

INTERPRETACIÓN DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN RÉGIMEN NO-ISOTÉRMICO EN EL ALUMINIO AA6061 MEDIANTE EL MODELO TERMOCINÉTICO DE MITTEMEIJER: Parte II

J.L. Ochoa-M.

Laboratorio de Medidas Eléctricas en Materiales, Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Apartado postal 21827, Caracas 1020A - Venezuela.

Autor de correspondencia: E-mail: jlochoa@ivic.gob.ve

Recibido: Marzo 2014. Aprobado: Julio 2015.

Publicado: Noviembre 2015.

RESUMEN

En este trabajo se analiza e implementa el modelo propuesto por Mittemeijer para interpretar las transformaciones de fase en estado sólido activadas térmicamente. El estudio de la cinética es seguido mediante medidas de resistividad eléctrica, a tasas de calentamiento constante, para las primeras etapas de transformación en el aluminio AA6061, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 300 °C. El análisis microestructural se realiza a través de la microscopía electrónica, transmisión y barrido, y microanálisis elemental por espectroscopía EDX. La implementación del modelo permitió la determinación y evaluación de la energía de activación efectiva global, E_a . Este parámetro muestra un comportamiento exponencial-parabólico con la fracción transformada, con valores, aproximadamente, desde 20 a 100 kJ/mol. Una variante propuesta, basada en criterios matemáticos y el método de Chiotti, permitió la determinación y evaluación de la variable de ruta β , estableciéndose que β evoluciona expo-parabólicamente con la fracción transformada, la temperatura, el tiempo y el orden de reacción. Para la dilución al infinito se encontró que: $\beta^{(\alpha \rightarrow 0)} = 0$, y $\beta^{(\alpha \rightarrow 1)} \cong 1$. Esta caracterización posibilitó la evaluación del factor frecuencia de reacción, k_o , mostrando un comportamiento exponencial-parabólico con la fracción transformada, con valores, aproximadamente, desde 10^3 a 10^{15} min⁻¹. La evaluación del parámetro orden de reacción, n , mostró que varía en el intervalo $1.3 \leq n \leq 2.8$; estos valores están asociados al carácter difusivo del proceso, a la presencia de mecanismos mixtos, nucleación y crecimiento, con incremento y posterior decrecimiento de las tasas respectivas.

Palabras Clave: aluminio AA6061, resistividad eléctrica, transformación de fases, modelo termocinético de Mittemeijer, microscopía electrónica.

INTERPRETATION OF THE PHASE TRANSFORMATIONS IN NON-ISOTHERMAL REGIME IN ALUMINUM AA6061 THROUGH THE MITTEMEIJER'S THERMOKINETIC MODEL: Part II

ABSTRACT

This work analyzes and implements the proposed model by Mittemeijer to interpret the phase transformations in solid state thermally activated. The kinetic study is followed from measurements of electrical resistivity, at rates constant heating, for early stages of transformation in the aluminum AA6061, from room temperature to about 300°C. Microstructural analysis is done by electron microscopy, transmission and scanning, and elemental microanalysis by EDX spectroscopy. The implementation of the model allowed the determination and evaluation of overall effective activation energy, E_a . This parameter shows a exponential-parabolic behavior with the transformed fraction, with values, approximately, from 20 to 100 kJ/mol. A variant proposed, based on mathematical criteria and the Chiotti method, allowed the evaluation of the variable β , establishing that β evolves expo-parabolically with the transformed fraction, the temperature, time and the order of reaction. In regime of infinite dilution was found to: $\beta^{(\alpha \rightarrow 0)} = 0$, y $\beta^{(\alpha \rightarrow 1)} \cong 1$. Characterization of β made possible the determination and evaluation of the reaction frequency factor, k_o , showing a exponential-parabolic behavior with the transformed fraction, for values, approximately, from 10^3 to 10^{15} min⁻¹. The evaluation of the reaction order parameter, n , showed that it is in the range $1.3 \leq n \leq 2.8$. These values are associated to the diffusive nature of the process, to the presence of mixed mechanisms, nucleation and growth, with increase and subsequent decrease of the respective rates.

Keywords: AA6061 alloy, electrical resistivity, phases transformation, Mittemeijer's thermokinetic model, electron microscopy.

INTRODUCCIÓN

El aluminio AA6061 pertenece al sistema de aleaciones de la serie designada como 6xxx de aluminios forjados. Este grupo incluye al magnesio (Mg) y al silicio (Si) como elementos aleantes principales. Las aleaciones de aluminio-magnesio-silicio (AA6xxx) son tratables térmicamente. El tratamiento de solución, para la homogeneización, se realiza entre 520 y 580 °C, y previo temple en agua fría, va seguido de un envejecimiento artificial, T6, (o envejecimiento natural, T4). Este tipo de tratamiento proporciona un considerable aumento de la resistencia a la fluencia o tenacidad (3 a 5 veces). El endurecimiento de las aleaciones de este grupo se debe, principalmente, a la precipitación de la fase secundaria de Mg_2Si que se produce durante el envejecimiento. Las aleaciones de esta serie muestran una resistencia mecánica media combinada con una buena conformabilidad y buena resistencia a la corrosión [1]. Las aleaciones de aluminio-magnesio-silicio se utilizan en las industrias aeroespacial, automotriz y nuclear, en aplicaciones arquitectónicas, como material estructural (compositos), y en la fabricación de instrumentos domésticos y deportivos [1]. Los requisitos para la producción de aleaciones AA6xxx de alta calidad están asociados a la precisión del diseño de la aleación, al desarrollo de tecnologías innovadoras en el procesamiento y la mejora de las propiedades mecánicas [1]. La génesis de la mejora de estas propiedades exige el conocimiento de los mecanismos que gobiernan el fortalecimiento del o los fenómenos subyacentes. Para lograr optimizar las propiedades mecánicas en las aleaciones de aluminio, y en otras, es necesario determinar los parámetros ingenieriles más adecuados que definan el grado de optimización en estas aleaciones, y el posible desarrollo de otras. Esto implica conocer básicamente los mecanismos presentes y dominantes durante las reacciones de precipitación y de transformación de fases. El conocimiento de estos mecanismos está estrechamente ligado a la construcción y empleo de entidades (matemáticas)

teóricas o empíricas apropiadas (modelos) como primer paso. Los modelos juegan un papel importante en la ciencia e ingeniería de los materiales; proporcionan conexiones entre la estructura y las propiedades específicas del material bajo estudio; permiten describir los datos experimentales conocidos, para su mejor entendimiento, y así se unifican y se solventan ciertas carencias del concepto teórico. Al mismo tiempo se puede predecir qué puede ocurrir bajo ciertas condiciones al sistema en estudio para el que se diseñó el modelo [2-4]. La escala espacial abarcada por el modelo para este tipo de análisis (conexión estructura-propiedad) es de gran importancia. En el estudio e interpretación de las transformaciones de fase, la escala a considerar a nivel de la microestructura es la mesoscópica (nanométrica-micrométrica). El comportamiento del material a esta escala intermedia es el resultado de la acción concertada experimentada por unidades individuales, como por ejemplo: dislocaciones, lazos de dislocaciones, movimientos de dislocaciones, nucleación y crecimiento de granos, bordes de grano, tamaño y distribución de granos, e interacción entre bordes de grano, fases secundarias. Otra situación a abordar, de gran consideración, es que en el proceso de transformación de fases se requiere de la disponibilidad de modelos que describan la dependencia con el tiempo y la temperatura, es decir, la cinética de las reacciones presentes. La información fundamental sobre los mecanismos de las transformaciones de fase es adquirida a través del análisis e interpretación de los parámetros cinéticos y termodinámicos característicos e inherentes a las descripciones dadas por los modelos aplicados. De allí que exista un gran interés en la descripción completa e integral de la cinética, es decir, el comportamiento de las transformaciones de fase en el espacio tiempo-temperatura [5]. Estudios recientes mediante la aplicación de modelos de cinética para transformaciones de fase conducidas isotérmica y no-isotérmicamente en aleaciones amorfas de $Zr_{50}Al_{10}Ni_{40}$,

$\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}\text{Ni}_{10}$, y $\text{Mg}_{82.3}\text{Cu}_{17.7}$, han confirmado que las transformaciones de fase son generalmente el resultado, de tres, a menudo de forma simultánea, mecanismos operantes: la nucleación, el crecimiento y el impacto entre partículas de la fase secundaria en desarrollo [5-16]. Por otro lado, es bien conocido que los cambios en la resistividad eléctrica son proporcionales a las fluctuaciones en las concentraciones de los elementos aleantes e impurezas, a procesos de precipitación, formación y transformación de fases secundarias, y en general a la transformación de la microestructura; la medida de esta propiedad provee información sobre la cinética y termodinámica de estos procesos. La magnitud de tales efectos es influenciada por el grado de homogeneidad de la microestructura, y depende específicamente si la extensión espacial de las heterogeneidades presentes son mayores o menores que la longitud del camino libre medio de los electrones de conducción, Λ : 10 – 50 Å, en aleaciones concentradas [17]. Algunos estudios recientes mediante modelos cinéticos han abordado esta temática en algunos tipos de sistemas de aleaciones de aluminio, AA8011, Al-Mg, Al-Mn, Al-Mn-Mg, AA3003, mediante medidas de resistividad y potencia termoeléctrica [18-21].

El tratamiento clásico en el estudio e interpretación de la cinética de las transformaciones de fase en estado sólido ha sido ampliamente abordado a partir del empleo del modelo desarrollado de manera independiente por Kolmogorov [22], Johnson y Mehl [23], y Avrami [24]. La teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) describe cómo los materiales se transforman desde una fase a otra a temperatura constante (tratamiento isotérmico). El modelo teórico descrito por esta teoría ha sido aplicado en el estudio de reacciones químicas, e incluso en sistemas biológicos. Este modelo fue ideado para describir la cinética de los procesos de cristalización, recristalización, solidificación, y transformación de fases basada en la nucleación y el crecimiento. La teoría es un formalismo matemático capaz de describir tales procesos. Su esencia es netamente probabilística

(distribuciones aleatorias de partículas puntuales) y geométrica [22-24]. La ecuación de KJMA desarrollada y propuesta para procesos de nucleación y crecimiento tridimensional viene dada por:

$$\alpha \equiv 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

donde α representa la fracción transformada debido a una nucleación continua [6-7], y a un único evento de nucleación (nucleación homogénea). El modelo de KJMA es un buen modelo cuando la etapa que controla el proceso es la nucleación, pero falla rápidamente con la aparición de una segunda etapa en el proceso (desviación de la linealidad), es decir una etapa secundaria o de cristalización y por el desarrollo de resistencias crecientes de transporte. Otras anomalías han sido observadas en el exponente de KJMA (n), y en la no linealidad de las gráficas de KJMA, $\ln(\ln(1/(1-\alpha)))$ vs. $\ln(t)$, obtenidas a partir de la relación (1) para procesos de cristalización y de transformaciones de fase [25]. La anomalía del exponente n y la no linealidad de las gráficas de KJMA pueden ser debidas a diversas razones: diferentes mecanismos de control en el proceso de cristalización, tasa de nucleación dependiente del tiempo y la temperatura, posibilidad de crecimientos simultáneos de granos en la región cristalizada durante el proceso de cristalización, efectos de impacto (especialmente importante en la etapa final de cristalización si la anisotropía de los cristales es suficientemente alta), entre otras razones [25].

Aproximación analítica en el análisis de las transformaciones de fase mediante el modelo de Mittlemeijer

El estudio de las transformaciones de fase que se producen en estado sólido es de gran interés tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Las transformaciones de fase representan la manifestación explícita del nivel de inestabilidad termodinámica del sistema en estudio. Las consideraciones termodinámicas deciden la estabilidad de los sistemas

condensados, la escala de tiempo del proceso marca el ritmo de realización del equilibrio termodinámico [26]. Ha sido considerado que las transformaciones de fase son generalmente el resultado, en procesos conducidos isotérmica o no-isotérmicamente, de tres, a menudo de forma simultánea, mecanismos operantes: la nucleación, el crecimiento y el impacto entre partículas de la fase secundaria en desarrollo (o fases en desarrollo). En base a esta última aseveración un modelo cinético modular y de análisis general ha sido propuesto [8-9]. El modelo propuesto para transformaciones de fase en estado sólido activadas térmicamente admite los tres mecanismos operantes: la nucleación, el crecimiento y el impacto entre partículas de la nueva fase en desarrollo, como entidades que pueden ser modeladas por separado. El enfoque modular es aplicable tanto a transformaciones conducidas isotérmicamente (transformaciones dependientes del tiempo, a temperatura constante), como a transformaciones conducidas isocrónicamente (transformaciones dependientes de la temperatura, a tasa de calentamiento constante) [8-9]. La descripción analítica ofrece expresiones (matemáticas) que describen los posibles tipos de energías de activación efectivas que pueden estar interviniendo en los cambios de la energía de activación efectiva global, E_a , el exponente de crecimiento, n , y en el factor frecuencia, k_0 , a medida que progresa la transformación. El modelo considera los diferentes modos de nucleación: nucleación continua, por saturación de sitios de nucleación, nucleación de Avrami, y nucleación mixta (nucleación continua + saturación de sitios); los modos de crecimiento, tanto isotrópico y anisotrópico: crecimiento controlado por difusión, crecimiento controlado por intercara, y crecimiento mixto; los modos de impacto: impacto duro (solapamiento de partículas en crecimiento), impacto suave (solapamiento de campos de difusión rodeando a las partículas en crecimiento), núcleos dispersados aleatoriamente, crecimiento anisotrópico de núcleos y distribuciones no-aleatorias de núcleos [27-34]. Además de todas estas consideraciones, el modelo

incluye, en su desarrollo y discusión, toda una serie de submodelos empíricos compatibles con los resultados experimentales. Finalmente el modelo ofrece una serie de recetas, y condiciones de aplicación, que permiten determinar los diferentes parámetros cinéticos y termodinámicos, tanto para transformaciones isotérmicas como para transformaciones no-isotérmicas [27-34]. Mittemeijer [9] fue el primero en derivar una expresión o *variable de ruta*, asociada a las etapas de transformación, de gran validez para el análisis cinético general propuesto, en particular para transformaciones de fase en estado sólido activadas térmicamente. Este modelo se fundamenta en el hecho de que para aquellas *transformaciones activadas térmicamente*, la historia térmica del espécimen determina su etapa de transformación. Para el análisis de la cinética de las transformaciones de fase una propiedad física (la resistividad eléctrica, entre otras) del material sujeto a investigación puede ser trazada como una función de la temperatura y/o el tiempo. Por lo tanto, la *fracción transformada*, α , se puede determinar a través de la siguiente expresión:

$$\alpha \equiv \frac{\rho(T;t) - \rho_0(T;t)}{\rho_\infty(T;t) - \rho_0(T;t)}, \quad (2)$$

con $0 \leq \alpha \leq 1$; siendo $\rho(T; t)$ la resistividad medida durante el curso de la transformación; $\rho_0(T; t)$ y $\rho_\infty(T; t)$ se corresponden con los valores de $\rho(T; t)$ al inicio y al final de la transformación, respectivamente [8-9,35-36]. El modelo considera que para procesos conducidos no-isotérmicamente tanto la temperatura como el tiempo no son variables de estado para la etapa de transformación, por lo que las etapas de transformación en estado sólido dependen, en general, de la ruta seguida en el *diagrama de temperatura-tiempo*, es decir de la tasa de calentamiento, a partir de esta afirmación se introduce una “*variable de ruta*”, β , que es completamente determinada por el camino seguido en el diagrama temperatura-tiempo, así $T(t)$ define a β . Por lo tanto, la fracción transformada, α , es

ampliamente determinada por la nueva variable de ruta, β , mediante una expresión de la forma:

$$\alpha \equiv F(\beta), \quad (3)$$

es decir, α viene definida por una función, $F(\beta)$, o modelo cinético específico. El modelo también considera que si en una transformación de fase el mecanismo de transformación permanece invariable para una región específica considerada en el diagrama temperatura-tiempo, *se puede interpretar a β como proporcional al número de saltos atómicos*, ya que la temperatura determina la movilidad atómica y el tiempo define la duración del proceso considerado. En base a esto último el modelo postula para régimen isotérmico:

$$\beta = k(T)t, \quad (4)$$

y para régimen no-isotérmico:

$$\beta = \int k(T)dt, \quad (5)$$

siendo $k(T)$ la *tasa de reacción*, dependiente del tiempo, t , a través de $T = T(t)$, en la ecuación (5). Una *ecuación tipo Arrhenius* es adoptada para la tasa de reacción:

$$k(T) \equiv k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (6)$$

lo que implica que la dependencia de la transformación con la temperatura, en la región considerada del diagrama temperatura-tiempo, puede ser descrita por una *energía de activación efectiva global*, E_a ; y k_0 representa el *factor pre-exponencial de frecuencia de reacción*. Para lapsos infinitesimales de tiempo, $d\beta = kdt$, y de acuerdo a lo postulado a través de las ecuaciones (4) y (5), implica que la fórmula para la *tasa de transformación* en los casos isotérmico y no-isotérmico es idéntica, es decir,

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dF(\beta)}{d\beta} \frac{d\beta}{dt} = k(T) \frac{dF(\beta)}{d\beta}, \quad (7)$$

por lo tanto, β (o α) y T son variables de estado para la tasa de transformación. Considerando, de acuerdo a la ecuación (3), que α sólo depende de la variable de ruta β , entonces, se sugiere que la relación (1) de KJMA [22-24], puede ser extendida a reacciones heterogéneas, isotérmicas y no-isotérmicas, de estado sólido, así

$$\alpha = 1 - e^{-\beta^n}, \quad (8)$$

donde n denota el exponente de KJMA. Una expresión para la *tasa de transformación*, derivada de la ecuación (8), viene dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk(1-\alpha) \left[\ln(1-\alpha)^{-1} \right]^{[(n-1)/n]}, \quad (9)$$

en esta expresión el término “ nk ” representa una reacción de orden cero con tasa de transformación constante y crecimiento lineal con el tiempo de la fracción transformada [37-39]; el término “ $(1-\alpha)$ ” representa un factor de impacto entre partículas [7], también ha sido asociado a una ley de decaimiento unimolecular, a una reacción de primer orden, y a procesos de nucleación instantánea con crecimiento unidireccional [37-39]; mientras que el término “ $\left[\ln(1-\alpha)^{-1} \right]^{[(n-1)/n]}$ ” ha sido asociado a procesos difusionales [37-40]. Puesto que las ecuaciones para la tasa de transformación son idénticas tanto para procesos isotérmicos como no-isotérmicos (ecuación 7) sólo si ellas son expresadas en términos de la variable de ruta β ; si α ha sido expresada en términos de T y t , β debe ser sustituida en concordancia con las ecuaciones (4) y (5), respectivamente. Para transformaciones heterogéneas la tasa de transformación puede ser controlada por más de una energía de activación debido a que puede haber la contribución simultánea de varios

mecanismos. También la energía de activación puede variar como una función del grado de transformación, puesto que un cambio de mecanismo puede ocurrir a medida que progresa la transformación, de allí que el modelo defina una *energía de activación efectiva global*. En base a estas últimas aseveraciones, se considera que la variable de ruta β , para la tasa de transformación, compacte o condense globalmente los probables y distintos mecanismos que actúan en el proceso de transformación de fases seguido no-isotérmicamente. En el análisis no-isotérmico con tasa de calentamiento constante, $\Phi = dT/dt$, la *integral de tiempo* en la ecuación (5) es reemplazada por la *integral de temperatura*, y haciendo uso de la ecuación (6), para la tasa de reacción, después de hacer una serie de transformaciones matemáticas se obtiene una expresión aproximada para β , dada por:

$$\beta \cong \frac{T^2}{\Phi} \frac{R}{E_a} k = \left(\frac{T^2}{\Phi} \right) \left(\frac{Rk_0}{E_a} \right) \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

Esta expresión establece que la variable de ruta β es una función dependiente explícitamente de la temperatura, T , y de la tasa de calentamiento, Φ , e implícitamente del tiempo a través de $T(t)$, y de la fracción transformada a través de E_a y k_0 . De la ecuación (10) se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \left(\frac{T_{\alpha'}^2}{\Phi} \right) = \frac{E_a}{RT_{\alpha'}} + \ln \left(\frac{E_a}{Rk_0} \beta_{\alpha'} \right) \quad (11)$$

Esta última expresión (11) muestra que sin el recurso de un modelo cinético específico, un valor para la energía de activación efectiva global puede ser obtenido de las temperaturas $T_{\alpha'}$, correspondientes a etapas fijas de transformación, α' , medidas para un número de tasas de calentamiento. La energía de activación efectiva global, E_a , se obtiene de la pendiente de la línea recta al graficar $\ln(T_{\alpha'}^2/\Phi)$ en

función de $1/T_{\alpha'}$. Un valor para k_0 puede ser obtenido sólo si $\beta_{\alpha'}$ es conocido, lo que implica la adopción de un modelo cinético específico [8-9].

En este trabajo se lleva a cabo un estudio del proceso de transformación de fases y de la cinética de este proceso en la aleación de aluminio AA6061 a partir de la medida de la resistividad eléctrica no-isotérmica en el intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 °C, a tasas de calentamiento constante de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 °C/min [41]. La información aportada por la resistividad permite hacer un análisis aproximado del proceso de transformación microestructural de la aleación en las primeras etapas de envejecimiento no-isotérmico reportado por las curvas de la resistividad eléctrica [2-3,41]. Se determinan la fracción transformada y la tasa de transformación, y a partir de estos parámetros, y mediante la aproximación de Mittemeijer (10), para transformaciones no-isotérmicas, se determina y evalúa el comportamiento de la variable de ruta β que aporta información sobre la cinética y termodinámica del proceso. El modelo, mediante la implementación y aplicación de la expresión (11), permite la determinación de la energía de activación efectiva global, E_a , y aporta información sobre la evolución de esta energía en función de la fracción transformada, α . Esta información permite estudiar y discutir los probables mecanismos que intervienen y gobiernan los procesos de formación y transformación de las fases precipitadas. Finalmente se propone una variante o metodología para la determinación de la variable de ruta β y su comportamiento con la fracción transformada α , a varias tasas de calentamiento, lo que a su vez posibilita la determinación del factor pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , asociado a la cinética del proceso, en función de la fracción transformada [2,41]. El análisis microestructural es seguido a través de la microscopía electrónica de transmisión (MET), la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el microanálisis por espectroscopía EDX (Energy

Dispersive X-ray spectroscopy, por sus siglas en inglés) [2].

MATERIALES Y MÉTODOS

Material empleado, análisis de composición y tratamiento térmico de solución

El aluminio AA6061, proveniente de la empresa venezolana VENALUM, fue recibido en forma de tocho (en estado de entrega: EEE). El material recibido fue sometido a un análisis de composición química mediante la Prueba de la Chispa Eléctrica Controlada siguiendo las normas ASTM E 101-67 y COVENIN 793-88; se practicaron varios ensayos empleando un Espectrómetro de Lectura Directa. Las muestras fueron cortadas con dimensiones de 10x5x0,5 mm³. Las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de solución a una temperatura de 580 °C, durante dos horas (2 h), en una atmósfera de Argón; e inmediatamente después se les practicó un temple ultra-rápido (8.600 °C/s) en agua fría (≈ 2 °C), con la finalidad de obtener una solución sólida homogénea sobresaturada, asegurando así un contenido masivo de sitios vacantes, que posteriormente servirán de sitios de nucleación.

Método de medida

El envejecimiento artificial fue seguido a través de la medida de la resistividad eléctrica *in situ*, mediante la aplicación del método de los cuatro contactos eléctricos. El experimento se llevó a cabo a presión atmosférica, en atmósfera de aire, en un horno eléctrico acoplado a un controlador digital de temperatura a través de un termopar platino - platino 13 % rhodio (tipo R) en contacto directo con la muestra. La temperatura de la muestra, la tensión de alimentación aplicada ($V_{DC} = 4,5$ voltios), la corriente ($I_{DC} = 500$ mA) estabilizada mediante una resistencia térmica de precisión de 1,6 Ω , y la diferencia de potencial flotante (ΔV) fueron monitoriadas a través de un sistema electrónico de módulos de acondicionamiento y amplificación de señales analógicas de bajo nivel con una exactitud de $\pm 0,05$ % en Span, ± 10 μV , con una entrada offset vs. temperatura de ± 1 $\mu V/^{\circ}C$. Los

módulos están conectados a una tarjeta interfaz de digitalización de señales, con una resolución de 50.000 tomas/seg, y una velocidad de conversión analógico a digital, A/D, de 15 μ Seg, y una exactitud de 0,01 %. La tarjeta de interfaz está acoplada a un ordenador (PC) para el almacenaje y representación gráfica de los datos. El error experimental es < 2 %. Se realizaron medidas de resistividad no-isotérmica a tasas de calentamiento de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 °C/min [2, 41].

Preparación metalográfica

En los ensayos de microscopía se consideraron experimentos estático y dinámico. En el ensayo estático las muestras de la aleación, previo estado térmico de solubilización, fueron sometidas a envejecimientos artificiales mediante recocidos isotérmicos externos durante tiempos de 5 y 10 minutos, a diversas temperaturas, e inmediatamente sometidas a un temple ultra-rápido (≈ 8.600 °C/s) en agua fría (≈ 2 °C). La preparación para el análisis por microscopías óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB), consistió en el desbaste secuencial, en agua fría, con papel de carburo de silicio (lija) con granulometrías de: 80, 120, 240, 320, 400, 600, 1500 y 2000; seguidamente se practicó un pulido secuencial con polvo de alúmina con granulometrías de: 10, 5, 3, 1 y 0,01 μm , hasta lograr superficies especulares, para su posterior observación en el microscopio metalográfico. Con el objeto de revelar mejor la microestructura, las muestras pulidas fueron sometidas a un ataque químico por inmersión en una mezcla ácida constituida de: 5cc (HF) + 8cc (HCl) + 13cc (HNO₃) + 24 cc (H₂O). Este ataque químico se realizó por etapas, tomando intervalos de tiempo de 10 a 25 segundos. La observación de las muestras se llevó a cabo mediante el empleo de un microscopio óptico invertido de luz incidente reflejada marca Axiovert 25 CA. Posteriormente se realizaron observaciones y microanálisis en el microscopio electrónico de barrido, para esta experiencia se empleó un microscopio electrónico de barrido Modelo S-2400 Hitachi, con un

voltaje de aceleración de 20 kV a una presión entre 10^{-6} y 10^{-5} torr. Para los ensayos de microscopía electrónica de transmisión (MET) las muestras fueron desbastadas y pulidas especularmente (ambas caras), hasta espesores entre 0,1 y 0,05 mm, luego se les practicó un corte en forma de disco de 3 mm de diámetro; acto seguido se procedió al adelgazamiento final mediante el empleo de la técnica de pulido electrolítico en un equipo TENUPOL-3 marca Struers. Para el electropulido se empleó una solución al 20% de ácido perclórico (HClO_4) en metanol (CH_3OH), y en otras ocasiones se utilizó el electrolito metanol (CH_3OH)-ácido nítrico (HNO_3) al 3:1. Se obtuvieron muestras, para su observación, empleando potenciales entre 10 a 20 voltios, y corrientes entre 0,1 y 2,0 amperios, a temperaturas entre -60 y -40 °C, con tiempos de exposición al electrolito entre 1 y 2 minutos. El experimento *ex situ* de observación de las muestras y registro de imágenes se realizó a temperatura ambiente; para esta experiencia se emplearon microscopios electrónicos de transmisión PHILIPS CM10 y CM12, a voltajes de aceleración de 100 y 120 kV, respectivamente [2].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis de composición se practicaron varios ensayos, el resultado se muestra en la tabla 1, a continuación:

Tabla 1. Composición química de la aleación de aluminio AA6061 (% en peso).

Mg: 0,8249	Si: 0,5560	Fe: 0,1860	Cu: 0,1750	Pb: 0,0676
Cr: 0,0686	Mn: 0,0121	Ti: 0,0062	Zn: 0,0028	Ga: 0,0000
Na: 0,0000	Ca: 0,0000	V: 0,0000	Ni: 0,0018	B: 0,0005
Cd: 0,0000	Li: 0,0000	Be: 0,0000	Balance de Aluminio: 98,1106	

La figura 1 muestra las gráficas A, B, C y D con las curvas de la resistividad eléctrica normalizada a su máximo valor en función de la temperatura dinámica para tasas de calentamiento lineal constante de: 1, 5, 10 y 20 °C/min, respectivamente [41].

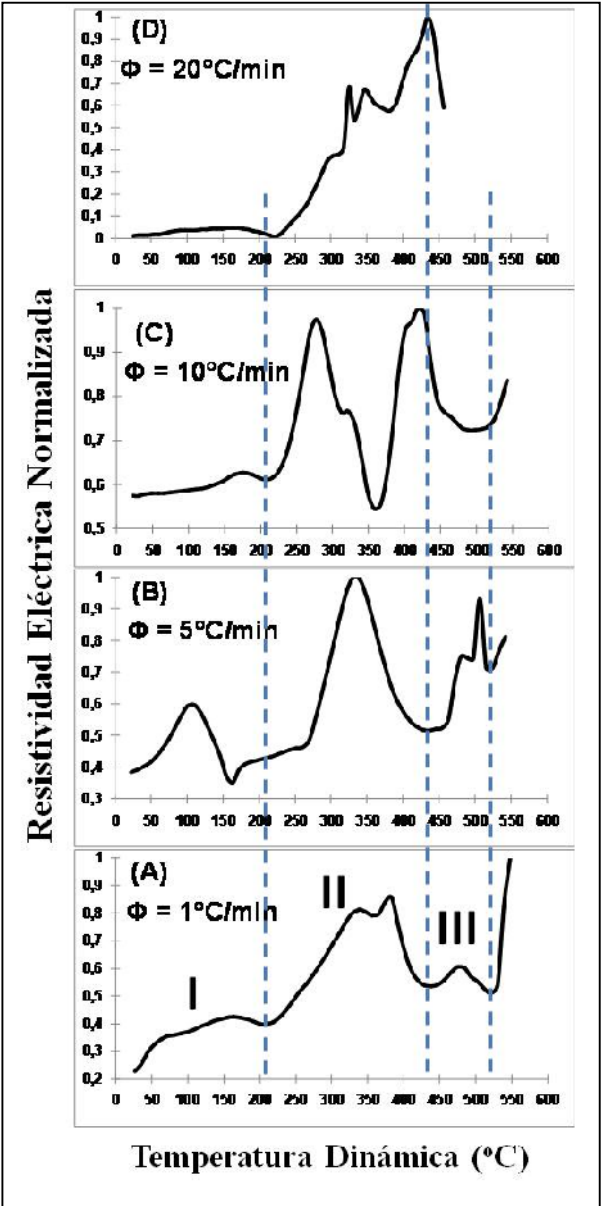


Fig. 1. Resistividad eléctrica normalizada en función de la temperatura dinámica, a tasas de calentamiento lineal constante de: 1, 5, 10 y 20 °C/min. (Figura reproducida de la referencia [41] con permiso de Acta Microscopica).

Implementación del modelo de Mittemeijer

En el desarrollo e implementación del modelo de Mittemeijer [8-9], a través de la ecuación (11), se han considerado los primeros eventos de transformación de fases en la aleación. Para estos eventos se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET), con sus respectivos patrones de difracción, a través de la figura 2, para muestras envejecidas isotérmicamente a las temperaturas de 85 y 120°C, respectivamente.

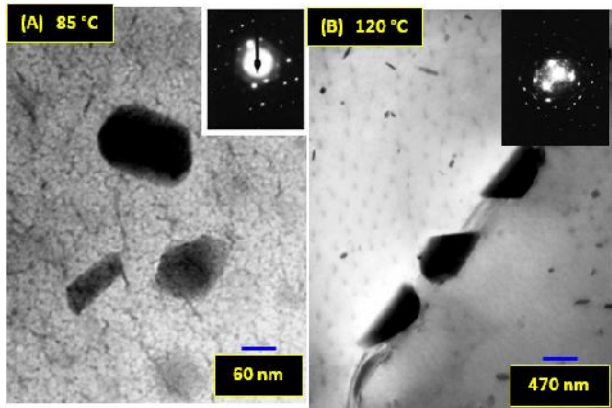


Fig. 2. Imágenes (A y B) de MET en campo claro, y sus respectivos patrones de difracción, para envejecimientos artificiales a 85 y 120 °C. (Imágenes reproducidas de la referencia [41] con permiso de Acta Microscópica)

En estas imágenes se aprecian, en primer plano, grandes precipitados ($>> 100$ nm) a nivel de la matriz y en los bordes de grano que provienen del proceso de colada, son fases intermetálicas constitutivas, a base de hierro Fe, con altos puntos de fusión: Al-Fe, Al-Fe-Si, Al-Fe-Mn-Si (En la figura 3 se muestran imágenes generadas por electrones secundarios (MEB), y algunos resultados reportados por microanálisis de EDX). En la imagen A, figura 2, se aprecian finamente y dispersos en toda la matriz diminutos precipitados en formación en correspondencia con el abundante conglomerado de $\alpha_{Al} + (Mg-Si)$ reportado por microanálisis de espectroscopía EDX [2], la morfología de estos precipitados no está bien definida, y su distribución es muy densa; además, se observan conglomerados de dislocaciones. La imagen B, figura 2, muestra el consecuente crecimiento de los precipitados a nivel de la matriz de aluminio, comenzando a definirse una morfología alargada. Estas estructuras actúan como centros captadores y/o dispersores de los electrones de conducción, elevando la resistividad eléctrica. El crecimiento de los nuevos y diminutos precipitados explica la formación de la meseta en la curva de la resistividad, Región I [41-43].

La figura 3 muestra las imágenes (A) y (B) generadas por electrones secundarios (MEB), y algunos resultados reportados por microanálisis de EDX, para muestras recocidas isotérmicamente a 125 y 310 °C,

respectivamente. El microanálisis puntual por EDX reporta la presencia de algunas fases precipitadas de: (A): AlMgSiFe, AlMg, AlMgSi; (B): AlMgSiFeTi, AlMgSiCu, AlMgSiFeMn, AlMgSi. Resultados similares se han obtenido a otras temperaturas de envejecimiento artificial.

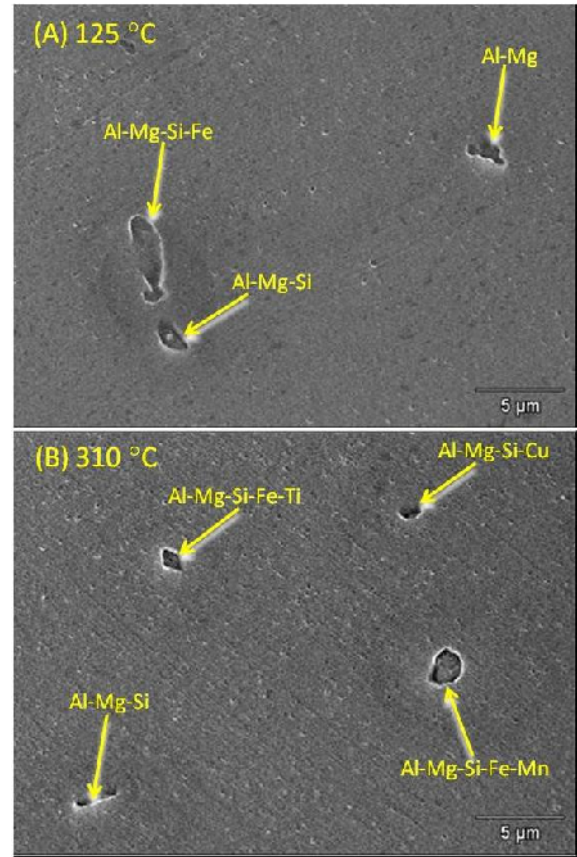


Fig. 3. Imágenes (A y B) de MEB, para muestras envejecidas isotérmicamente a 125 y 310 °C, respectivamente. En estas imágenes aparecen algunas fases precipitadas y se muestra su respectiva composición reportada por microanálisis puntual por EDX.

La *fracción transformada*, α , se determinó mediante la expresión (2), a partir de las curvas de la resistividad eléctrica [41]. Valores de la fracción transformada a etapas fijas de transformación, α' , a las respectivas tasas de calentamiento, se muestran en la tabla 2, a continuación:

Tabla 2. Valores de temperatura a etapas fijas de transformación, α' , y a tasas de calentamiento Φ

Φ (°C/min)	Fracción transformada “ α' ”:									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
	Temperatura (°C)									
1	34	40	44	50	55	64	91	119	135	164
5	62	85	105	120	134	145	155	165	176	195
10	64	69	75	82	88	97	107	119	136	166
20	38	52	68	84	100	122	158	190	220	250
30	108	112	115	118	120	123	126	130	134	145
40	125	190	222	244	260	276	290	307	320	349
50	95	100	106	112	119	127	135	144	159	192
60	27	32	35	38	43	48	55	63	74	97

Al graficar $\ln(T_{\alpha'}^2/\Phi)$ en función de $1/T_{\alpha'}$, se obtienen líneas rectas para cada etapa fija de fracción transformada, α' , estas gráficas se muestran en las figuras 4 a 6, a continuación:

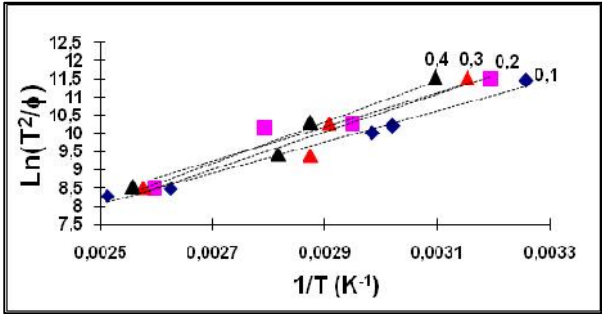


Fig. 4. Gráfica de $\ln(T_{\alpha'}^2/\Phi)$ vs. $1/T_{\alpha'}$, a etapas fijas de α' , de: 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4.

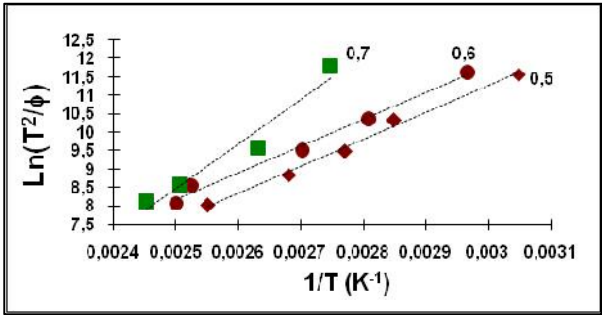


Fig. 5. Gráfica de $\ln(T_{\alpha'}^2/\Phi)$ vs. $1/T_{\alpha'}$, a etapas fijas de α' , de: 0.5, 0.6 y 0.7.

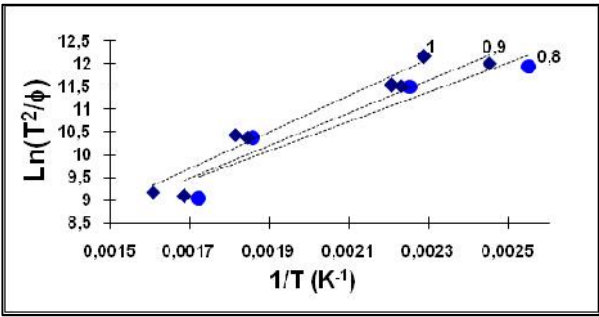


Fig. 6. Gráfica de $\ln(T_{\alpha'}^2/\Phi)$ vs. $1/T_{\alpha'}$, a etapas fijas de α' , de: 0.8, 0.9 y 1.

En la tabla 3 se reportan los valores de los parámetros de ajuste de la ecuación (11), E_a y β/k_o , obtenidos a partir de las gráficas mostradas en las figuras 4 a 6, mostradas anteriormente. También se muestra el coeficiente de correlación lineal al cuadrado, r^2 , como parámetro estadístico que mide la bondad del ajuste.

Tabla 3. Parámetros E_a y β/k_o , a etapas fijas de transformación α'

$\Delta T(^{\circ}C)$	α	$E_a(kJ/mol)$	β/k_o	r^2
20-130	0,1	35,6	$1,7 \times 10^{-5}$	0,988
30-130	0,2	38,9	$7,1 \times 10^{-6}$	0,930
40-130	0,3	43,4	$1,2 \times 10^{-6}$	0,929
40-130	0,4	47,2	$3,8 \times 10^{-7}$	0,954
50-130	0,5	60,8	$3,1 \times 10^{-9}$	0,993
60-130	0,6	63,5	$2,1 \times 10^{-9}$	0,999
80-140	0,7	100,2	$3,3 \times 10^{-14}$	0,951
115-310	0,8	27,0	$1,5 \times 10^{-2}$	0,891
130-330	0,9	30,0	$7,8 \times 10^{-3}$	0,938
150-360	1,0	33,3	$4,5 \times 10^{-3}$	0,972

A partir de los valores del parámetro energía de activación efectiva global, E_a , dados en la tabla 3, se construye la gráfica representada en la figura 7 que muestra el comportamiento de este parámetro con la fracción transformada, α , en el aluminio AA6061 [2].

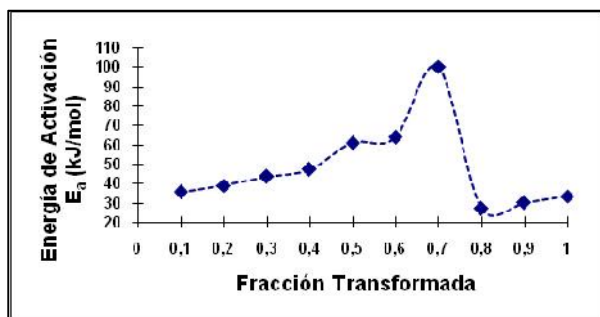


Fig. 7. Comportamiento de la energía de activación efectiva global, E_a , con la fracción transformada, α , en el aluminio AA6061 [2].

El modelo de Mittemeijer [8-9], introduce la variable de ruta β , definida a su vez a través de un modelo cinético específico. Mediante este modelo, y al hacer uso de la ecuación (11), se determina la energía de activación efectiva global que actúa como fuerza motriz en los procesos térmicos dinámicos (o estáticos) de transformación de fases. En este trabajo se obtuvieron valores desde, aproximadamente, 36 kJ/mol (0,38 eV/at) hasta alrededor de 100 kJ/mol (1,08 eV/at). La gráfica de la figura 7 muestra el comportamiento de la energía de activación efectiva global con la fracción transformada, en el intervalo de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta, aproximadamente, los 300 °C, a las tasas de calentamiento implementadas, la gráfica es de un comportamiento exponencial creciente a partir del 0% de fracción transformada hasta alcanzar un máximo alrededor de los 100 kJ/mol a aproximadamente el 70% de fracción transformada, este aumento continuo de la energía de activación efectiva global se debe a que operan simultánea y probablemente distintos mecanismos asociados a los procesos de nucleación y crecimiento; a partir de este porcentaje de volumen transformado ($\approx 70\%$) comienza un descenso, un tanto exponencial, hasta valores menores de energía de, aproximadamente, 20 kJ/mol (0,21 eV/at), este descenso energético se debe probablemente al agotamiento de los sitios de nucleación, y tanto la tasa de nucleación como la velocidad de crecimiento de los precipitados disminuyen abruptamente [41]. Panseri y Federighi [44], mediante estudios resistométricos isotérmicos en la aleación Al-1,4%Mg₂Si, reportan un

valor de energía de migración de átomos de soluto de aproximadamente 70 kJ/mol (0,75 eV/at), en el intervalo de temperatura de 20 a 160 °C. Kovács y colaboradores [45], empleando medidas de resistividad eléctrica isotérmica en aleaciones de Al-Mg₂Si, en el intervalo de temperatura de 30 a 200 °C, reportan un valor de energía de activación de aproximadamente 40 kJ/mol (0,44 eV/at). Chatterjee y Entwistle [46], a través de medidas de resistividad eléctrica isotérmica en la aleación Al-1,18%Mg₂Si, reportan un valor de energía libre enlazante entre un átomo de Si y una vacancia de aproximadamente 20 kJ/mol (0,21 eV/at). Korngiebel y colaboradores [47], empleando técnicas dilatómetricas y de resistividad eléctrica isotérmica en aleaciones de Al-Mg-Si, en el intervalo de temperatura de 20 a 40 °C, obtienen valores de energías de migración de 37 kJ/mol (0,40 eV/at). Tawfik y colaboradores [48], a partir de medidas de dureza y resistividad eléctrica isotérmica en la aleación Al-12,5%Si-1%Mg, en el intervalo de temperatura de 140 a 230 °C, obtienen energías de activación promedio estimadas en el rango de 97 kJ/mol (1,05 eV/at) a 117 kJ/mol (1,26 eV/at). Esmaeili y colaboradores [49], estudiando por medidas de resistividad eléctrica la aleación AA6111, a temperaturas de envejecimiento isotérmico en el rango de 20 a 180 °C, estiman una energía de activación para el transito de una reacción rápida a una reacción lenta de 42 kJ/mol (0,45 eV/at). Otros estudios han reportado valores muy similares a estos, empleando otras técnicas de investigación [2].

La figura 8 muestra la gráfica que representa el comportamiento del cociente β/k_0 en función de la fracción transformada, α , en el aluminio AA6061, estos valores también se reportan en la tabla 3 [2].

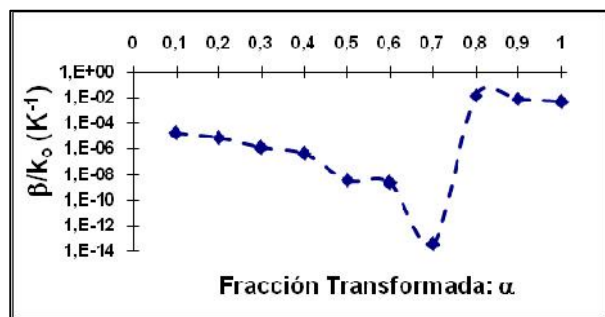


Fig. 8. Comportamiento del cociente β/k_0 con la fracción transformada, α , en el aluminio AA6061 [2].

Ya que no se dispone de un modelo cinético específico que defina a la variable de ruta β , por lo tanto el valor y el comportamiento del factor frecuencia k_0 no es posible determinarlo de una manera directa, de allí que se plantee como posible solución a esta situación la siguiente variante, a continuación.

Variante propuesta

Dada la importancia atribuida a la variable de ruta β , se ha considerado de sumo interés indagar acerca de su comportamiento bajo ciertas condiciones experimentales. En primer lugar, la observación que se hace al modelo de Mittemeijer, en cuanto a la variable de ruta β , deriva del hecho de que, en este modelo, para poder determinar el valor del parámetro pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , se debe considerar, por un lado, a la variable de ruta β como una función numérica constante e igual a la unidad, de tal manera que el término $\ln(\beta)$, presente en la ecuación (11), se anule, lo que permite determinar el valor de k_0 de una manera directa. Esta situación es motivo de objeción puesto que la variable de ruta β no es considerada una función de valor constante, sino que varía en función de la fracción transformada, α . En base a esta situación se deriva una expresión para β , que se obtiene a partir de la ecuación (8), de la forma dada por:

$$\beta = \beta(\alpha) = F^{-1}(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} \quad (12)$$

Esta expresión analítica permite obtener los valores de la variable de ruta β en el intervalo desde $\alpha = 0$ hasta

valores de $\alpha < 1$, puesto que la expresión (12) presenta una indeterminación cuando $\alpha = 1$, debida a la presencia del término logarítmico $[-\ln(1 - \alpha)]$, justo cuando $\alpha = 1$, es decir $[-\ln(1 - \alpha)] = \infty$, para cualquier valor del exponente n . Sin embargo, es de suma importancia resaltar que la variable de ruta β está definida con valores finitos en todo el intervalo de fracción transformada, es decir, $\beta = \beta(\alpha) =$ valores finitos, para todo α , con $0 \leq \alpha \leq 1$. La situación de indeterminación se puede solventar haciendo uso de la Teoría de Límites, es decir, una indeterminación no significa que el límite no exista o no se pueda determinar, en concordancia con esto último la solución de esta indeterminación se ha abordado y confrontado en base a tres criterios matemáticos, a saber:

(a) Aplicación del Teorema del Límite para Sucesiones Infinitas [50]:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \beta = \lim_{n \rightarrow \infty} [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} = 1,$$

de esto se desprende que β converge al valor de la unidad para grandes valores del exponente n , siempre que $\alpha < 1$; puesto que para $\alpha = 1$ persiste una indeterminación del tipo: ∞^0 .

(b) Aplicación de Series de Potencias de Taylor [50]: se considera el límite de la siguiente expresión:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \beta = \lim_{\alpha \rightarrow 1} [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n},$$

esta expresión tiene una solución aproximada al hacer uso de la Serie de Maclaurin [50], para los logaritmos neperianos, así:

$$\ln(1 - \alpha) = -\alpha - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{3} - \frac{\alpha^4}{4} - \dots - \frac{\alpha^n}{n},$$

en el intervalo $-1 \leq \alpha < 1$, por aproximación se obtiene que:

$$\ln(1 - \alpha) \cong -\frac{\alpha^n}{n},$$

tomando el límite a esta expresión, se tiene:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 1} \beta = \lim_{\alpha \rightarrow 1} \left[-\left(-\frac{\alpha^n}{n}\right) \right]^{1/n} \equiv 1,$$

sí y sólo sí $n = 1$, [50].

(c) Aplicación del Método Gráfico de la Pendiente de Chiotti para Soluciones Sólidas Diluidas al Infinito [51]: Puesto que la variable de ruta β presenta valores finitos en todo el intervalo de la fracción transformada, $0 \leq \alpha \leq 1$, en concordancia con esta situación se construye la gráfica de la funcional $(1-\alpha)\beta$, que se muestra en la figura 9, en función de la fracción transformada α , $(1-\alpha)\beta$ vs. α . Las curvas de esta gráfica, para todos los valores enteros de n , presentan un comportamiento parabólico. Además la gráfica, de cada curva, se anula en ambos extremos, para $\alpha = 0$ y para $\alpha = 1$. Las pendientes gráficas para $\alpha = 0$ y para $\alpha = 1$ (pendientes de Chiotti) representan los valores límites de $\beta^{(\alpha \rightarrow 0)}$ y $\beta^{(\alpha \rightarrow 1)}$, respectivamente.

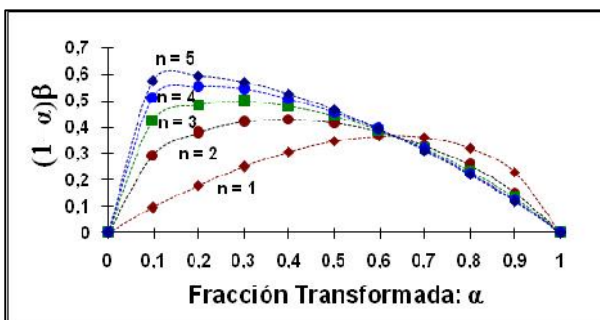


Fig. 9. Comportamiento de la Gráfica de Chiotti, $(1-\alpha)\beta$ vs. α , en función de la fracción transformada, α , para diferentes valores enteros del exponente n [51].

Estos valores límites se obtienen tomando las derivadas respecto a α a partir de la gráfica de la funcional $(1-\alpha)\beta$ vs. α , para los valores extremos, $\alpha = 0$ y $\alpha = 1$, considerando la siguiente expresión:

$$\frac{d[(1-\alpha)\beta]}{d\alpha} = -\beta + (1-\alpha)\frac{d\beta}{d\alpha} \equiv \text{pendiente}$$

Considerando el regimen de soluciones sólidas para dilución al infinito, es decir, cuando $\alpha \rightarrow 0$; y, por definición y en concordancia con la ecuación (12), se

tiene que $\beta^{(\alpha \rightarrow 0)} \equiv 0$, entonces, de la expresión inmediatamente anterior se obtiene la siguiente expresión:

$$\left. \frac{d[(1-\alpha)\beta]}{d\alpha} \right|_{\alpha \rightarrow 0} = \left. \frac{d\beta}{d\alpha} \right|_{\alpha \rightarrow 0} = \text{valor_finito}$$

Para el otro extremo, en regimen de solución sólida para dilución al infinito, es decir cuando $\alpha \rightarrow 1$, se tiene una expresión similar, y en concordancia con los criterios (a) y (b), inmediatamente anteriores, se tiene una expresión de la forma:

$$\left. \frac{d[(1-\alpha)\beta]}{d\alpha} \right|_{\alpha \rightarrow 1} = -\beta|_{\alpha \rightarrow 1} = \text{valor_finito}$$

Finalmente, en consecuencia, y de acuerdo a los criterios esgrimidos: (a), (b) y (c), se puede aseverar de una manera concluyente que: $\beta^{(\alpha \rightarrow 0)} = 0$, y $\beta^{(\alpha \rightarrow 1)} \equiv 1$.

La figura 10 muestra la gráfica de la variable de ruta β en función de la fracción transformada, α , presentando varias curvas paralelas entre si, generadas a partir de distintos valores enteros del exponente n . Se observa un comportamiento un tanto parabólico de la variable β en función de α . De esta misma gráfica también se aprecia que la variable de ruta β alcanza el valor de la unidad donde todas las curvas, para sus respectivos valores enteros de n , se solapan o superponen, este valor se alcanza, aproximadamente, a un 64% de fracción transformada, para todo valor de n ; para luego converger a la unidad ($\beta \equiv 1$).

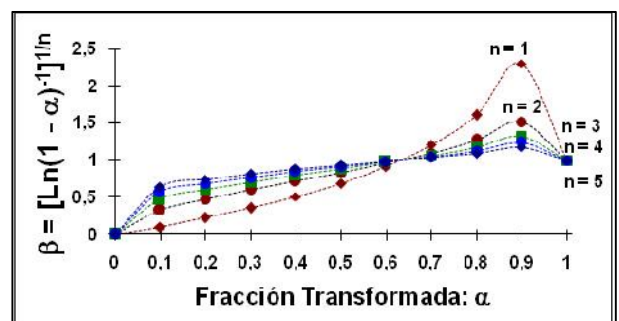


Fig. 10. Comportamiento de la variable de ruta β en función de la fracción transformada, α , para diferentes valores enteros del exponente n .

En segundo lugar, además de la variación parabólica de la variable de ruta β con la fracción transformada, esta función muestra un comportamiento o variación casi exponencial con el tiempo cuando se considera un proceso de transformación de fases conducido isotérmicamente (variación con el tiempo, a temperatura constante), tal como se puede apreciar en la gráfica de la figura 11, para diferentes valores enteros del exponente n .

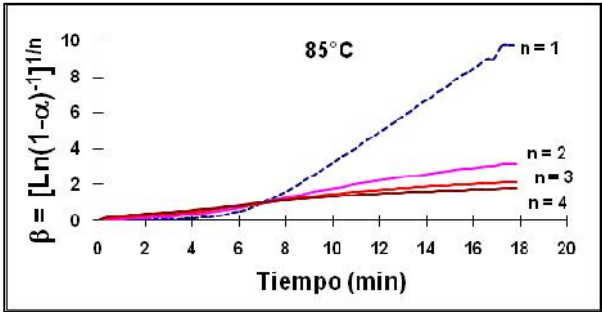


Fig. 11. Comportamiento de la variable de ruta β en función del tiempo, en un experimento isotérmico a 85 °C, para diferentes valores enteros del exponente n . Comportamientos similares se observan a otras temperaturas [2].

Finalmente, la variable de ruta β muestra un comportamiento exponencial con la temperatura cuando se considera un proceso de transformación de fases conducido no-isotérmicamente (variación con la temperatura, a tasa de calentamiento constante), como el que se aprecia en la gráfica de la figura 12, para diferentes valores enteros del exponente n .

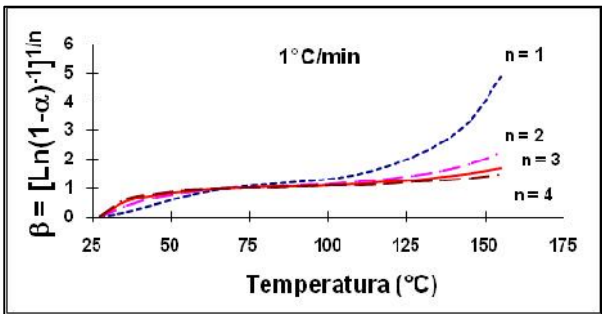


Fig. 12. Comportamiento de la variable de ruta β en función de la temperatura, en un experimento no-isotérmico desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 175 °C a una tasa de calentamiento de 1°C/min, para valores enteros del exponente n . Comportamientos similares se observan a otras tasas de calentamiento [2].

Las gráficas mostradas en las figuras 10, 11 y 12 sugieren que la variable de ruta β sea definida como:

$$\beta \equiv \beta[\alpha(T;t;\Phi)] \tag{13}$$

Como ya ha sido mencionado, la limitante en el modelo de Mittemeijer es el no poder determinar, de una manera directa y sin restricciones, el valor del parámetro pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , al no contar con un modelo cinético específico que defina a la variable de ruta β , esta situación queda solventada al considerar los valores de la función paramétrica β/k_0 mostrados en la tabla 3 y en la figura 8 para cada valor de una etapa fija de transformación α' . Al considerar la ecuación (12), y asumiendo valores del parámetro n ($1 \leq n \leq 3$) obtenidos a partir de la implementación de un modelo que considera los parámetros fracción transformada, α , y la tasa de transformación, da/dt (ecuación 9). A partir de este intervalo de valores de n se construye una familia de curvas de la variable de ruta β , para cada tasa de calentamiento, esta gráfica se muestra en la figura 13 [2]. Este intervalo de valores de n es un indicador del carácter difusivo del proceso, y del crecimiento de diversas formas de partículas de pequeñas dimensiones, tal como se aprecia en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) mostradas en la figura 2, con incremento y posterior decrecimiento de la tasa de nucleación [7], y probablemente otro tipo de mecanismo actuante. Al interpolar estas curvas para cada valor de etapa fija de transformación, α' , se puede, finalmente, determinar por aproximación el valor del parámetro pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , y su comportamiento con la fracción transformada. La figura 13 muestra la gráfica que ilustra el comportamiento de la variable de ruta β en función de la fracción transformada, α , para cada valor del parámetro n , y a su respectiva tasa de calentamiento, en el aluminio AA6061. Se observa un comportamiento paralelo entre las curvas, con solapamiento entre sí a un 64% de fracción

transformada de esta variable para todas las tasas de calentamiento implementadas [2].

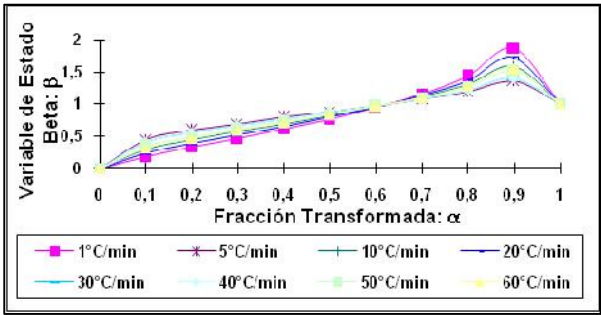


Fig. 13. Comportamiento de la variable de ruta β con la fracción transformada α , para valores del parámetro n , en el intervalo $1 \leq n \leq 3$, y a su respectiva tasa de calentamiento, en el aluminio AA6061.

Después de sucesivas interpolaciones y cálculos, finalmente se obtienen los valores del parámetro pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , y su variación con la fracción transformada, a diferentes tasas de calentamiento. La figura 14 muestra la gráfica del comportamiento de este parámetro con la fracción transformada en el aluminio AA6061. Se aprecia un fuerte solapamiento o superposición entre todas las curvas para todas las diferentes tasas de calentamiento estudiadas [2].

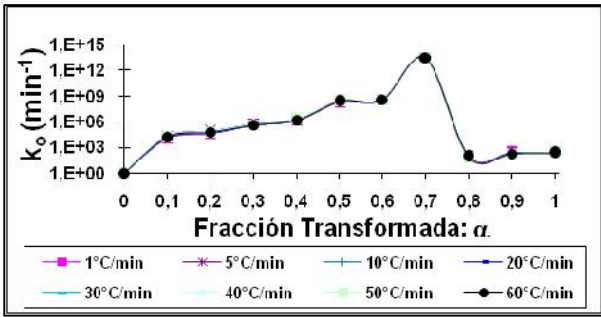


Fig. 14. Comportamiento del parámetro factor pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , con la fracción transformada, α , a diferentes tasas de calentamiento Φ , en el aluminio AA6061. Se aprecia el fuerte solapamiento o superposición entre todas las curvas para las diferentes tasas de calentamiento [2].

De esta gráfica (figura 14) se observa que el factor frecuencia k_0 tiende a tener una muy débil dependencia con el parámetro n , es decir la frecuencia de ocurrencia de reacciones es independiente de la morfología de los precipitados [7]. El comportamiento de k_0 se inicia con

valores del orden de 10^4 min^{-1} alcanzando valores máximos, entre el 60 y el 70 % de fracción transformada, del orden de 10^{15} min^{-1} hasta decaer a valores del orden de 10^2 min^{-1} , para valores próximos al 100 % de fracción transformada. Panseri y Federighi [44] reportan un valor de la frecuencia de saltos de un átomo de soluto de $3 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$. En la curva obtenida para el parámetro k_0 en función de la fracción transformada, para todas las tasas de calentamiento implementadas, se aprecia, también, la no dependencia que tiene este parámetro con la tasa de calentamiento, es decir k_0 tiene una relación directamente proporcional con la temperatura ($k_0 \propto k_0(T)$), y ninguna con la tasa de calentamiento. Se observa que entre la curva de la energía de activación efectiva global, E_a , a escala lineal, y la curva del factor pre-exponencial, k_0 , a escala logarítmica, en función de la fracción transformada α , se aprecia un comportamiento paralelo, sin considerar el orden de magnitud de cada uno de estos parámetros. En concordancia con la expresión dada por la ecuación (8), y al hacer algunos rearrreglos y despejes, se obtiene una expresión para el parámetro n , en función de la tasa de calentamiento, de la forma dada por:

$$n = n(\Phi_i) = \frac{\ln[-\ln(1 - \alpha)]}{\ln(\beta)}, \quad (14)$$

Al considerar todo el intervalo de valores de α , $0 \leq \alpha \leq 1$, y los valores de la variable de ruta β generados a partir de la gráfica de la figura 13, y al mismo tiempo implementando la ecuación (14), se determina el valor del parámetro n y su comportamiento con la fracción transformada, α , y la tasa de calentamiento, Φ . Al graficar el parámetro n en función de la tasa de calentamiento, Φ , se obtiene una curva oscilante como la que se muestra en la gráfica de la figura 15. De esta gráfica se aprecia que el coeficiente n oscila alrededor del valor de dos (2), en función de la tasa de calentamiento, con una muy leve tendencia al crecimiento, en el intervalo $1.3 \leq n \leq 2.8$. Por lo tanto se pudiera considerar que el parámetro n tiene un

comportamiento cuasi-lineal y cuasi-constante con la tasa de calentamiento, es decir n muestra muy poca dependencia con la tasa de calentamiento. Este comportamiento del parámetro n , alrededor de este valor (2), es un indicador del carácter difusivo del proceso, y del crecimiento de diversas formas de partículas de pequeñas dimensiones con incremento y posterior decrecimiento de la tasa de nucleación [7], y probablemente otro tipo de mecanismo actuante.

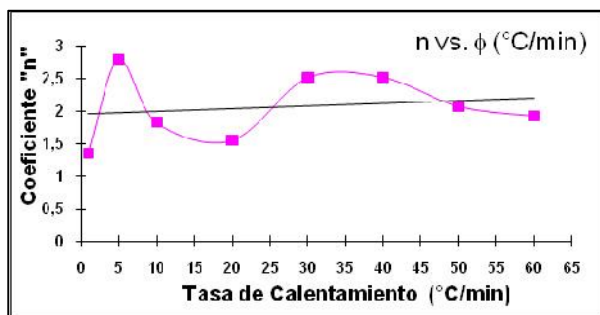


Fig. 15. Comportamiento del coeficiente n en función de la tasa de calentamiento Φ , en el aluminio AA6061. Se aprecia una curva oscilatoria alrededor del valor de dos (2), $1.3 \leq n \leq 2.8$, con una muy ligera tendencia al crecimiento [2].

CONCLUSIONES

- La implementación y aplicación del modelo de Mittemeijer permitió determinar y evaluar la energía de activación efectiva global, E_a , para las reacciones de transformación microestructural en el aluminio AA6061. Se ha encontrado que este parámetro muestra un comportamiento exponencial-parabólico con la fracción transformada; alcanzando valores desde, aproximadamente, 30 kJ/mol (0,32 eV/at) a partir del 10% de fracción transformada hasta un máximo alrededor de 100 kJ/mol a aproximadamente el 70%; este aumento se debe a que operan mecanismos de nucleación y crecimiento de los precipitados. Posteriormente se inicia un descenso hasta valores menores de, aproximadamente, 20 kJ/mol (0,21 eV/at); esto se debe al agotamiento de los sitios de nucleación, y tanto la tasa de nucleación como la velocidad de crecimiento de los precipitados disminuyen abruptamente.

- La variante propuesta, basada en criterios matemáticos y en el Método Gráfico de la Pendiente de Chiotti para Soluciones Sólidas Diluidas al Infinito, permitió la determinación y evaluación de la variable de ruta β propuesta en el modelo de Mittemeijer. Se encontró que β depende exponencial y parabólicamente de la fracción transformada; así como también de la temperatura, el tiempo y el orden de reacción. En régimen de dilución al infinito se encontró que: $\beta^{(\alpha \rightarrow 0)} = 0$, y $\beta^{(\alpha \rightarrow 1)} \cong 1$.
- La determinación de β permitió establecer el modelo cinético específico, e hizo posible la determinación y evaluación del factor pre-exponencial de frecuencia de reacción, k_0 , en función de la fracción transformada. Se encontró que k_0 , a escala logarítmica, muestra un comportamiento similar al de la energía de activación efectiva global, E_a , a escala lineal; observándose que las curvas generadas por estos dos parámetros son paralelas, independientemente del orden de magnitud. El comportamiento de k_0 se inicia con valores del orden de 10^4 min^{-1} alcanzando valores máximos, alrededor del 70% de la fracción transformada, en el orden de 10^{15} min^{-1} hasta decaer a valores del orden de 10^3 min^{-1} . Se observó que este factor muestra poca dependencia con la tasa de calentamiento, es decir, k_0 tiene una relación directamente proporcional con la temperatura; además de mostrar poca dependencia con el orden de reacción, n .
- El parámetro orden de reacción, n , varía en el intervalo $1.3 \leq n \leq 2.8$, y exhibe un comportamiento oscilatorio amortiguado, cuasi-lineal y cuasi-constante con la tasa de calentamiento, Φ , es decir, muestra poca dependencia con ésta. Este comportamiento está asociado al carácter difusivo del proceso, a la nucleación y crecimiento de

diversas formas de partículas de pequeñas dimensiones, con incremento y posterior decrecimiento de las tasas de nucleación y crecimiento, y a la posible acción de otros tipos de mecanismos.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, por el financiamiento para el desarrollo de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Mukhopadhyay P. (2012). “Review Article: Alloy Designation, Processing, and Use of AA6XXX Series Aluminium Alloys”. *International Scholarly Research Network, ISRN Metallurgy*, Volume 2012, Article ID 165082, 15 pages, doi:10.5402/2012/165082.
- [2] Ochoa-M., José Luis, (2010). “Estudio del Fenómeno de Precipitación en la Aleación de Aluminio AA6061 Mediante Medidas de Resistividad Eléctrica, Calorimetría y Técnicas Microscópicas”. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela. Depósito Legal N° If-4872010600276.
- [3] Ochoa-M., J. L., A. R. Arias P., y J. M. Morales L. (2013). “Estudio en la región de las zonas de Güinier_Preston en el aluminio AA6061 seguido por resistividad eléctrica y microscopía”. *Acta Microsc.* 22(1):126-135.
- [4] Insua D. R., Insua S. R., Jiménez J. M. (2000). “Simulación: Métodos y Aplicaciones”. *Alfaomega S. A., Grupo Editor*, ISBN 970-15-0509-3, México.
- [5] Liu F., Sommer F., Mittemeijer E. J. (2007). “Analysis of the kinetics of phase transformations; roles of nucleation index and temperature dependent site saturation, and recipes for the extraction of kinetic parameters”. *J. Mater. Sci.*, 42:573–587, DOI 10.1007/s10853-006-0802-4.
- [6] Porter D. A. and Easterling K. E. (1981). “Phase Transformations in Metals and Alloys”. New York, Van Nostrand Reinhold Company. ISBN 0-442-30439-0, ISBN 0-442-30440-4 (pbk.). Cap. 1, pp. 1-59; Cap. 5, pp. 263-381.
- [7] Christian J. W. (1975). “The Theory of Transformations in Metals and Alloys., Part I: Equilibrium and General Kinetic Theory”. Second Edition, Pergamon Press. ISBN 0-08-018031-0. Cap. 1, pp. 1-20; Cap. 12, pp. 525-556.
- [8] Mittemeijer E. J. (2010). “Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems”. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-642-10499-2, e-ISBN 978-3-642-10500-5. DOI: 10.1007/978-3-642-10500-5. Cap. 7, pp. 303-337; Cap. 9, pp. 371-461.
- [9] Mittemeijer E. J. (1992). “Review: Analysis of the kinetics of phase transformations”. *J. Mater. Sci.*, 27:3977-3987.
- [10] Liu F., Sommer F., Bos C. and Mittemeijer E. J. (2007). “Analysis of solid state phase transformation kinetics: models and recipes”. *International Materials Reviews* 52(4): 193-212.
- [11] Liu F., Sommer F., and Mittemeijer E. J. (2004). “An analytical model for isothermal and isochronal transformation kinetics”. *J. Mater. Sci.*, 39: 1621-1634.
- [12] Liu F., Sommer F., Mittemeijer E. J. (2004). “Determination of nucleation and growth mechanisms of the crystallization of amorphous

- alloys; application to calorimetric data". *Acta Mater.* 52: 3207–3216.
- [13] Liu F., Sommer F., Mittemeijer E. J. (2004). "Parameter determination of an analytical model for phase transformation kinetics: application to crystallization of amorphous Mg–Ni alloys". *J. Mater. Res.* 19: 2586–2596.
- [14] Kempen A. T. W., Sommer F., Mittemeijer E. J. (2002). "Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth". *J. Mater. Sci.*, 37: 1321-1332.
- [15] Mittemeijer, E. J. and F. Sommer (2002). "Solid State Phase Transformation Kinetics: A Modular Transformation Model". *Zeitschrift für Metallkunde*, 93: 352-361.
- [16] Kempen, A. T. W., Sommer F., and Mittemeijer E. J. (2002). "The Isothermal and Isochronal Kinetics of the Crystallisation of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀P₂₀Ni₁₀". *Acta Mater.*, 50: 1319-1329.
- [17] Rossiter P. L. (1987). "The Electrical Resistivity of Metals and Alloys". Cambridge University Press. ISBN: 0-521-24947-3, ISBN: 0-521-40872-5. Cap. 2, pp. 30-75.
- [18] Luiggi A. N. J., Valera M., Rodriguez J. P., Prin J. J. (2014) "Research Article: Experimental Study of the Interaction between Recrystallization and Precipitation Processes of an AA8011 Commercial Alloy". Hindawi Publishing Corporation Journal of Metallurgy Volume 2014, Article ID 345945, 17 pages.<http://dx.doi.org/10.1155/2014/345945>.
- [19] González V., López R., Luiggi A. N. J. (2006). "Efecto de tratamiento isotermico sobre los cambios de fases de una aleación AA8011". *Revista Mexicana de Física* S52(3): 147–149.
- [20] Luiggi A. N. J. (2005). "Isochronal Study of Al-Mg, Al-Mn, and Al-Mn-Mg Alloys Using Electrical Resistivity and Thermoelectric Power". *Mater. Res.* 8(1):31-37.
- [21] Luiggi A. N. J. (2004). "Non-isothermal and isothermal kinetics in commercial 3003 alloys studied by electrical resistivity". *Ciencia* 12(1): 32 – 44.
- [22] Kolmogorov A. N. (1937). "Static theory of metals crystallization". *Akad. Nauk. SSSR. IZV., Ser. Math.*, 1: 355-359.
- [23] Johnson, W.; Mehl, K. (1939, 2010). "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth". *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.* 195:416-458; reprinted in *Metall. Mater. Trans. A.* (2010); 41A: 2713-2775.
- [24] Avrami M. (1940). "Kinetics of Phase Change. II*, Transformation-Time Relations for Distribution of Nuclei". *J. Chem. Phys.*, 8: 212-224.
- [25] Sun N. X., Liu X. D., and Lu K. (1996). "An Explanation To The Anomalous Avrami Exponent" *Scripta Materialia*, 34(8): 1201-1207.
- [26] Raju S. and Mohandas E. (2010). "Kinetics of solid state phase transformations: Measurement and modelling of some basic issues". *J. Chem. Sci.*, 122(1): 83-89.
- [27] Donoso E. (2014). "Estudio cinético de las reacciones de recocido en aleaciones de Cu-Ni-Fe". *Revista De Metalurgia* 50(3):1-5. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.020>.

- [28] Farjas J. and Roura P. (2014). "Exact analytical solution for the Kissinger equation: Determination of the peak temperature and general properties of thermally activated transformations". *Thermochimica Acta* 598: 51–58.
- [29] Pogatscher S., AntrekowitschlH., Ebner T., Uggowitzer P. J. (2012). "The Role Of Co-Clusters In The Artificial Aging Of AA6061 And AA6060". *TMS Light Metals*, pp. 415-420.
- [30] Torrens-Serra J., Venkataraman S., Stoica M., Kuehn U., Roth S. and Eckert J. (2011). "Non-Isothermal Kinetic Analysis of the Crystallization of Metallic Glasses Using the Master Curve Method". *Materials*, 4:2231-2243; doi:10.3390/ma4122231.
- [31] Baumann W, Leineweber A., Mittemeijer E. J. (2010). "Failure of Kissinger(-like) methods for determination of the activation energy of phase transformations in the vicinity of the equilibrium phase-transformation temperature". *J. Mater. Sci.*, 45:6075–6082. DOI 10.1007/s10853-010-4693-z.
- [32] Kumar Rai A., Raju S., Jeyaganesh B., Mohandas E., Sudha R., Ganesan V. (2009). "Effect of heating and cooling rate on the kinetics of allotropic phase changes in uranium: A differential scanning calorimetry study". *J. Nucl. Mater.* 383: 215–225.
- [33] Liu Y. C., Sommer F., Mittemeijer E. J. (2006). "The austenite–ferrite transformation of ultralow-carbon Fe–C alloy; transition from diffusion- to interface-controlled growth. *Acta Mater.* 54: 3383–3393.
- [34] Kempen A. T. W., Nitsche H., Sommer F., and Mittemeijer E. J. (2002). "Crystallization Kinetics of Amorphous Magnesium-Rich Magnesium-Copper and Magnesium-Nickel Alloys". *Metall. Mater. Trans. A*, 33A:1041-1050.
- [35] Mittemeijer E. J., van Gent A. and van der Schaaf P. J. (1986). "Analysis of Transformation kinetics by Nonisothermal Dilatometry". *Metall. Trans. A*, 17A: 1441-1445.
- [36] Mittemeijer E. J., Cheng L., van der Schaaf P. J., Brakman C. M. and Korevaar B. M. (1988). "Analysis of Noisothermal Transformation Kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites". *Metall. Trans. A*, 19A: 925-932.
- [37] Pérez-Maqueda L. A., Criado J. M. and Sánchez-Jiménez P. E. (2006). "Combined Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: A Powerful Tool for the Simultaneous Determination of Kinetic Parameters and the Kinetic Model without Previous Assumptions on the Reaction Mechanism". *J. Phys. Chem. A*, 110(45):12456-12462.
- [38] Khawam A. and Flanagan D. R. (2006). "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals". *J. Phys. Chem. B*. 110(35):17315-17328.
- [39] Khawam A. and Flanagan D. R. (2006). "REVIEW: Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective". *J. Pharm. Sci.*, Vol. 95, No. 3: 472-498. doi 10.1002/jps.20559.
- [40] Vyazovkin S. (1997). "Evaluation of Activation Energy of Thermally Stimulated Solid-State Reactions under Arbitrary Variation of Temperature". *J. Comput. Chem.* 18(3): 393-402.

- [41] Ochoa-M., J. L. (2014). "Interpretación De Las Transformaciones De Fase En Régimen No-Isotérmico En El Aluminio AA6061 Mediante El Modelo Termocinético De Ozawa: Parte I". *Acta Microsc.* 23(3): 223-235.
- [42] Ochoa-M., J. L. (2014). "Caracterización De Las Transformaciones De Fase A Través De Modelos Termocinéticos En El Aluminio AA6061". Tópico S05, ID: 4541. Proceeding del 14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET_2014: 1-5. ISBN: 978-987-692-043-8.
- [43] Ochoa-M. J. L., Reyna R. J. J., Arias P. A. R. (2014). "Desarrollo E Implementación De Modelos Termocinéticos A Través De Algoritmos De Optimización Para La Interpretación De Las Transformaciones De Fase En El Aluminio AA6061". Tópico S18, ID: 5087. Proceeding del 14º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET_2014: 1-5. ISBN: 978-987-692-043-8.
- [44] Panseri C. and Federighi T. (1966). "A Resistometric Study of Preprecipitation in an Aluminium-1.4% Mg₂Si alloy". *J. Inst. Metals.* 94: 99-107.
- [45] Kovács I., Lendvai J. and Nagy E. (1972). "The Mechanism of Clustering in Supersaturated Solid Solutions of Al-Mg₂Si Alloys". *Acta Met.*, 20: 975-.
- [46] Chatterjee D. K. and Entwistle K. M. (1973). "A study of effect of magnesium loss and of the addition of copper on the ageing of aluminium-magnesium-silicon alloys". *J. Inst. Metals*, 101: 53-59.
- [47] Korngiebel E., Löffler H. and Oettel W. (1975). "On the kinetics of the decomposition of Al-Mg-Si alloys". *Phys. Stat. Sol. (a)* 30, K125: K125-K127.
- [48] Tawfik N. L., Abdel H. E. M. and Kassem N. E. (1997). "Hardness and electrical resistivity changes during ageing of rapidly solidified Al-12.5Si-1Mg alloy". *Mater. Trans., JIM*, 38: 401-405.
- [49] Esmaeili S., Poole W. J. and Lloyd D. J. (2000). "Electrical resistivity studies on the precipitation behaviour of AA-6111". *Mater. Sci. Forum*, 331-337: 995-1000.
- [50] Granville W. A. (1963). "Cálculo Diferencial e Integral". Ediciones UTEHA, México.
- [51] Cho, S. -A. and Ochoa, J. L. (1997). "Chiotti integration of Gibbs-Duhem relation and unequivocal determination of limiting partial thermodynamic quantities at infinite dilution of binary solution system". *Berichte der Bunsen-Gesellschaft: Phys. Chem.* 101(6):910-923.