

## INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LA CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN EN EL ALUMINIO AA-6061 A TRAVÉS DE MEDIDAS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

JOSÉ LUIS OCHOA<sup>1,3</sup>, JAVIER OCHOA<sup>1</sup>, GEMA GONZÁLEZ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Departamento de Ingeniería,  
Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Apartado 21827, Caracas 1020A, Venezuela.

<sup>2</sup>Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Física, Apdo. 47586, Caracas 1041A, Venezuela.

<sup>3</sup>Universidad Nacional Experimental Marítima del Caribe, Apartado 1162, Catia La Mar,  
Venezuela. e-mail: jlochoa@ivic.ve

Recibido: diciembre de 2007

Recibido en forma final revisado: mayo de 2008

### RESUMEN

En este trabajo se estudia la influencia que ejerce la velocidad de calentamiento en la cinética de precipitación y en la formación y posterior transformación de las zonas de Güinier–Preston (zonas GP). Las fases metaestables  $\beta''$  y  $\beta'$  hasta la fase de equilibrio  $\beta$ , y otros precipitados presentes en el aluminio AA-6061 también son considerados. El estudio se condujo mediante la observación y el análisis de las curvas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura para recocidos no-isotérmicos; obtenidas mediante la aplicación del método de los cuatro contactos eléctricos. Los experimentos se llevaron a cabo a velocidades de calentamiento, constantes y variables, en el rango desde la temperatura ambiente hasta 600°C. Para velocidades de calentamiento bajas ( $\leq 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ), las regiones de formación y transformación de las zonas GP, las fases  $\beta''$  y  $\beta'$ , y el intermetálico  $\beta$  se aprecian con más detalles.

*Palabras clave:* Aleación AA-6061, Velocidad de Calentamiento, Precipitación, Resistividad Eléctrica, Zonas GP.

### INFLUENCE OF THE HEATING RATE IN THE PRECIPITATION KINETIC IN THE ALUMINIUM AA-6061 BY MEANS OF ELECTRICAL RESISTIVITY MEASUREMENTS

### ABSTRACT

In this work the influence of heating rate in the kinetics of precipitation and in the formation and later transformation of the Güinier-Preston zones (GP zones) is studied. In addition, the study includes the transformation of the metastable phases  $\beta''$  and  $\beta'$ , until the equilibrium phase  $\beta$  is reached, and precipitates present in the aluminium AA-6061. The study was conducted through the observation and analysis of the curves of electrical resistivity as a function of the temperature for non-isothermic annealing, obtained by application of the four electrical contacts method. The experiments were carried out at constant and variable heating rates, in the range from room temperature to 600°C. For lower heating rates ( $\leq 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ), the regions of formation and transformation of the GP zones, the phases  $\beta''$  and  $\beta'$ , and the intermetallic  $\beta$  can be clearly observed.

*Keywords:* AA-6061 Alloy, Heating Rate, Precipitation, Electrical Resistivity, GP Zones.

### INTRODUCCIÓN

La aleación Al-Mg-Si exhibe muy buenas propiedades mecánicas debido al endurecimiento por precipitación característico. La evolución microestructural durante el proceso de envejecimiento ha sido objeto de numerosas

investigaciones, estableciéndose que ocurre de acuerdo a la siguiente secuencia:  $\alpha_{\text{SSS}} \rightarrow \text{z-GP} \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$  (Westengen, 1979; Hornbogen, 2000),  $\alpha_{\text{SSS}}$  representa la solución sólida sobresaturada, z-GP las zonas de Güinier-Preston,  $\beta''$  y  $\beta'$  son las fases metaestables de Mg-Si, y  $\beta$  es la fase de equilibrio del intermetálico siliciuro de magnesio

(Mg<sub>2</sub>Si). La precipitación en esta aleación es un fenómeno en etapas, que se inicia con la formación y posterior transformación de las fases metaestables (Edwards *et al.* 1994, 1998; Jacobs, 1972). Se han observado dos subetapas cuasi-simultáneas: una de segregación de átomos de Si y Mg distribuidos en la matriz de aluminio, con un periodo de duración relativamente corto que depende de la energía térmica suministrada y del tiempo de recocido; sigue una subetapa de formación de pequeños «clusters» (racimos), con un periodo de duración mayor, en correspondencia con la formación de clusters y co-clusters de Mg-Si, preferencialmente en los defectos de red o sitios más energéticos, como bordes de grano, dislocaciones y vacancias, dando origen a las zonas GP y a las fases  $\beta''$  y  $\beta'$ ; ambas subetapas, como ha sido reportado (Matsuda *et al.* 1996; Jacobs, 1972), son coherentes y semicoherentes con la matriz, respectivamente, y son gobernadas por el volumen de difusión de los átomos de Si y Mg; tanto la segregación como la formación de clusters van acompañados de desprendimiento de calor, es decir, estas transformaciones corresponden a reacciones exotérmicas (Mittemeijer *et al.* 1988). Las subetapas de formación de clusters y co-clusters ocurren entre, aproximadamente, la temperatura ambiente y más de 100°C, con una morfología de clusters coherentes con la matriz y sin una estructura cristalina definida, como ha sido estudiado y reportado por técnicas microscópicas: TEM, HRTEM, APFIM y PEELS (Edwards *et al.* 1998; Doan *et al.* 2000). Las zonas GP-I y GP-II ( $\beta''$ ) aparecen a temperaturas entre los 160°C y los 250°C, con morfología en forma de agujas y longitudes entre los 200Å y más de 1000Å, y diámetros de unos 60Å, con estructura cristalina fcc o hexagonal (Jacobs, 1972; Dutta *et al.* 1991). Las fases  $\beta''$  y  $\beta'$ , surgen a temperaturas entre 175°C y 250°C, y entre 300°C y 350°C, respectivamente, con morfología de agujas o bastones de longitudes de más de 1000Å, y estructura cristalina que va desde la monoclinica a la ortorrómbica de cara centrada o hexagonal (Lynch *et al.* 1982; Dumolt *et al.* 1984). La transformación de esta etapa metaestable culmina en la fase estable  $\beta$ , que se forma alrededor de los 487°C, y es incoherente con la matriz, con una morfología en forma de láminas o discos y una estructura cristalina tipo fluoruro de calcio CaF<sub>2</sub>, con grupo espacial Fm3m (Thomas, 1961-1962; Dutta *et al.* 1991). Sin embargo, existen todavía muchos puntos ambiguos referentes a la complejidad de la cinética de estos procesos de segregación y formación de clusters y co-clusters, y en cuanto a la estructura y composición estequiométrica de estos precipitados y fases. También existe evidencia de que se forman otros tipos de precipitados además de los ya mencionados (Matsuda *et al.* 1992; Gupta *et al.* 1992).

El análisis de la cinética de transformación o el proceso de precipitación puede ser realizado a través de la medida, en

función del tiempo y/o la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material sujeto a investigación (por ejemplo, resistividad eléctrica, entalpía, magnetización, dureza). El proceso de precipitación, para la formación de las zonas GP y otros precipitados, es un fenómeno microestructural que ocurre en la matriz de aluminio, por lo que se requiere de técnicas de alta resolución para su observación y su respectivo análisis. La medición de la resistividad constituye un método indirecto muy sensible a estas transformaciones (Hornbogen, 2000). La resistividad, como propiedad física macroscópica, permite seguir la cinética de estas transformaciones, y de forma aproximada acercarnos, indirectamente, a los cambios microestructurales que ocurren en estas aleaciones.

Las aleaciones Al-Mg-Si (serie 6xxx) son tratables térmicamente y generalmente se someten al tratamiento de envejecimiento artificial para desarrollar resistencias mecánicas adecuadas. La respuesta al proceso de envejecimiento en estas aleaciones es muy importante, ya que de un tratamiento térmico adecuado depende su mejor relación costo/desempeño o calidad. De aquí que el control del proceso de precipitación sea crítico a la hora de producir relaciones óptimas. El control del proceso involucra el concepto de variables proceso para analizar cómo influyen en el comportamiento macroscópico de la propiedad bajo estudio e indirectamente en la evolución microestructural (Shercliff *et al.* 1990; Bratland *et al.* 1997). Debido a que la resistividad es altamente sensible a los cambios microestructurales, y por la simplicidad y economía del método; en este trabajo se estudia la influencia de la velocidad de calentamiento, constante y variable, como variable proceso, en el fenómeno de precipitación en la aleación de aluminio AA-6061, partiendo de las medidas de la resistividad en función de la temperatura en procesos no-isotérmicos. Este trabajo, en su mayor parte, se enfoca hacia el fenómeno observacional, descriptivo y analítico, obviando el análisis y estudio de los rasgos microestructurales. Esto último, propiedad eléctrica-microestructura, será tratado en un próximo y cercano trabajo a ser publicado en esta misma revista y que se encuentra en preparación.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

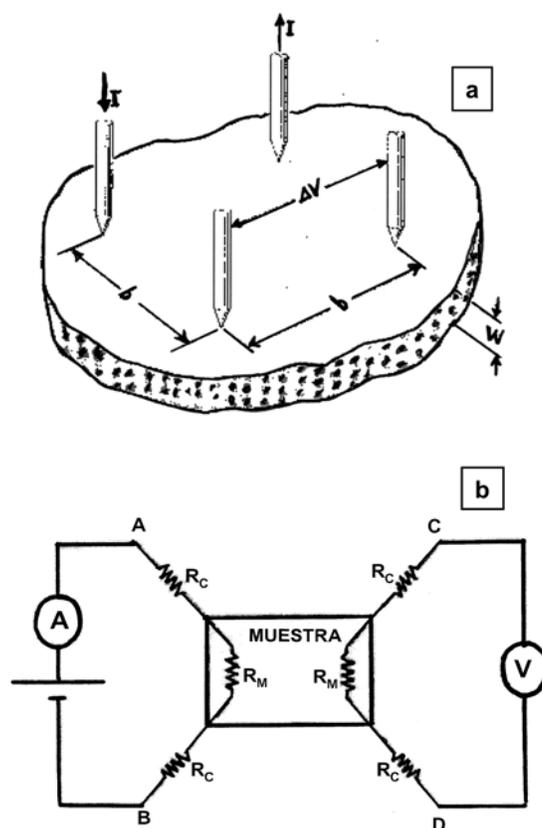
La aleación de aluminio AA-6061 fue recibida en forma de tocho, su composición química se determinó mediante la aplicación de dos técnicas independientes: la Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo; para este análisis se empleó un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), marca Perkin-Elmer, modelo Optima 3000. En la otra técnica se trabajó con el Método de Ensayo Modelo para el análisis espectrográfico del aluminio y sus aleaciones por la técnica

del punto al plano o técnica de prueba de la llama; el equipo empleado fue un espectrómetro de lectura directa (ASTM E101-67, 1987; COVENIN 793-88, 1988). La composición promedio obtenida de ambas técnicas se muestra en la tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química promedio de la aleación de aluminio AA-6061.

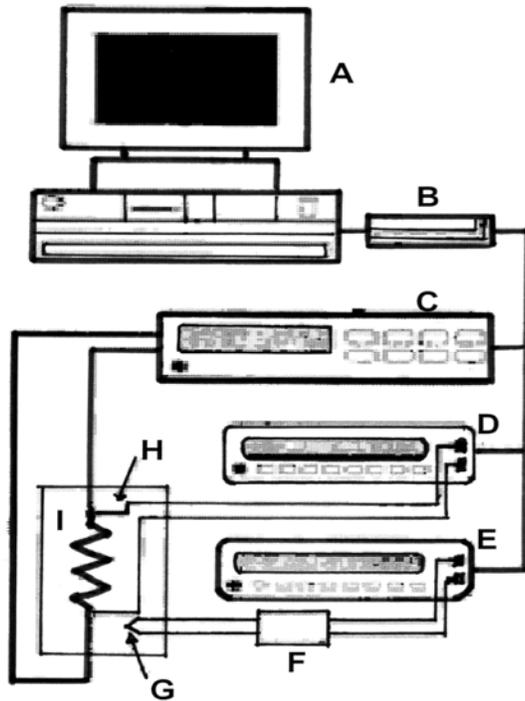
| Composición química promedio de la aleación de aluminio AA-6061 (% en peso) |                |                |                                |                |
|---|----------------|----------------|--------------------------------|----------------|
| Mg:<br>0,60600  | Si:<br>0,4227  | Fe:<br>0,2180  | Mn:<br>0,02413                 | Ti:<br>0,01081 |
| Ga:<br>0,01023  | Zn:<br>0,00866 | Na:<br>0,00683 | Ca:<br>0,00555                 | V:<br>0,00486  |
| Cu:<br>0,00375  | Pb:<br>0,00358 | B:<br>0,00144  | Ni:<br>0,00127                 | Cr:<br>0,00090 |
| Cd:<br>0,00039  | Li:<br>0,00021 | Be:<br>0,00006 | Balance de Aluminio<br>< 98,67 |                |

Para los tratamientos térmicos las muestras fueron cortadas con dimensiones de 10 mm de longitud, 5mm de ancho y espesores de 0,1 a 0,5 mm. Luego fueron sometidas a un tratamiento térmico de solución u homogeneización a 585°C durante una hora (1h), e inmediatamente fueron templadas en agua a cero grados centígrados (0°C) a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 8.600°C/seg (valor determinado por cinemática de masas en movimiento vertical, considerando el concepto de conservación de las energías cinética y potencial, y el efecto del choque térmico); el tratamiento térmico se realiza con el fin de obtener una solución sólida sobresaturada que permita y facilite, bajo los efectos térmicos, el proceso de precipitación. Las muestras fueron mantenidas a menos de cero grados centígrados (tratamiento térmico T6) hasta que se les practicó el tratamiento no isotérmico, el cual fue seguido mediante las medidas de la resistividad eléctrica a velocidades de calentamiento constantes de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60°C/min, y a velocidades de calentamiento variables, comenzando con  $V_0 \geq 2^\circ\text{C}/\text{min}$ , ambos casos en el rango desde la temperatura ambiente hasta 600°C. Las medidas de la resistividad se realizaron empleando el método de los Cuatro Contactos Eléctricos, que consiste en hacer pasar a través de un material, conductor o semiconductor de superficie plana y limpia, una corriente eléctrica entre dos puntos equidistantes, y medir entre otros dos puntos equidistantes el potencial fluctuante, el cual es directamente proporcional a la resistividad del material bajo estudio, la geometría y el espesor de la muestra son de vital importancia en la medida; este método se muestra esquemáticamente en la figura 1, y ha sido extensivamente descrito y explicado (Van der Pauw, 1958; ASTM B193-65, 1966; B539-70, B70-56, 1970).



**Figura 1.** Representación esquemática del método de los cuatro contactos eléctricos. a) diagrama muestra-contactos: dos (2) puntos (A-B) para entrada y salida de la corriente «I», y dos (2) puntos (C-D) para la medida de la diferencia de potencial fluctuante “ $\Delta V$ ”; b) plano eléctrico muestra-instrumental: fuente de alimentación y medidores.  $R_C$  y  $R_M$  representan la resistencia eléctrica de los alambres conductores o contactos, y la resistencia de la muestra, respectivamente.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica y en atmósfera de aire, en un horno cilíndrico de pequeñas dimensiones, acoplado a un controlador de temperatura a través de un termopar platino-platino 13% rhodio (tipo R) en contacto directo con la muestra. La temperatura en la muestra, la tensión de alimentación aplicada ( $V_{DC} = 4,5$  voltios), la corriente de alimentación ( $I_{DC} = 500$  mA), y la diferencia de potencial fluctuante ( $\Delta V$ ) a ser medido, fueron monitoreadas mediante un sistema electrónico de módulos de acondicionamiento y amplificación de señales analógicas de ultrabajo nivel, con exactitud de  $\pm 0,05\%$ ,  $\pm 10 \mu\text{V}$ , entrada offset vs. temperatura de  $\pm 1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Los módulos están conectados a una tarjeta interfase de digitalización de señales, con resolución de 50.000 tomas/seg, velocidad de conversión analógico-digital (A/D) de 15  $\mu\text{Seg}$ , y exactitud de 0,01%, acoplada a un ordenador (PC) para el almacenaje y representación gráfica de los datos. La figura 2 muestra el diagrama en bloques de todo el sistema empleado para la toma de las medidas de la resistividad.



**Figura 2.** Diagrama en bloques del conjunto muestra e instrumental del sistema de medidas de la resistividad: (A) Ordenador (PC); (B) Interfase digitalizadora; (C) Fuente de poder; (D) Microvoltímetro para la lectura del voltaje fluctuante en la muestra; (E) Controlador de temperatura; (F) Compensador de unión fría; (G) Termocupla; (H) Horno eléctrico; (I) Muestra-estudio.

En la determinación de la resistividad se hizo uso de la ecuación (1) de la Ley de Ohm (Abrikosov, 1988; Grimvall, 1986):

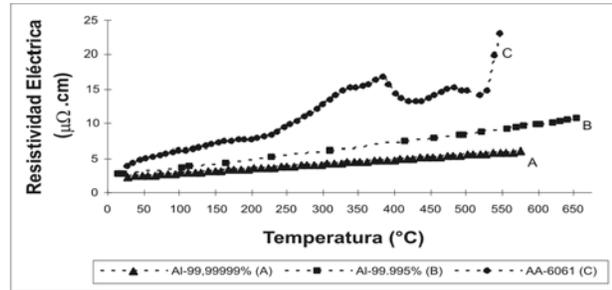
$$\rho = FG \cdot \frac{\Delta V}{I_{DC}} \quad (1)$$

FG es un factor geométrico contentivo de la geometría y masa de la probeta de ensayo. El error experimental fue menor al cinco por ciento (< 5 %).

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

### Influencia del grado de pureza del material

La figura 3 muestra una gráfica con las curvas de la resistividad variando con la temperatura, para tres tipos de aluminios; la curva (A) representa a un aluminio de alta pureza, Al-99,99999 % = 7N; la curva (B) un aluminio de pureza 99,995 % de referencia (Simmons *et al.* 1960); la curva (C) representa a la aleación AA-6061, para una velocidad de



**Figura 3.** Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura. Curva (A): aluminio de pureza 99,99999% = 7N; curva (B): aluminio de pureza 99,995 %; curva (C): aluminio AA-6061.

calentamiento constante de 1°C/min. Se observa, en las tres curvas, que la resistividad crece proporcionalmente con el recocido no-isotérmico, este aumento con la temperatura es debido al efecto de vibración de la red atómica o efecto fonónico, como es de esperarse en metales y aleaciones metálicas (Abrikosov, 1988; Grimvall, 1986). Por otro lado, se observa que las curvas (A) y (B) presentan los valores más bajos de resistividad en el intervalo de temperaturas estudiado, además muestran un comportamiento de linealidad con la temperatura, en todo el rango estudiado. Estos bajos valores de resistividad se deben a la poca presencia de impurezas en estos aluminios, que contribuyan en la formación de fases secundarias y actúen de una manera dual, como captoras de electrones libres y como centros dispersores de los electrones de conducción, elevando así la resistividad. La curva (C) presenta valores de resistividad más altos; y un comportamiento no lineal con el recocido no-isotérmico, se observan picos y mesetas muy bien definidos a intervalos discretos, en todo el rango de temperatura. En las muestras de alto grado de pureza la magnitud de la resistividad es baja, ya que la contribución a la resistividad es mayoritariamente debida a las vibraciones de la red atómica y a las vacantes creadas por el efecto térmico; aquellas que poseen una cantidad considerable de elementos aleantes en solución y fases secundarias precipitadas, como es el caso de la aleación AA-6061, poseen valores de resistividad un tanto mayor, debido a que las impurezas, las zonas GP y otras fases formadas actúan de una manera dual, por un lado como captoras de electrones disminuyendo la densidad de electrones libres, y por otro lado como centros dispersores de los electrones de conducción, lo que lleva a una disminución de la conductividad eléctrica, equivalente a un incremento en la resistividad (Abrikosov, 1988; Grimvall, 1986).

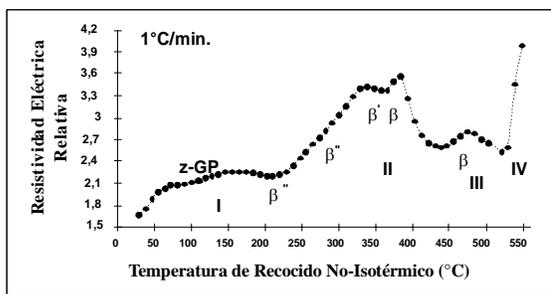
### Formación y transformación de las zonas GP y otras fases

Con el objeto de tener una mayor ampliación y así una mejor apreciación de las regiones de temperatura donde ocurren

procesos de precipitación, formaciones y transformaciones de fases, se determinó, bajo los criterios estadísticos y al patrón de grado de pureza, el cociente de la diferencia de resistividades de los aluminios AA6061 y el aluminio de mayor pureza, Al-99,99999% = 7N, dividido entre el valor de la resistividad de este aluminio de pureza superior; este cociente, o resistividad relativa, viene dado por la relación:

$$\frac{\rho_{6061} - \rho_{7N}}{\rho_{7N}}$$

Este cociente se representa en un gráfico en función de la temperatura de recocido no-isotérmico. La figura 4 muestra la gráfica con la curva de la resistividad relativa en función de la temperatura para el caso particular de la curva (C) de la figura 3, a una velocidad de calentamiento constante de



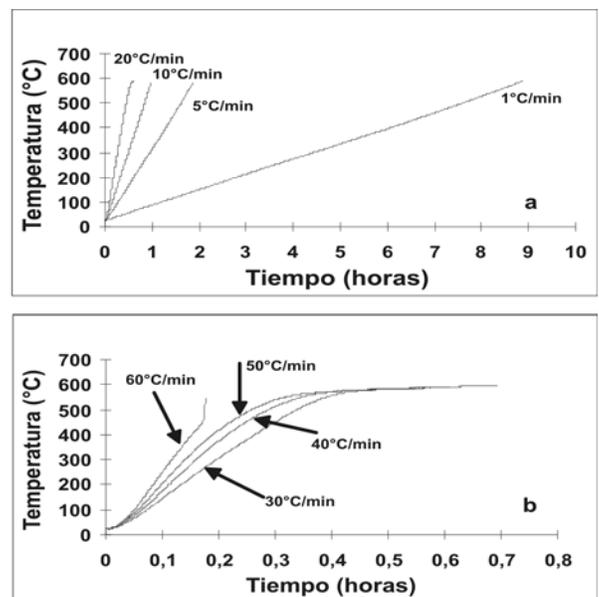
**Figura 4.** Ejemplo ilustrativo de la variación del cociente de la resistividad eléctrica relativa con la temperatura.

1°C/min. La curva presenta cuatro (4) regiones bien diferenciadas (I, II, III y IV) donde ocurren transformaciones de fase. La región I, en forma de meseta y situada entre la temperatura ambiente y aproximadamente 200°C, ha sido considerada como la de formación y posterior transformación de las zonas GP; se observan dos picos, uno alrededor de los 70°C, atribuido, por una parte, a la segregación, principalmente de Si debido a su baja solubilidad en el aluminio (Mondolfo, 1979), y de Mg desde la matriz, y, por otro lado, a la formación de clusters y co-clusters de Mg-Si, y su posterior transformación a zonas GP; el otro pico se observa alrededor de los 150°C, asociado a la transformación de las zonas GP a la fase β'' (Edwards *et al.* 1994; Doan *et al.* 2000). La región II, entre 225°C y 425°C, presenta un pico de ancho y altura considerables, asociado con la transformación de la fase β'' a β', y su posterior transformación a los primeros embriones de la fase β (Wahi *et al.* 1974; Matsuda *et al.* 1996), a esta región se la considera como la que aporta la máxima dureza mecánica en estas aleaciones. La región III, situada entre 425°C y un poco más de 500°C, corresponde a la consolidación de la fase α (Dutta *et al.* 1991). Estas temperaturas de formación y transformación de fases coinciden con otros resultados reportados a partir de la microscopía electrónica (Wahi *et al.* 1974; Matsuda *et al.* 1996), y también es consistente con estudios

microestructurales realizados por Ochoa *et al.* 2000, 2001, 2002, 2006. Finalmente, la región IV, o región de alta agitación térmica, situada a más de 525°C, asociada a la disolución de la fase α, y otras fases; con una fuerte y violenta elevación de la resistividad a causa del aumento de las vibraciones en la red, producto de la disolución y transformaciones de fases que ocurren en la aleación debido a la alta energía térmica suministrada.

### Velocidad de calentamiento constante

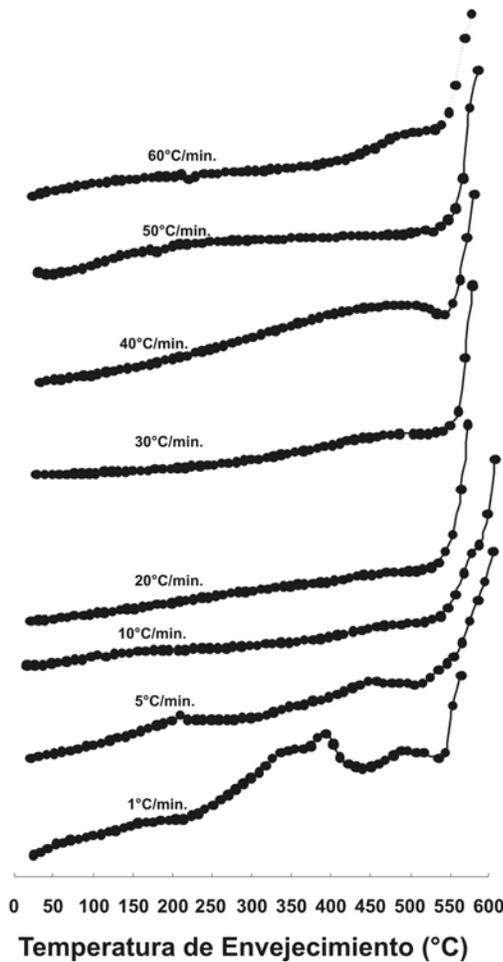
En las figuras 5 (a y b) se presentan las gráficas que muestran los perfiles de calentamiento para los tratamientos no-isotérmicos, a velocidades de calentamiento de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60°C/min.



**Figura 5.** Perfiles de calentamiento de los recocidos no-isotérmicos, a velocidades de calentamiento constantes: a) 1, 5, 10 y 20°C/min; b) 30, 40, 50 y 60°C/min.

La figura 6 muestra la gráfica con las curvas de resistividad en función de la temperatura. En las curvas se observa que la resistividad aumenta proporcionalmente y de forma cuasi lineal con la temperatura, como es esperado en metales y aleaciones metálicas, debido al aumento de las vibraciones en la red y a la generación de defectos térmicos tipo vacancias a causa del aumento de la energía térmica (Abrikosov, 1988; Grimvall, 1986). Para temperaturas por encima de 525°C se aprecia un violento y lineal crecimiento de la resistividad, esta brusca elevación de la resistividad se debe al enorme flujo térmico suministrado, lo que lleva a la disolución o fusión de una gran cantidad de precipitados, creándose fuertes y aleatorios disturbios atómicos en la microestructura, los cuales producen el errático movimiento electrónico. Por otro lado, se observan regiones de for-

mación y transformación de fases, estas formaciones se aprecian mejor en las curvas a bajas velocidades de calentamiento ( $\leq 20^\circ\text{C}$ ). Para velocidades de calentamiento mayores que  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , se observa una tendencia lineal de la resistividad con la temperatura; este comportamiento se debe a que el calentamiento es muy rápido, sin tiempo suficiente para que se observen los procesos de precipitación esperados desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente  $425^\circ\text{C}$ . Sin embargo, se observa una ligera formación, entre  $425^\circ\text{C}$  y  $525^\circ\text{C}$ , asociada a la consolidación de la fase de equilibrio  $\beta$  (Jacobs; 1972; Dutta *et al.* 1991). A medida que aumenta la velocidad de calentamiento los picos de resistividad son menos pronunciados y se desplazan hacia valores menores en el eje de las temperaturas y a menores tiempos de formación, este fenómeno es un indicador del aumento de la cinética de precipitación en el material.

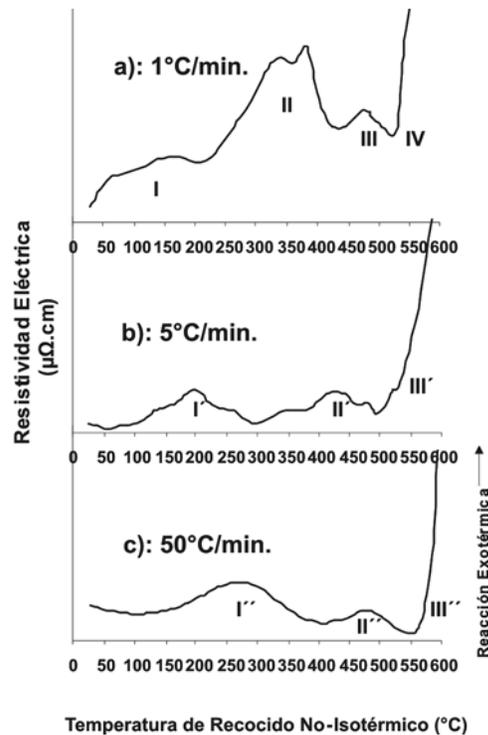


**Figura 6.** Resistividad eléctrica en función de la temperatura, para velocidades de calentamiento constantes o tiempos controlados.

Para velocidades de calentamiento mayores a los  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  no se aprecian los picos observados a tasas menores; la solución a este problema se logró mediante la aplicación de

un programa-algoritmo que filtra y ajusta los datos experimentales, el programa emplea funciones pico tipo Lorentzianas y la transformada rápida de Fourier, con una precisión dada por los estadísticos: cuadrado del coeficiente de correlación,  $r^2 = 0,9999$ , y el estadístico chi cuadrado,  $\chi^2 = 1,5 \times 10^{-12}$  (Microcal™ Origin®, Versión 6.0).

La figura 7 muestra tres (3) gráficos con las curvas de resistividad para velocidades de calentamiento de 1, 5 y  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ; se observa como la velocidad de calentamiento influye en la formación y transformación de las fases precipitadas; a bajas velocidades de calentamiento la formación de picos y mesetas es más pronunciada que para altas velocidades. Por otro lado se observa la presencia de regiones de formación y de transformación de fases, tal como fue explicado anteriormente. La curva (a), a una tasa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , muestra cuatro regiones: en la región I, comprendida entre la temperatura ambiente y  $200^\circ\text{C}$ , ocurre la segregación de átomos de Si y Mg, la formación de clusters, co-clusters y las zonas GP; la región II, se extiende desde  $225^\circ\text{C}$  hasta  $425^\circ\text{C}$ , es la zona de formación de las fases  $\beta''$  y su transformación a  $\beta'$ , y ulteriormente a  $\beta$ ; la región III, desde  $425^\circ\text{C}$  hasta  $525^\circ\text{C}$ , asociada con la consolidación de la fase  $\beta$ ; la región IV, desde  $525^\circ\text{C}$  en adelante, aquí se presenta la disolución de la fase  $\beta$ , y de otros precipitados. En las curvas (b) y (c), con tasas de calentamiento de 5 y  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , respectivamente, sólo se observan tres regiones

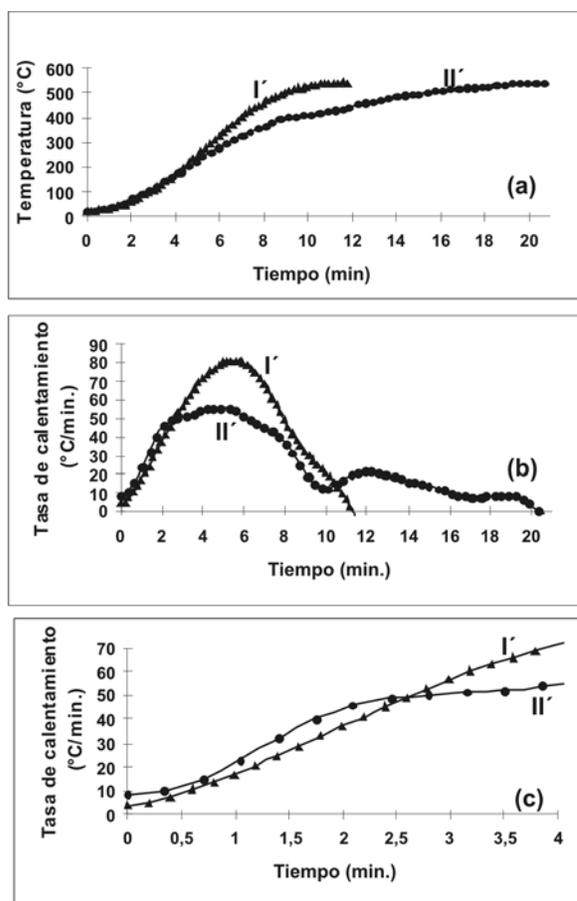


**Figura 7.** Gráficas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, a tasas de calentamiento constantes. Se observan las regiones de formación, transformación y disolución de fases en el aluminio AA-6061.

(I', II', II' y I'', II'', III'', respectivamente), donde se presenta el mismo fenómeno descrito arriba, pero con un ligero corrimiento hacia valores menores en el eje de las temperaturas, producto del aceleramiento en el calentamiento.

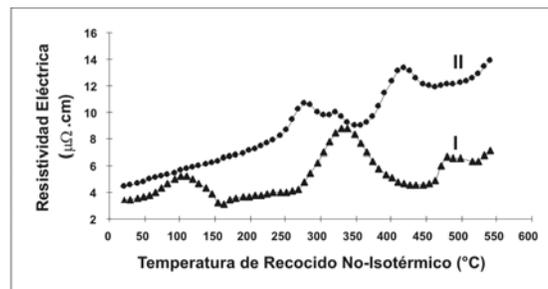
### Velocidad de calentamiento variable

Se consideró analizar como influye la variación en el tiempo de la velocidad de calentamiento en el comportamiento de la resistividad en estos aluminios. En la figura 8a se presenta la temperatura en función del tiempo que muestra los perfiles de calentamiento a través de las curvas I' y II'. La figura 8b muestra la variación de la velocidad de calentamiento con el tiempo, a partir de las derivadas de las curvas de la figura 8a, se etiquetan como I' y II'; la figura 8c muestra una porción de estas curvas (figura 8b) correspondiente a los primeros cuatro (4) minutos de recocido no-isotérmico.



**Figura 8.** (a) Perfiles de calentamiento de los recocidos no-isotérmicos, para tiempos no controlados. (b) Perfiles de la velocidad de calentamiento en función del tiempo. (c) Perfiles de la velocidad de calentamiento en función del tiempo para los primeros cuatro minutos de recocido.

La figura 9 muestra la gráfica con las curvas de la resistividad en función de la temperatura, se etiquetan como I y II, en correspondencia con I' y II', respectivamente.



**Figura 9.** Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura en el aluminio AA-6061, para velocidades de calentamiento variables o tiempos no controlados.

De la figura 9 se observa que la resistividad crece conforme la temperatura aumenta. La curva I, con una velocidad inicial de calentamiento de aproximadamente 4°C/min, presenta tres (3) picos o formaciones muy bien definidos; un primer pico, que va desde 40°C hasta 160°C, en correspondencia con el fenómeno de segregación de átomos de Si y Mg y su posterior transformación a clusters y co-clusters de Mg-Si, para luego conformar las primeras zonas GP (Edwards *et al.* 1998; Doan *et al.* 2000; Jacobs, 1972; Dutta *et al.* 1991); un segundo pico, ubicado entre 260°C y 410°C, asociado con la formación de la fase β'' y su posterior transformación a β', para luego transformarse en los primeros embriones de la fase β (Lynch *et al.* 1982; Dumolt *et al.* 1984). Finalmente se presenta un pequeño pico, entre 460°C y 510°C, correspondiente con la consolidación de la fase estable β (Thomas, 1961-1962; Dutta *et al.* 1991). La curva II, con una velocidad inicial de calentamiento de aproximadamente 10°C/min, en el primer intervalo, entre la temperatura ambiente y 240°C, no se aprecia formación o transformación de fase alguna, se ha considerado que este fenómeno se debe al alto flujo térmico inicialmente suministrado que no da tiempo suficiente para mostrar las etapas iniciales de la precipitación como lo son la segregación, formación de clusters de Si y Mg, y las zonas GP; por otro lado se observa la presencia de dos (2) picos muy bien definidos; un primer pico entre 250°C y 350°C, esta región está asociada a la formación de la fase β'' y su posterior transformación a β' (Edwards *et al.* 1998; Doan *et al.* 2000; Jacobs, 1972; Dutta *et al.* 1991); el segundo pico, ubicado entre 360°C y 460°C, corresponde a la formación de la fase β' y su ulterior transformación a β; un pequeño y casi imperceptible pico observado entre 465°C y 480°C se ha atribuido a pequeños residuos de consolidación de la fase β.

El análisis de las curvas de resistividad en función de las

velocidades de calentamiento para tiempos no controlados se puede interpretar considerando que la velocidad o la tasa se puede aproximar de acuerdo a la siguiente relación (2):

$$\Psi \cong \frac{\Delta T}{t} \quad (2)$$

$\Delta T$  representa el intervalo de variación de la temperatura en el tiempo  $t$ . De la figura 8c se observa que, para los primeros dos (2) minutos de recocido, el valor de la velocidad en la curva I' es menor que en la curva II', con una diferencia de unos 10°C/min. Al considerar el punto de partida, temperatura ambiente y  $t = 0$  min,  $\Psi_0^I \cong 4^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $\Psi_0^{II} \cong 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; de la figura 9 se observa que las curvas de resistividad no muestran picos o variaciones que indiquen cambios o transformaciones. Para el primer minuto de recocido,  $t = 1$  min;  $\Psi_1^I = 13^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T_1^I = 33^\circ\text{C}$ ; y  $\Psi_1^{II} \cong 16^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T_1^{II} = 35^\circ\text{C}$ , tampoco se observan picos o formaciones. Para un tiempo de recocido  $t = 2,5$  min, las velocidades en ambas curvas se igualan,  $\Psi^I = \Psi^{II} \cong 50^\circ\text{C}/\text{min}$ , con  $T^I = 80^\circ\text{C}$  y  $T^{II} = 90^\circ\text{C}$ , respectivamente; en la curva I se aprecia la formación de un pico que ha sido atribuido al proceso de segregación de Si y Mg, y a la formación de las zonas GP; mientras que en la curva II no se observa transformación alguna. A máximas velocidades,  $\Psi_{Máx}^I = 81,5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T^I = 300^\circ\text{C}$ ; y  $\Psi_{Máx}^{II} = 55,6^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T^{II} = 225^\circ\text{C}$ , en la curva I se aprecia la conformación del segundo pico de transformación correspondiente a las fases  $\beta''$  y  $\beta'$ ; mientras que en la curva II se da inicio al primer pico de transformación correspondiente a las fases  $\beta''$  y  $\beta'$ . Al considerar un mayor tiempo de recocido,  $t = 11,3$  min, para este tiempo  $\Psi_0^I = 0^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T^I = 541^\circ\text{C}$ ;  $\Psi_0^{II} \cong 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $T^{II} = 430^\circ\text{C}$ ; bajo estas condiciones la curva de resistividad I se encuentra en la etapa de disolución de la fase  $\beta$  y otros precipitados, mientras que la curva de resistividad II se encuentra en la etapa de consolidación de la fase  $\beta$ .

De este análisis se infiere que, al igual como ocurre para velocidades de calentamiento constante, a medida que crece la tasa de calentamiento los picos o formaciones son menos pronunciados y se desplazan hacia menores valores en el eje de las temperaturas, es decir, a menores tiempos de formación y transformación. Este comportamiento se atribuye al hecho de que la velocidad de calentamiento es directamente proporcional al flujo térmico suministrado, y a medida que el flujo térmico aumenta, mayor tasa de calentamiento, la cinética de formación y de transformación de fases es acelerada, lo que lleva a que para altos flujos térmicos no se observen las primeras etapas del fenómeno de precipitación, tales como, segregación, formación de clusters y co-clusters, formación y transformación de las zonas GP; observándose, solamente, las fases termodinámica y estequiométricamente más estables.

## CONCLUSIONES

La resistividad eléctrica en los aluminios estudiados, Al-99,99999%, Al-99,995% y AA-6061, crece proporcionalmente con la temperatura de recocido no-isotérmico; el crecimiento es lineal en los aluminios de alta pureza, debido a la falta de impurezas que formen fases secundarias, que actúen como captadores de electrones libres y como centros dispersores de los electrones de conducción. La aleación AA-6061 presenta niveles de resistividad más altos, y un comportamiento no lineal con la temperatura que se aprecia por la presencia de picos y formaciones en todo el rango estudiado.

El cociente de la resistividad relativa en función de la temperatura permite resolver mejor aquellas regiones donde ocurren transformaciones. Se caracterizaron cuatro regiones: la región I (temperatura ambiente-200°C): de segregación de átomos de Si y Mg, de formación de clusters y co-clusters de Mg-Si, y de formación y transformación de las zonas GP ( $\beta''$ ); región II (225°C-425°C): de transformación de la fase  $\beta''$  a  $\beta'$  y su ulterior transformación a  $\beta$ ; región III (425°C-500°C): de consolidación de la fase  $\beta$ ; región IV (a más de 525°C): de alta agitación térmica y por lo tanto de disolución de la fase  $\beta$ , y otras fases; con considerable elevación de la resistividad a causa de las vibraciones atómicas de la red.

Para velocidades de calentamiento, constantes y variables, la resistividad aumenta proporcionalmente con la temperatura debido al aumento de las vibraciones de la red y a la generación de defectos térmicos tipo vacancias, producto del aumento de la energía térmica suministrada. A temperaturas por encima de los 525°C se observa un violento y lineal aumento de la resistividad, esto es debido al alto flujo térmico suministrado, que produce la disolución de fases.

A bajas tasas de calentamiento ( $\leq 20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) constantes y variables, se definen mejor las regiones de formación y de transformación de fases en el eje de las temperaturas. Se obtuvieron velocidades de calentamiento óptimas entre  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para velocidades de calentamiento, constantes y variables, mayores que  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , el comportamiento de la resistividad con la temperatura es lineal; esto se debe a que el calentamiento es muy rápido, sin tiempo suficiente para que se observen los procesos de precipitación iniciales, esperados desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 425°C. El suministro inicial de altos flujos térmicos hace que los picos de resistividad sean menos pronunciados, desplazándose hacia valores menores en el eje de las temperaturas y a tiempos de formación cortos,

este fenómeno es indicador de un aumento de la cinética de precipitación en el material. Este comportamiento se ha atribuido al hecho de que la velocidad de calentamiento es directamente proporcional al flujo térmico, acelerando la cinética de formación y de transformación de los precipitados o fases secundarias, lo que trae como consecuencia la no observación de las fases metaestables iniciales, tales como clusters y co-clusters y las zonas GP, observándose, en tiempos más cortos, solamente las fases termodinámica y estequiométricamente más estables.

La resistividad eléctrica es una medida suficientemente sensible a la velocidad o tasa de calentamiento, en procesos isotérmicos y no-isotérmicos, para la evaluación y en el seguimiento de la formación y posterior transformación de los diferentes precipitados y fases, permitiendo así identificar los intervalos de temperaturas y los tiempos en que ocurren dichas transformaciones microestructurales.

## REFERENCIAS

- ABRIKOSOV, A.A. (1988). *Fundamentals of the theory of metals.*, Elsevier Science Publishers B. V., The Netherlands, pp. 47-73.
- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS: B 193-65, 1966, pp. 212-216; B 539-70, 1970, pp. 284-294; B 70-56, 1970, pp. 157-158.
- ASTM, E101-67.(1987). *Standard test method for spectrographic analysis of aluminum and aluminum alloys by the point-to-plane technique.* pp. 52-56.
- BRATLAND, D.H., GRONG, O., SHERCLIFF, H., MYHR, O. R., TJØTTA, S. (1997). *Modelling of precipitation reactions in industrial processing.*, Acta Mater., 45, pp. 1-22.
- COVENIN, 793-88. (1988). *Aluminio y sus aleaciones. Determinación de la composición química. Método espectrométrico en atmósfera de nitrógeno o argón. (1ª Revisión).* pp. 1-20.
- DOAN, L.CH., OHMORI, Y., NAAKAI, K. (2000). *Precipitation and dissolution reactions in a 6061 aluminum alloy.* Mater. Trans., JIM, 41, No. 2, pp. 300-305.
- DUMOLT, S.D., LAUGHLIN, D.E., WILLIAMS, J.C. (1984). *Formation of a modified  $\beta'$  phase in aluminium alloy 6061.*, Scr. Metall., Vol. 18, pp. 1347-1350.
- DUTTA, I. & ALLEN, S. M. (1991). *A calorimetric study of precipitation in comercial aluminium alloy 6061.*, J. Mater. Sci. Lett., 10, p. 323.
- EDWARDS, G.A., STILLER, K., DUNLOP, G.L. (1994). *APFIM investigation of fine-scale precipitation in aluminium alloy 6061.*, Appl. Surf. Sci., 76/77, p. 219.
- EDWARDS, G.A., STILLER, K., DUNLOP, G.L., COUPER, M. J. (1998). *The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys.*, Acta Mater., 46, No. 11, pp. 3893-3904.
- GRIMVALL, G. (1986). *Thermophysical properties of materials.*, Elsevier Science Publishers B. V., The Netherlands, pp. 206-225.
- GUPTA, A.K. & LLOYD, D.J. (1992). *Aluminium alloys: Their physical and mechanical properties.*, Vol. 2, Norwegian Institute of Technology and SINTEF Metallurgy, Trondheim, p. 21.
- HORNBOKEN, E. (2000). *Formation of nm-size dispersoids from supersaturated solid solutions of aluminium.*, Mater. Sci. Forum., vols. 331-337, pp. 879-888.
- JACOBS, M.H. (1972). *The structure of the metastable precipitates formed during ageing of an Al-Mg-Si alloy.*, Phil. Mag., 26, pp. 1.
- LYNCH, J.P., BROWN, L.M., JACOBS, M.H. (1982). *Microanalysis of age-hardening precipitates in aluminium alloys.*, Acta Metall., Vol. 30, pp. 1389-1395.
- MATSUDA, K., UETANI, Y., ANADA, H., TADA, S., IKENO, S. (1992). *Aluminium alloys: Their physical and mechanical properties.*, Vol. 1, Norwegian Institute of Technology and SINTEF Metallurgy, Trondheim, p. 220.
- MATSUDA, K., IKENO, S., SATO, T., KAMIO, A. (1996). *Classification of metastable phases in Al-Mg<sub>2</sub>Si alloys by HRTEM.*, Mater. Sci. Forum., Vols. 217-222, pp. 707-712.
- MICROCAL,™ ORIGIN®, VERSIÓN 6.0, Software.
- MITTEMEIJER, E.J., CHENG, L., VAN DER SCHAAF, P.J., BRAKMAN, C. M. KOREVAAR, B. M. (1988). *Analysis of noisothermal transformation kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites.*, Metall. Trans. A, Vol. 19A, pp. 925-932.
- MONDOLFO, L.F. (1979). *Aluminum alloy systems.*, American Society for Metals, ASM.
- OCHOA, J. L., GONZÁLEZ, G., HERNÁNDEZ, Z., OCHOA, J. (2000). *Estudio del fenómeno de precipitación en una aleación de aluminio AA6061 mediante experimentos In Situ y medidas de resistividad eléctrica.* IX

- Congreso Venezolano de Microscopía Electrónica, 5 al 8 de Noviembre, Cumaná, Venezuela.
- OCHOA, J.L., GONZÁLEZ, G., OCHOA, J. (2001). *Estudio del fenómeno de precipitación en la aleación de aluminio AA6061 mediante medidas de resistividad eléctrica y microscopía electrónica*. VI Convención Internacional de las Industrias Metalúrgica, Mecánica y del Reciclaje, METANICA, 16 al 20 de Julio, La Habana, Cuba.
- OCHOA, J.L. (2002). *Determinación y estudio de los parámetros cinéticos por medición de la resistividad eléctrica y su correlación con la microscopía electrónica de transmisión en aleaciones de aluminio AA6061*. Materiales Alternativos Guayana, 17 y 18 de Octubre, Ciudad Guayana, Venezuela.
- OCHOA, J.L. (2002). *Evolución microestructural seguida por los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento en la aleación de aluminio AA6061*. Jornadas de Investigación JIFI, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 25 al 29 de Noviembre, Caracas, Venezuela.
- OCHOA, J.L. GONZÁLEZ, G. (2006). *Análisis del fenómeno de precipitación en el aluminio 6061 mediante experimentos de calentamiento in situ en el microscopio electrónico de transmisión*. XII Congreso Venezolano de Microscopía, 6 al 8 de Noviembre, Puerto Ordaz, Venezuela.
- OCHOA, J.L. (2006). *Estudio de la secuencia de precipitación en el aluminio 6061 mediante el análisis comparativo de las siguientes técnicas: Resistividad eléctrica, Colorimetría diferencial de barrido y Microscopía electrónica de transmisión*. Simposio de aluminio, 8 de Noviembre, Puerto Ordaz, Venezuela.
- SHERCLIFF, H.R. & ASHBY, M.F. (1990). *A process model for age hardening of aluminium alloys-I. The model.*, Acta Metall. Mater., 38, No. 10, pp. 1789-1802.
- SIMMONS, R.O. & BALLUFFI, R.W. (1960). *Measurements of the high-temperature electrical resistance of aluminum: resistivity of lattice vacancies.*, Phys. Rev., 117, p. 62.
- THOMAS, G. (1961-1962). *The ageing characteristics of aluminium alloys. Electron-transmission studies of Al-Mg-Si alloys.*, J. Inst. Metals., Vol. 90, pp. 57-63.
- VAN DER PAUW, L.J. (1958). *A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape.*, Philips Res. Repts., Vol. 13, No. 1, pp. 1-9.
- WAHI, R.P. & VON HEIMENDAHL, M. (1974). *On the occurrence of the metastable phase  $\beta''$  in an Al-Si-Mg alloy.*, Phys. Stat. Sol. (a) 24, pp. 607-612.
- WESTENGEN, H. & RYUM, N. (1979). *Precipitation reactions in an aluminium 1 wt% Mg<sub>2</sub>Si alloy.*, Z. Metallkde., 70, p. 528.