancia con los calculados por Gaber et al (1999). El efecto del recocido, en ambos estudios, se traduce en una disminución en la EEA para la formación y la disolución de la fase β .

CONCLUSIONES

Al estudiar la cinética de precipitación no-isotérmica para la aleación binaria Al 12,6 % en peso de Mg, se identificaron tres eventos principales: Un evento exotérmico asociado con las zonas GP, el cual aparece a temperaturas menores de 120 °C, la formación de la fase β a la temperatura de 440 °C y su disolución que comienza a partir de los 490 °C. Otros eventos como la precipitación de las fases β'' y β' también son detectados pero por ser de menor magnitud no son analizados.

A través del método iso-conversional se determinaron las EAA para la disolución de las zonas GP y para la formación y disolución de las fase β . Nuestros resultados calculados con el método

isoconversional coinciden con los de Gaber *et al* (1999) en cuanto a la disolución de las zonas GP y la disolución de la fase β , no así con la formación de dicha fase.

REFERENCIAS

Bouchear M, Hamana D, Laoui T. (1996), GP Zones and Precipitate Morphology in aged Al Mg Alloys. *Phil. Mag. A.*; 37(6), 1733-1740.

Gaber, N. Afify, A. Gadalla y A. Mossad. (1999) Decomposition and precipitation mechanisms in supersaturated Al-Mg alloys. V. 31 p. 613.

Kissinger, H.E.(1957) Reaction kinetics in differential thermal analysis. *J Res Nat Bur Stand*, 29 ,1702-1706

Luiggi N. (2003) Comments on the Analysis of Experimental Data in Nonisothermal Kinetics. *Metall. Mat. Trans. A*.11, 2679-2682.

Luiggi N, (2006) Characterization of a Commercial AA3003 Alloy by Electrical Resistivity Validity of the reaction theory. *Acta Científica Venezolana*. 57 No 4.

Starink MJ, Zahra AM.(1999) The kinetics of isothermal Precipitation in Al-Mg Alloys, *J. Mat. Sci*; 34, 1117-1127.

Figura 1. Zonas GP. (1a)En muestras homogeneizadas (1b)En muestras recocidas. □ 10 °C/min, ● 20 °C/min, ▲ 50 °C/min, ▼ 100 °C/min y Δ 150 °C/min. (1c) Gráfica de $\ln(T_p^2/\square)$ en función de $1/T(K)$; O Sin recocer, ■ Recocidas.

Figura 2. Curvas DSC de la aleación Al 12,6 % en peso de Mg. 2a)Sin recocer; y 2b)Recocidas.

Figura 3. Fracción Transformada en función de T obtenidas a partir de las anisotermas DSC en la muestra sin recocer. (3a) Formación de fase β , (3b) Disolución de fase β . Notación de fig.1.

Figura 4. Fracción Transformada en función de T obtenidas a partir de las anisotermas DSC en la muestra recocida. (4a)Formación de fase β , (4b)Disolución de fase β . Notación de fig.1.

Tabla I. EAA calculada en muestras de Al 12,6 % en peso de Mg. La fila K corresponde a los valores calculados con la ecuación de Kissinger.

MSc. Mirna Rosa Betancourt Rodríguez

Magíster Scientiarum en Física. Profesor Asociado del Instituto Universitario de Tecnología Cumaná. Doctorado en Ciencias de la Ingeniería (por culminar). Grupo de Física de Metales del Dpto de Física, Universidad de Oriente. E-mail: betamirna@gmail.com ; betamir1@hotmail.com

Dr. Ney José Luiggi Agreda

Doctor en Metalurgia Física. Profesor Titular del Dpto. de Física, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente. Coordinador Grupo de Física de Metales. E-mail: nluiggi@sucre.udo.edu.ve

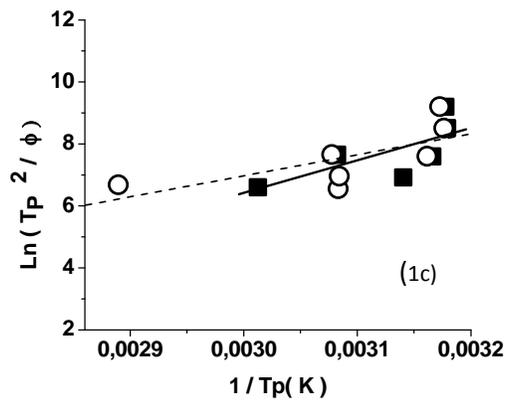
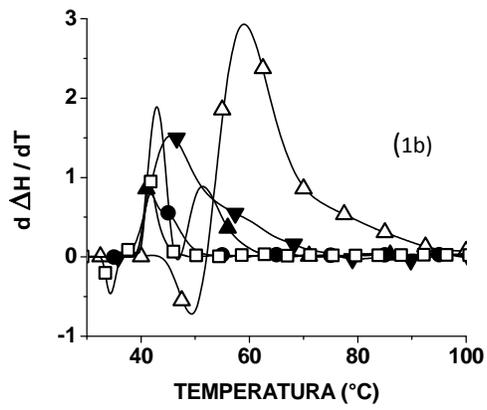
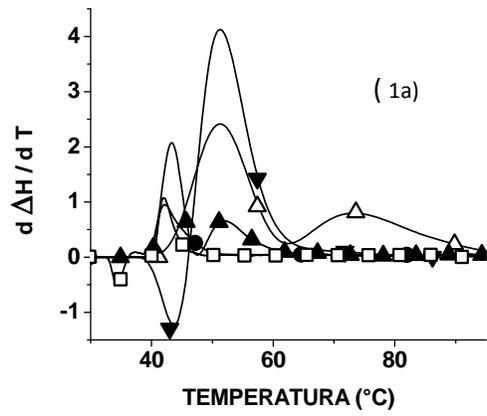


FIGURA 1

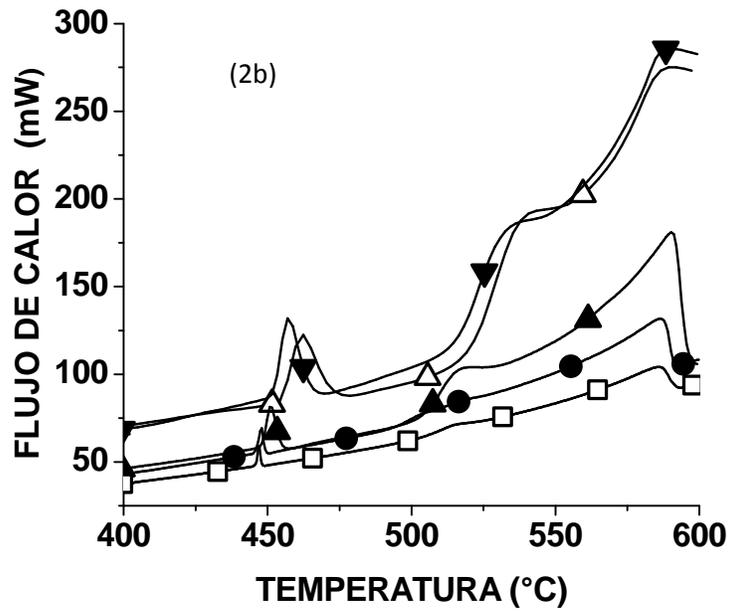
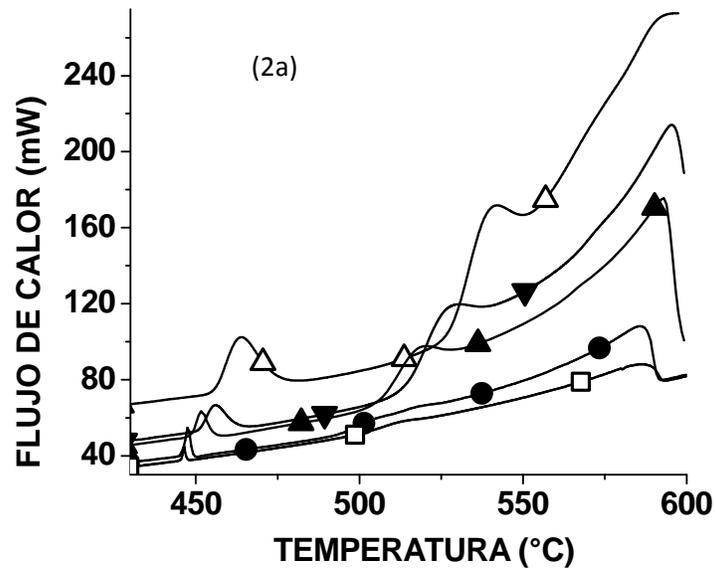


FIGURA 2

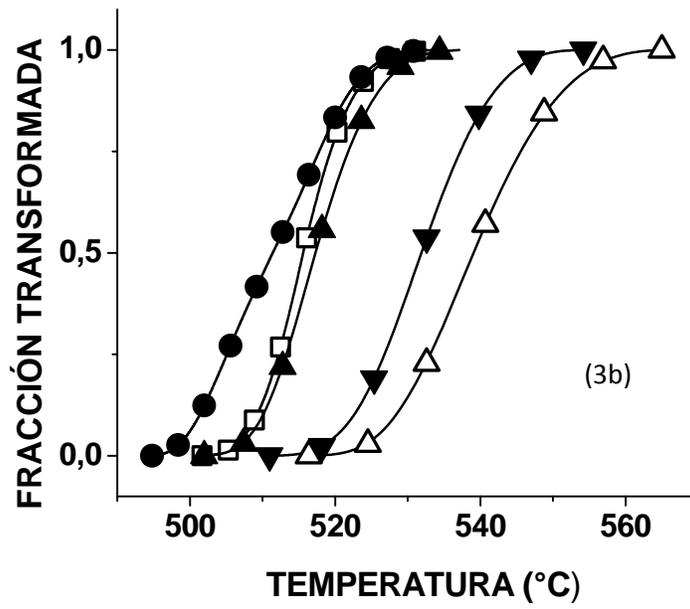
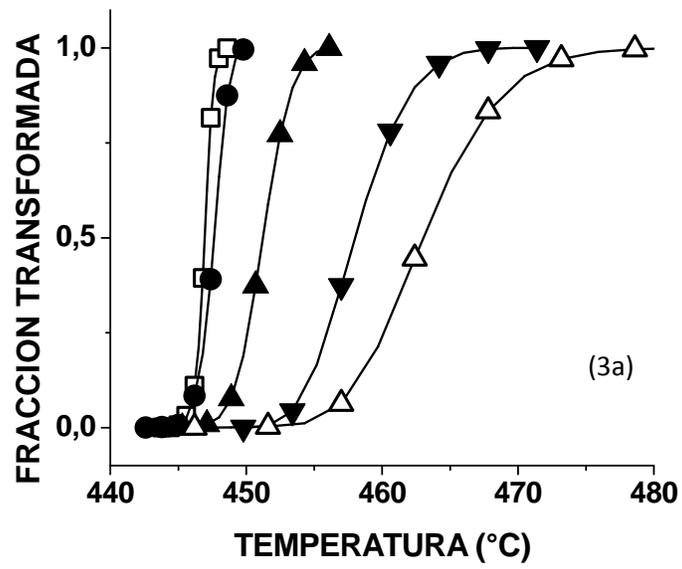


FIGURA 3

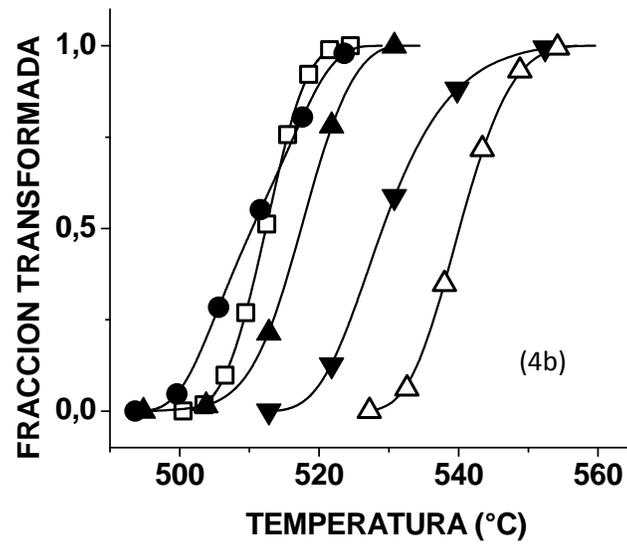
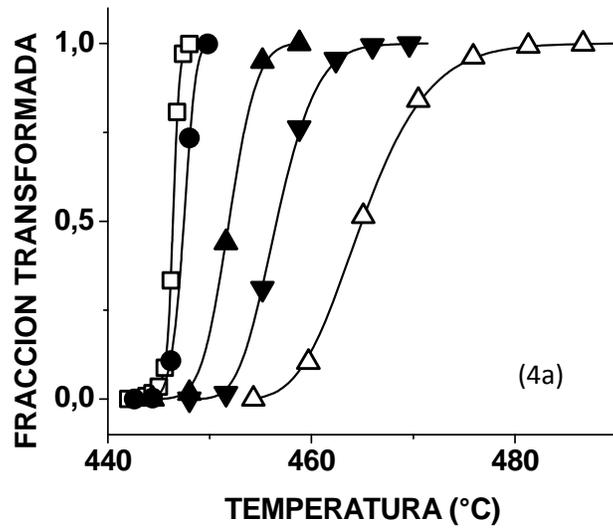


FIGURA 4

Tabla I

Y	EAA (eV) en muestra sin recocer				EAA (eV) en muestra recocida 24 h			
	FORMACIÓN β		DISOLUCION β		FORMACIÓN β		DISOLUCIÓN β	
	N=0	N=2	N=0	N=2	N=0	N=2	N=0	N=2
0,1	9,21	9,08	4,58	4,45	8,11	7,99	4,04	3,90
0,2	8,39	8,26	4,50	4,37	7,54	7,42	4,12	3,98
0,3	7,83	7,70	4,48	4,34	7,06	6,93	4,21	4,07
0,4	7,37	7,25	4,61	4,47	6,67	6,54	4,34	4,20
0,5	6,94	6,82	4,56	4,42	6,32	6,19	4,45	4,31
0,6	6,56	6,43	4,59	4,45	5,95	5,82	4,54	4,40
0,7	6,16	6,03	4,55	4,41	5,59	5,46	4,60	4,46
0,8	5,72	5,60	4,48	4,34	5,18	5,05	4,57	4,43
0,9	5,18	5,05	4,32	4,18	4,66	4,54	4,43	4,29
K	7,50		3,85		6,60		4,00	