

## 7075 Al Alaşımına Uygulanan Kriyojenik ve Doğal Yaşlandırma İşleminin Avrami Parametresine Etkisi

Gözde ALTUNTAŞ<sup>1</sup> , Bülent BOSTAN<sup>1</sup> 

<sup>1</sup>Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 06500, Yenimahalle/ANKARA

### Graphical/Tabular Abstract

#### Article Info:

Research article  
Received: 23.09.2022  
Revision: 20.10.2022  
Accepted: 13.11.2022

#### Highlights

- Thermodynamics
- Metals and Alloys
- Avrami Parameter

#### Keywords

Natural Aging,  
Al 7075,  
Cryogenic Treatment,  
Avrami Parameter

In this study, a research was conducted on precipitation kinetics by adding cryogenic treatment to aluminum alloys subjected to natural aging heat treatment.

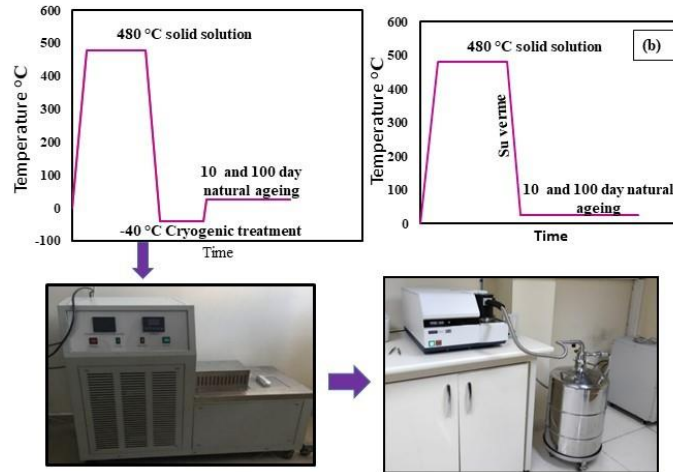


Figure A. Systematics of cryogenic and natural aging heat treatment

**Purpose:** The  $\eta'$  phase ( $MgZn_2$ ) formed at the end of the aging heat treatment in 7xxx series Al alloys is known as the main strengthening phase. The thermodynamically growth nucleation rate of this phase basically affects the strength. With this study, it is aimed to examine the effect of cryogenic treatment on the  $\eta'$  phase that occurs during natural aging.

**Theory and Methods:** In addition to the samples subjected to natural aging at certain periods, other samples were also subjected to cryogenic treatment at  $-40$  °C and natural aging, and the differences were examined by DSC analysis. Growth and nucleation rates were calculated by the well-known Johnson-Mehl-Avrami and Ozawa equations.

**Results:** The results showed that only naturally aged samples had less avrami parameter than cryogenic+natural aged samples.

**Conclusion:** Higher avrami parameter with cryogenic + natural aging heat treatment affects the strength positively. Because the Avrami parameter is greater than 1, it shows that it grows with two-dimensional growth and volumetric nucleation. If the Avrami parameter is 1, it shows that  $\eta'$  phase grows in one dimension and there is superficial nucleation. The two-dimensional growth and volumetric nucleation of the  $\eta'$  phase indicates that the strength will increase as it will lock the dislocations.



## The Effect of Cryogenic and Natural Aging Process on the Avrami Parameter of 7075 Al Alloy

Gözde ALTUNTAŞ<sup>1\*</sup> Bülent BOSTAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gazi University, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 06500, Yenimahalle/ANKARA

### Makale Bilgisi

*Araştırma makalesi*  
*Başvuru: 23.09.2022*  
*Düzeltilme: 20.10.2022*  
*Kabul: 13.11.2022*

### Keywords

*Natural Aging,*  
*Al 7075,*  
*Cryogenic Treatment,*  
*Avrami Parameter*

### Anahtar Kelimeler

*Doğal Yaşlandırma*  
*Al 7075*  
*Kriyojenik İşlem*  
*Avrami Parametresi*

### Abstract

In this study, aging heat treatment was applied to 7075 Al alloy at room temperature for 10 days and 100 days. Some samples were cryogenically treated at -40 °C for 2 hours after solution heat treatment and then naturally aged for the specified times. Each sample was analyzed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) after natural aging. As a result of the analysis, the transformation curves of the metastable  $\eta'$  phase (MgZn<sub>2</sub>), known as the main strength phase, were found. Avrami parameters (n) were calculated with Johnson-Mehl-Avrami (JMA) and Ozawa equations. With the avrami parameter to be obtained as a result of the calculations, it was investigated how many dimensions of growth and nucleation in the phase in which the transformation took place. The results showed that the sample, which was naturally aged for 10 days after cryogenic treatment, grew in two dimensions and had volumetric nucleation.

### Temsili Durum Transferi Yaklaşımı ile Akaryakıt İstasyonu ve Tüketicileri Üzerine Uygulama Geliştirme

### Öz

Bu çalışmada 7075 Al alaşımına oda sıcaklığında 10 gün ve 100 gün süreli yaşlandırma ısıl işlemi uygulanmıştır. Bir kısım numune çözeltiye alma ısıl işleminden sonra -40 °C de 2 saat kriyojenik işlem sonrası belirtilen sürelerde yaşlandırılmıştır. Her numune doğal yaşlanma işleminden sonra Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir. Analizler sonucu ana mukavemetlenme fazı olarak bilinen yarı kararlı  $\eta'$  fazının (MgZn<sub>2</sub>) dönüşüm eğrileri bulunmuştur. Johnson-Mehl-Avrami (JMA) ve Ozawa eşitliği ile avrami parametreleri (n) hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda elde edilecek olan avrami parametresi ile dönüşümün gerçekleştiği fazın kaç boyutta büyüme ve çekirdeklenme gösterdiği araştırılmıştır. Sonuçlar kriyojenik işlem sonrası 10 gün doğal yaşlandırma yapılan numunenin iki boyutta büyüdüğünü ve hacimsel çekirdeklendiğini göstermiştir. Sadece doğal yaşlanan numunelerin ve kriyojenik işlem sonrası 100 gün doğal yaşlanma yapılan numunenin ise tek boyutta büyüdüğü ve yüzeysel çekirdeklendiği belirlenmiştir.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

7075 alüminyum alaşımları, yüksek mekanik ve düşük yoğunluğa sahip olmalarından dolayı otomotiv, uzay ve havacılık endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Yaşlandırma ısıl işlemi uygulanabilen 7xxx serisi alaşımları bu şekilde yüksek mukavemet sağlamış olur [2-5]. Bu alaşımlar Ana element olarak Al, Zn, Mg ve Cu içerir. Al-Mg alaşım sistemine çinko ilavesi, alüminyumun magnezyumdaki katı çözünürlüğünü azaltır, yaşlanma üzerine oluşan çökelti fazının miktarını artırır ve böylece mukavemette bir artışa neden olur [6]. Al-Zn-Mg-Cu alaşımları için, yaşlanmayla sertleştirme esas olarak aşağıdaki yaşlanma yoluna dayanmaktadır:

Aşırı doymuş katı çözelti – Guinier-Preston (GP) bölgeleri I-GP II –  $\eta'$  (MgZn<sub>2</sub>) –  $\eta$  (MgZn<sub>2</sub>)

GP bölgeleri çözünen açısından zengin uyumlu kümelerdir.  $\eta'$  yarı uyumlu hegzagonal bir yarı kararlı fazdır.  $\eta$  ise kararlı ve uyumsuz hegzagonal fazdır [7-10]. Genel olarak, alüminyum alaşımlarındaki çökelme ve çözünme reaksiyonlarının kinetiği, izotermal ve izotermal olmayan koşullar altında kinetiği incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca bu analiz tekniği ile endotermik ve egzotermik reaksiyonlar bulunmuştur. Oluşan fazların çözünme ve çökelme sıcaklıkları belirlenmiştir [11-13]. Al-Zn-Mg-Cu alaşımlarında sertleşme ve mukavemet artışı GP bölgelerinin çökmesine ve genellikle GP bölgelerinden çekirdeklenen  $\eta'$  yarı kararlı faza atfedilir [14,15].

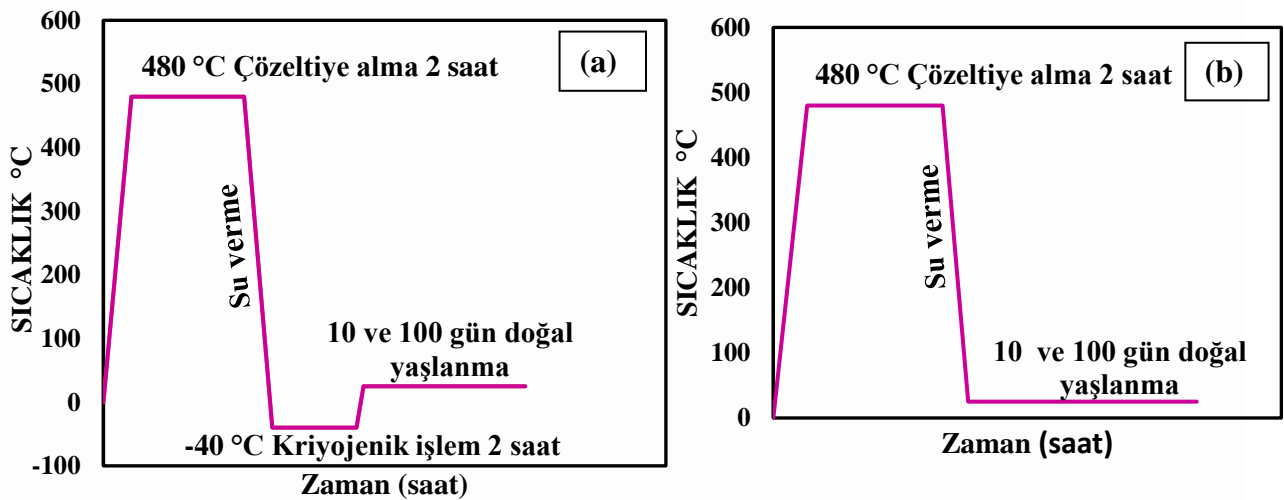
Termal analiz yöntemleri izotermal ve izotermal olmayan yöntemler diye iki gruba ayrılır. Kristalizasyon kinetiği büyüme ve çekirdeklenme mekanizmalarını içerir. Bu çalışmada 7075 Al alaşımına uygulanan kriyojenik ve doğal yaşlanma işleminin DSC analizi ile çökelti kinetiği incelenmiştir. İzotermal ve izotermal olmayan yöntemlerle mukavemetlenme fazı olarak geçen  $\eta'$  fazının avrami parametresi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucu avrami parametresiyle  $\eta'$  fazının kaç boyutta büyüdüğü ve nasıl çekirdeklendiği bulunmuştur.

## 2. MATERYAL VE METOTLAR (MATERIALS AND METHODS)

Deneyisel çalışmada 7075 alüminyum levha malzeme kullanılmıştır. Malzemenin kimyasal bileşimi % ağırlık olarak Tablo 1 de verilmiştir.

Elementler (%)								
Zn	Mg	Cu	Fe	Mn	Si	Cr	Ti	Al
5.9	2.7	1.8	0.4	0.3	0.35	0.25	0.2	Kalan

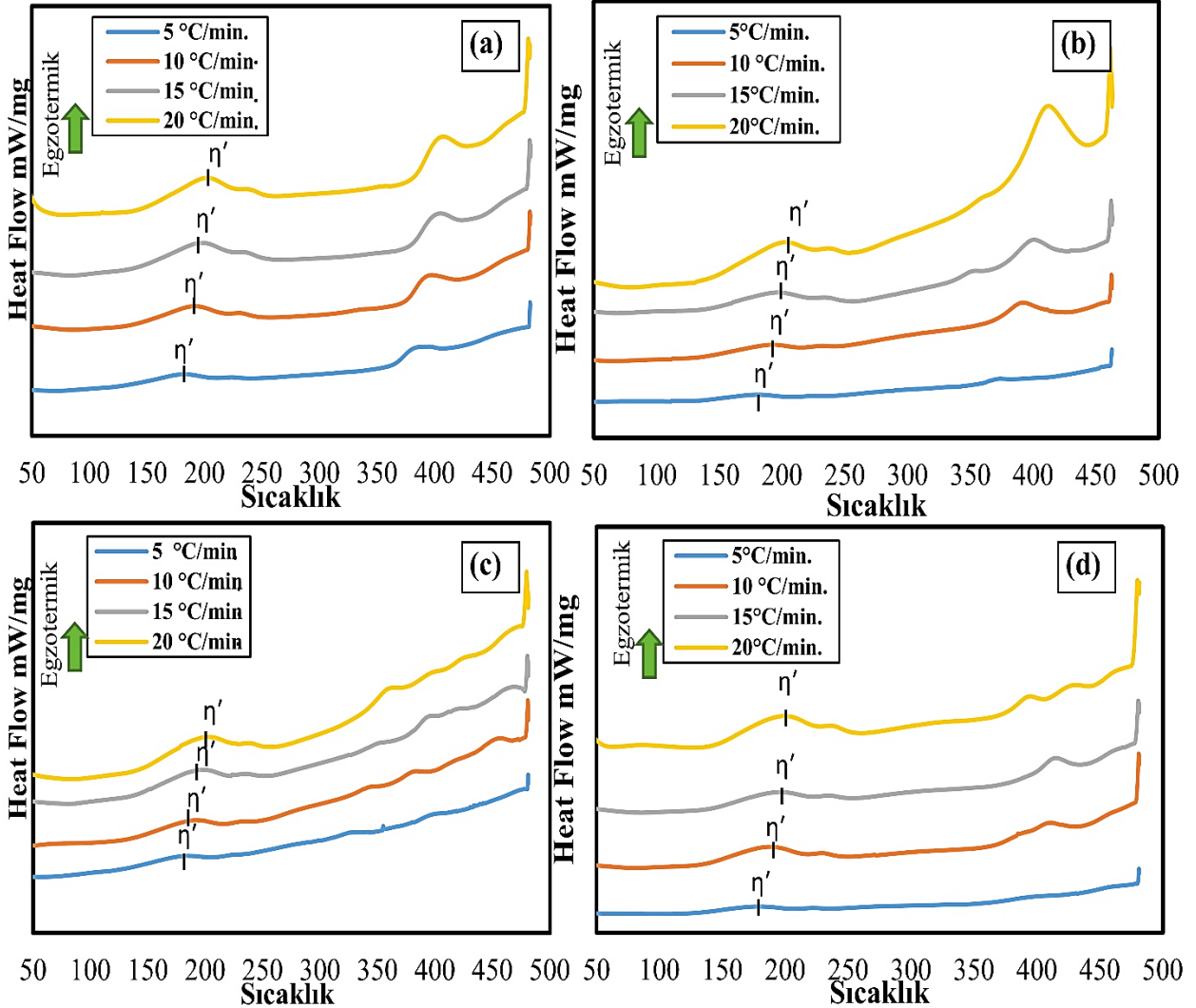
İlk olarak Al 7075 alaşımına kamara tip yatay yüksek sıcaklık fırınında Şekil 1 (a ve b) de gösterildiği gibi 480 °C 2 saat çözeltiye alma işlemi uygulanmıştır. Çözeltiye alma işleminden sonra -40 °C ye soğutulurak 2 saat kriyojenik işlem yapıp ardından oda sıcaklığında 10 gün ve 100 gün doğal yaşlanmaya bırakılmıştır. Bu numuneler CNA10 ve CNA100 olarak adlandırılmıştır. Diğer numuneler ise 480 °C 2 saat çözeltiye alma işleminden sonra oda sıcaklığında su verilip 10 ve 100 gün doğal yaşlanma işlemine tabi tutulmuştur. Bu numuneler SNA10 ve SNA100 olarak adlandırılmıştır. DSC deneylerini gerçekleştirmek için HİTACHI DSC 7020 termal analiz cihazı kullanılmıştır. Testler, 5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk, 20 °C/dk ısıtma hızı ile argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Alüminyum panlar içine alınmış 10 mg kütleli numuneler ile test edilmiştir.



**Şekil 1.** Numunelere uygulanan kriyojenik ve doğal yaşlanma işleminin çevrimi. (a)  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  kriyojenik işlem uygulandıktan sonra 10 ve 100 gün doğal yaşlanan (b) 10 ve 100 gün doğal yaşlanan

### 3. SONUÇLAR VE TARIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Kriyojenik işlem ve doğal yaşlandırma ile oluşan fazların gelişimleri DSC analizi ile incelenmiştir. Şekil'2 de numunelerin DSC grafikleri görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça grafiğin sağa doğru ilerlediği görülmektedir. Bu durumun nedeni çekirdeklenme oranından kaynaklandığı bilinmektedir. Isıtma hızı yavaş olduğunda enerjiyi depolama süresi artacağından numunedeki çekirdeklenme oranı da artacaktır. Yüksek sıcaklıklarda yeni faz oluşumları, ekzotermik olarak sayılırken, kristal yapının bozulması ya da farklı bir faza geçerken çözünme olması endotermik reaksiyonlara örnek verilebilir [16-18]. Farklı ısıtma hızları ile elde edilen eğimler ile ana mukavemetlenme fazı olarak bilinen  $\eta'$  fazının ( $\text{MgZn}_2$ ) avrami parametresi hesaplanmıştır. Tablo'2 de JMA ve Ozawa denklemi ile hesaplanan avrami parametreleri (n) görülmektedir. Tablo'3 de ise n değerine bağlı kristalleşme mekanizmasıyla, büyüme mekanizması ve çekirdeklenme türü belirtilmiştir.

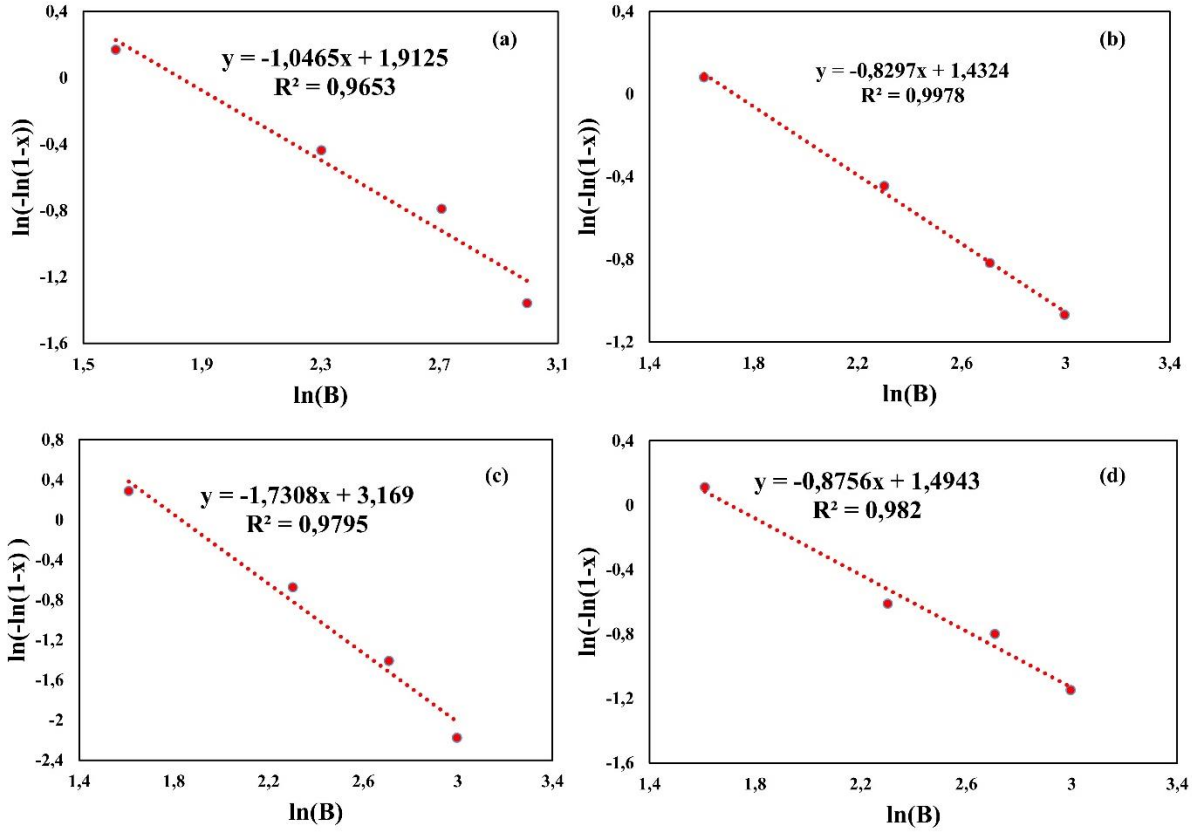


**Şekil 2.** Farklı ısıtma hızlarında analiz edilen numunelerin DSC grafikleri a) SNA10 b)SNA100 c) CNA10 d) CNA100 numunesinin

Avrami parametresi (n) eşitlik 1 de ki Ozawa denklemine [19] göre hesaplanabilir. Ozawa denklemi izotermal olmayan bir yöntemdir. Yani numune ve referans malzemeye farklı ısıtma hızlarında analizler yapılır, ısı değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak grafik çizilir.

$$n = - \frac{d[\ln(-\ln(1-x))]}{d\ln(\beta)} \quad (1)$$

Burada;  $\beta$  ısıtma hızı, x dönüşüm oranıdır. Şekil 3 de Ozawa Eşitliğindeki  $\ln(-\ln(1-x))$  karşılık  $\ln\beta$  grafiğinin eğimi, yani n değerini verir.



Şekil 3. Ozawa Eşitliğindeki  $\ln(-\ln(1-x))$  karşılık  $\ln\beta$  grafiğinin eğimi. a) NA10 b)NA100 c) CNA10 d) CNA100 numunesinin

Avrami parametresi (n) aynı zamanda Johnson-Mehl-Avrami (JMA) ile de hesaplanmaktadır. İzotermal hesaplama yöntemi JMA [20] teorisine dayanmaktadır. İzotermal yöntemde numune ve referans hızlı bir ön ısıtma ile istenilen sıcaklığa çıkarılıp zamanın bir fonksiyonu olarak grafiği çizilir. Bir faz çökeltmesi sırasında dönüştürülmüş eşitliği evrimi şu şekilde verilir:

$$X=1-\exp [-(kt)^n] \quad (2.1)$$

(2.1) denkleminin logaritmasının alınması ve yeniden düzenlenmesi ile de;

$$\ln [-(1-X)] = n \ln k + n \ln t \text{ denklemi elde edilir.} \quad (2.2)$$

Reaksiyon hız sabiti k'nın sıcaklıkla olan ilişkisi genellikle Arrhenius [21] denklemi ile ifade edilir.

$$k=V \exp (-E_a /RT) \quad (2.3)$$

Burada;  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $R$  gaz sabiti (8,314 J/mol),  $T$  sıcaklık (K) dir. Denklemin logaritması,

$$\ln k = \ln V - E_a / RT \quad (2.4)$$

Burada;  $V$  frekans faktörü,  $E_a$  aktivasyon enerjisi,  $R$  gaz sabiti (8,314 J/mol),  $T$  sıcaklık (K) dir.

Yapılan hesaplamalar sonucu 10 gün doğal yaşlanan SNA10 numunesindeki  $\eta'$  fazının tek boyutlu büyüdüğü ve yüzeysel çekirdeklenme olduğu bulunmuştur. Kriyojenik işlem sonrası 10 gün doğal yaşlanan CNA10 numunesinin  $\eta'$  fazının ise 2 boyutlu büyüme ile büyüdüğü ve hacimsel çekirdeklendiği görülmüştür. 100 gün sonra hem kriyojenik ile doğal yaşlanan hem de sadece doğal yaşlanan numunelerdeki  $\eta'$  fazının tek boyutlu büyüdüğü ve yüzeysel çekirdeklenme olduğu gözlemlenmiştir. Buradan kriyojenik işlemin ilk 10 günlük süreçte etkin olduğu görülmüştür. CNA10 numunesinde hem kriyojenik sıcaklığın etkisiyle hem 2 boyutlu büyümenin olmasıyla boşlukların yapı içerisinde azaldığı düşünülmektedir. JMA ile elde edilen aktivasyon enerjisinin en yüksek CNA10 numunesinde olması boşlukların azalmasıyla difüzyonunun daha yavaş gerçekleşeceğini desteklemektedir [22].

**Tablo 1.** JMA ve Ozawa denklemi ile hesaplanan avrami parametresi

Numuneler	JMA ile n	Ozawa ile n
SNA10	1,18	1,04
SNA100	0,83	0,82
CNA10	1,88	1,73
CNA100	0,92	0,87

**Tablo 2.** Numunelerdeki  $\eta'$  fazının n değerine bağlı büyüme ve çekirdeklenme mekanizmaları

Kristallenme mekanizması		
n	Büyüme mekanizması	Çekirdeklenme mekanizması
4	Üç boyutlu büyüme	Hacim çekirdeklenmesi
3	İki boyutlu büyüme	Hacim çekirdeklenmesi
2	Tek boyutlu büyüme	Hacim çekirdeklenmesi
1	Tek boyutlu büyüme	Yüzeysel çekirdeklenmesi

#### 4.SONUÇLAR

Bu çalışmada 7075 Al alaşımına belirli sürelerde doğal yaşlanma ve kriyojenik+doğal yaşlanma işlemi uygulanarak izotermal ve izotermal olmayan yöntemlerle avrami parametresine etkisi incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 10 gün ve 100 gün doğal yaşlanma ile SNA10 ve SNA100 numunelerinin tek boyutta büyüdüğü yüzeysel çekirdeklendiği bulunmuştur.
- Kriyojenik işlem sonrası 10 gün doğal yaşlanan CNA10 numunesin 2 boyutta büyüdüğü ve hacimsel çekirdeklendiği hesaplanmıştır.
- CNA10 numunesinin avrami parametresi en yüksektir.
- Kriyojenik işlemin büyüme ve çekirdeklenme mekanizmasına etkisi 10 günlük doğal yaşlanma sonunda etkinliğini azalttığı görülmüştür.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Programı tarafından desteklenmiştir (Proje No FYL-2021-7393). Mali destekleri ve laboratuvar olanaklarının sağlanması için Gazi Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

- [1] Starke Jr, E. A., & Staley, J. T. (1996). Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Progress in aerospace sciences*, 32(2-3), 131-172.
- [2] Altuntaş, G., Altuntaş, O., & Bostan, B. (2021). Characterization of Al-7075/T651 Alloy by RRA Heat Treatment and Different Pre-deformation Effects. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 74(12), 3025-3033.
- [3] Altuntaş, G., & Bostan, B. (2022). Metallurgical characterization of natural aging effects on pre-deformed Al 7075/T651 alloy during retrogression and re-aging heat treatment. *Kovove Materialy*, 60(4).
- [4] Ringer, S. P., & Hono, K. (2000). Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys: atom probe field-ion microscopy and transmission electron microscopy studies. *Materials characterization*, 44(1-2), 101-131.
- [5] Altuntaş, G., & Bostan, B. Al–Zn–Mg–Cu Alaşımının Kristalografisine RRA Isıl İşlemi Etkilerinin İncelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 1-1.
- [6] Celotto, S. T. E. M. (2000). TEM study of continuous precipitation in Mg–9 wt% Al–1 wt% Zn alloy. *Acta materialia*, 48(8), 1775-1787.
- [7] Singh, S. S., Loza, J. J., Merkle, A. P., & Chawla, N. (2016). Three dimensional microstructural characterization of nanoscale precipitates in AA7075-T651 by focused ion beam (FIB) tomography. *Materials Characterization*, 118, 102-111.
- [8] Maloney, S. K., Hono, K., Polmear, I. J., & Ringer, S. P. (1999). The chemistry of precipitates in an aged Al-2.1 Zn-1.7 Mg at.% alloy. *Scripta Materialia*, 41(10), 1031-1038.
- [9] Altuntaş, O. Enhancement of impact toughness properties of Al 7075 alloy via double aging heat treatment. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 194-202.
- [10] Viana, F., Pinto, A. M. P., Santos, H. M. C., & Lopes, A. B. (1999). Retrogression and re-ageing of 7075 aluminium alloy: microstructural characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 92, 54-59.
- [11] Deschamps, A., Livet, F., & Brechet, Y. (1998). Influence of predeformation on ageing in an Al–Zn–Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties. *Acta materialia*, 47(1), 281-292.
- [12] Degischer, H. P., Lacom, W., Zahra, A., & Zahra, C. Y. (1980). Decomposition processes in an Al-5% Zn-1% Mg alloy. *International Journal of Materials Research*, 71(4), 231-238.
- [13] Li, X. Z., Hansen, V., Gjønnes, J., & 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.
- [14] Maloney, S. K., Hono, K., Polmear, I. J., & Ringer, S. P. (2001). The effects of a trace addition of silver upon elevated temperature ageing of an Al–Zn–Mg alloy. *Micron*, 32(8), 741-747.
- [15] Hansen, V., Stiller, K., Gjønnes, J., & Li, X. Z. (2002). Structures and transformations during artificial aging of an industrial 7xxx-Series Al-Zn-Mg-Zr alloy. In *Materials Science Forum* (Vol. 396, pp. 815-820). Trans Tech Publications Ltd.

- [16] Buha, J., Lumley, R. N., & Crosky, A. G. (2008). Secondary ageing in an aluminium alloy 7050. *Materials Science and Engineering: A*, 492(1-2), 1-10.
- [17] Viana, F., Pinto, A. M. P., Santos, H. M. C., & Lopes, A. B. (1999). Retrogression and re-ageing of 7075 aluminium alloy: microstructural characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 92, 54-59.
- [18] Ranganatha, R., Kumar, V. A., Nandi, V. S., Bhat, R. R., & Muralidhara, B. K. (2013). Multi-stage heat treatment of aluminum alloy AA7049. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(6), 1570-1575.
- [19] Ozawa, T. (1970). Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, 2(3), 301-324.
- [20] Weinberg, M. C., Birnie III, D. P., & Shneidman, V. A. (1997). Crystallization kinetics and the JMAK equation. *Journal of non-crystalline solids*, 219, 89-99.
- [21] Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *Journal of chemical Education*, 61(6), 494.
- [22] Sunwoo, Anne. "Diffusion bonding of aluminium alloy, 8090." *Scripta Metallurgica et Materialia*; (United States) 31.4 (1994).