

# INTERPRETACIÓN DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE EN RÉGIMEN NO-ISOTÉRMICO EN EL ALUMINIO AA6061 MEDIANTE EL MODELO TERMOCINÉTICO DE OZAWA: Parte I

Ochoa-M., J. L.

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: Mayo 2014. Aprobado: Noviembre 2014.

Publicado: Noviembre 2014.

## RESUMEN

En este trabajo se hace una breve descripción del concepto de transformación de fase. Se consideran e implementan modelos para reacciones de transformación no-isotérmica. El estudio experimental es seguido a partir de medidas de resistividad eléctrica delimitándose tres regiones muy bien definidas donde ocurren reacciones en el aluminio AA6061. Se determinan la fracción transformada y la tasa de transformación, y a partir de estos parámetros, y mediante el empleo del modelo termocinético de Ozawa para transformaciones no-isotérmicas se obtuvo la función calentamiento del proceso que aporta información sobre la tasa de nucleación y la velocidad de crecimiento de los precipitados en esta aleación. Se encontró que esta función, e implícitamente la tasa de nucleación, genera una curva tipo Gaussiana que alcanza su máximo valor alrededor de los 130 °C. Mediante el modelado y la técnica de microscopía electrónica de transmisión se encontró que el proceso de nucleación ocurre preferencialmente en los bordes de grano.

**Palabras Clave:** aluminio AA6061, resistividad eléctrica, transformaciones de fase, modelo termocinético de Ozawa, función calentamiento del proceso.

## INTERPRETATION OF THE PHASE TRANSFORMATIONS IN NON-ISOTHERMAL REGIME IN ALUMINUM AA6061 THROUGH THE OZAWA'S THERMOKINETIC MODEL: Part I

### ABSTRACT

This work presents a brief description of the concept of phase transformation. It considers and implements models for non-isothermal reactions. The experimental study is based on electrical resistivity measurements, limiting three well defined regions where reactions occur in aluminum AA6061. The transformed fraction and the transformation rate is determined, and by using of the Ozawa's thermokinetic model for non-isothermal transformations the heating function of the process that provides information on the rate of nucleation and the growth velocity of the precipitates in the alloy was determined. It is found that this function, and implicitly the nucleation rate, generates a Gaussian curve with a peak around 130 °C. By modeling and transmission electron microscopy it was found that the nucleation process occurs preferentially at grain boundaries.

**Keywords:** AA6061 alloy, electrical resistivity, phase transformations, Ozawa's thermokinetic model, heating function of the process.

### INTRODUCCIÓN

Una fase puede ser definida como una porción de un sistema (aleación) cuyas propiedades y composición son homogéneas y las cuales son físicamente distintas de las otras partes del sistema. La transición o cambio de fase es el paso de una sustancia de una fase a otra fase que

coexiste con la primera [1-2]. Toda transformación de fase requiere de un rearrreglo del ensamblaje de la microestructura. Las reacciones de transformación son distinguidas por sus fuerzas motrices, entendiéndose por fuerza motriz para una transformación como la diferencia

en energía libre (energía libre de Gibbs) entre los estados inicial y final del sistema, esta diferencia provee una energía motriz o potencial termodinámico para el cambio [3]. *La termodinámica* puede, por lo tanto, ser empleada para determinar la fuerza motriz para la transformación, pero no puede dar información acerca de que tan rápida (o lenta) procederá la transformación. El estudio de que tan rápido o lento ocurre el proceso de transformación de fase pertenece al campo de *la cinética*.

El estudio de la cinética de las transformaciones en estado sólido ha sido dirigido, en su mayor parte, isotérmicamente, puesto que la cinética desde este punto de vista es más simple y más cómoda de manipular que desde el punto de vista no-isotérmico; además las medidas isotérmicas son sólo posibles cuando el tiempo de respuesta térmica del sistema de medida es pequeño comparado con la tasa del proceso (ver sección: Fracción transformada y tasa de transformación).

La variante de Ozawa es un modelo teórico-experimental desarrollado a partir de la fórmula de la Probabilidad de Poisson [4]. La Distribución Exponencial de Poisson se refiere a ciertos procesos que pueden ser descritos con una variable aleatoria discreta, en este caso la probabilidad viene dada por la expresión:  $P_i = \frac{E^i e^{-E}}{i!}$

[5-6]. Este modelo es aplicado al estudio de la cinética no-isotérmica en los procesos de nucleación y crecimiento. La ecuación de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) es aplicada en régimen no-isotérmico [3]:

$$-\ln(1 - \alpha) = Zt^n, \quad (1)$$

en esta expresión “ $\alpha$ ” representa la fracción transformada y “ $t$ ” el tiempo. Los parámetros  $Z$  y  $n$ , respectivamente, son la constante de reacción y el denominado exponente de Avrami asociado a la tasa de nucleación y a la dimensión y velocidad de crecimiento

lineal del núcleo. Esta aplicación constituye un método para el análisis de la cinética del proceso de cristalización en polímeros a partir de las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), a tasas de calentamiento (o enfriamiento) constantes [4]. Para procesos no-isotérmicos Ozawa presenta una expresión para la fracción de volumen total transformado,  $\alpha(T)$ , dada por:

$$1 - \alpha(T) = e^{-\frac{\chi_c(T)}{\Phi_c^n}}, \quad (2)$$

(y una expresión similar para el proceso de enfriamiento), donde  $\Phi_c$  es la tasa de calentamiento (enfriamiento);  $n$  es un número dependiente de las dimensiones de crecimiento o del orden de la reacción;  $\chi_c$  es la *Función Calentamiento del Proceso (Integral de Temperatura)*, la cual contiene implícitamente la tasa de nucleación y la velocidad de crecimiento de los precipitados.

La ecuación para la tasa del proceso viene dada por:

$$\frac{d\alpha(T)}{dt} = \frac{1}{\Phi_c^{n-1}} [1 - \alpha(T)] \left( \frac{d\chi_c(T)}{dT} \right) \quad (3)$$

Si el proceso es observado a diferentes tasas de calentamiento, los parámetros cinéticos mencionados antes pueden ser obtenidos a partir de la ecuación (2), así:

$$\ln \{-\ln [1 - \alpha(T)]\} = \ln [\chi_c(T)] - n \ln(\Phi_c), \quad (4)$$

al graficar  $\ln \{-\ln [1 - \alpha(T)]\}$  en función de  $\ln(\Phi_c)$ , a una temperatura dada, se obtiene una línea recta;  $n$  y  $\chi_c(T)$  son determinados a partir de la pendiente y el intercepto de la línea. La función calentamiento,  $\chi_c(T)$ , es obtenida como una función de la temperatura.

El envejecimiento artificial no-isotérmico o isócrono, para el análisis de la cinética de las transformaciones de fase, en particular para la obtención de parámetros termocinéticos, ha sido llevado a cabo, comúnmente, mediante el empleo de técnicas de análisis térmico, tales

como: calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimetría (TG). En este trabajo se hace uso de la medida de la resistividad eléctrica, debido a su alta sensibilidad, que permite obtener resultados satisfactorios acerca de estos parámetros termocinéticos. Se hace un estudio sobre el proceso de transformación microestructural en la aleación de aluminio AA6061 a través de la resistividad no-isotérmica en el intervalo de temperatura que va desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 600 °C, a tasas de calentamiento lineal constantes de: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 °C/min. La información aportada por la resistividad permite hacer un análisis aproximado del proceso de descomposición de la aleación en las etapas de transformación. Se discuten los mecanismos más probables que intervienen y gobiernan los procesos involucrados en la formación y transformación de los precipitados formados, se determinan los valores de los parámetros termocinéticos que promueven estas transformaciones a partir de la implementación del modelo termocinético de Ozawa, y otros (ver parte II). La microscopía electrónica de transmisión (MET) es empleada con el objetivo de explicar y correlacionar la microestructura observada con los cambios o variaciones experimentados por la resistividad eléctrica. Esta correlación se hace a través de modelos de conductividad eléctrica (recíproco de la resistividad eléctrica) que determinan e interpretan los mecanismos de dispersión que gobiernan los procesos de dispersión de los electrones de conducción y definen esta propiedad física.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Resistividad eléctrica y tasa de calentamiento

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

[7-8]. En todas las gráficas se observa que la curva trazada por la resistividad muestra un comportamiento no-lineal con la temperatura en todo el intervalo considerado. Entre la temperatura ambiente y aproximadamente 525 °C las fluctuaciones presentes se muestran mejor definidas a tasas de calentamiento bajas:  $\leq 10$  °C/min. Por lo tanto, se considera que las tasas de calentamiento bajas son las más adecuadas, como variable ingenieril, para este tipo de experiencia. Esto se debe a que los tiempos de repuesta, por efecto térmico sobre la aleación al inicio y al final de las reacciones, son más largos, lo que facilita la manifestación macroscópica de las reacciones de transformación que se suceden a nivel de la microestructura. Por otro lado, se encontró que el valor de la resistividad eléctrica a temperatura ambiente se encuentra entre 2,9 y 4,0  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  ( $\approx \pm 2\%$ ), estos valores coinciden con los reportados para el aluminio y sus aleaciones [9-14]. Entre otros detalles, se observó que a altas temperaturas se alcanzan valores entre 15 y alrededor de 60  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ; a partir de 525 °C se produce un brusco y cuasi-lineal aumento de la resistividad que se atribuye a la fuerte agitación térmica y al ablandamiento experimentado por la aleación por efecto del aumento de la temperatura (el material se hace menos viscoso, puesto que para este valor de temperatura la aleación se encuentra relativamente cerca al punto de fusión del aluminio,  $\approx 660$  °C).

En general las curvas de la resistividad eléctrica muestran tres regiones de fluctuaciones importantes muy bien definidas, y han sido demarcadas de la siguiente manera: Región I, desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 200 °C; Región II, desde 200 hasta alrededor de 425 °C; y la Región III, desde 425 hasta 525 °C.

### Fracción transformada y tasa de transformación

Para la obtención de la fracción de volumen total transformado o fracción transformada,  $\alpha$ , tanto en el análisis isotérmico como en el análisis no-isotérmico, se emplea una expresión obtenida a partir de un modelo de difusión [15-19], de la forma:

$$\alpha \equiv \frac{\rho_{(T)} - \rho_{(T_0)}}{\rho_{(T_{M\acute{a}x.})} - \rho_{(T_0)}}, \quad (5)$$

con  $0 \leq \alpha \leq 1$ , donde  $\rho_{(T)}$  representa la resistividad eléctrica medida durante el curso de la transformación,  $\rho_{(T_0)}$  y  $\rho_{(T_{M\acute{a}x.})}$  corresponden a los valores al inicio y al final de la transformación, respectivamente. En el análisis no-isotérmico,  $\rho_{(T_0)}$  y  $\rho_{(T_{M\acute{a}x.})}$  no son normalmente considerados como constantes [19]. Otro método empleado para la determinación de la fracción transformada, en el análisis isotérmico y el no-isotérmico, es el método de las áreas de los picos de fluctuaciones [20-22], dados por:

Para el análisis isotérmico:

$$\alpha(t;T) = \frac{AUC_0^t}{AUC_0^\infty}, \quad (6)$$

donde  $AUC_0^t$  es el área del pico desde 0 hasta t, y  $AUC_0^\infty$  es el área total del pico.

Para el análisis no-isotérmico la fracción transformada presenta una expresión similar, dada por:

$$\alpha(T;t) = \frac{AUC_0^T}{AUC_0^\infty}, \quad (7)$$

Para los primeros eventos de descomposición de la aleación (Región I) se presentan las figuras 2 a 4 donde

se representan las gráficas de la fracción transformada en función de la temperatura de recocido dinámico, para las tasas de calentamiento estudiadas. Al Interpolarse estas curvas a diferentes valores de temperatura, y tasas de calentamiento, se obtienen los valores de la fracción transformada fijos a estas temperaturas y tasas de calentamiento respectivas.

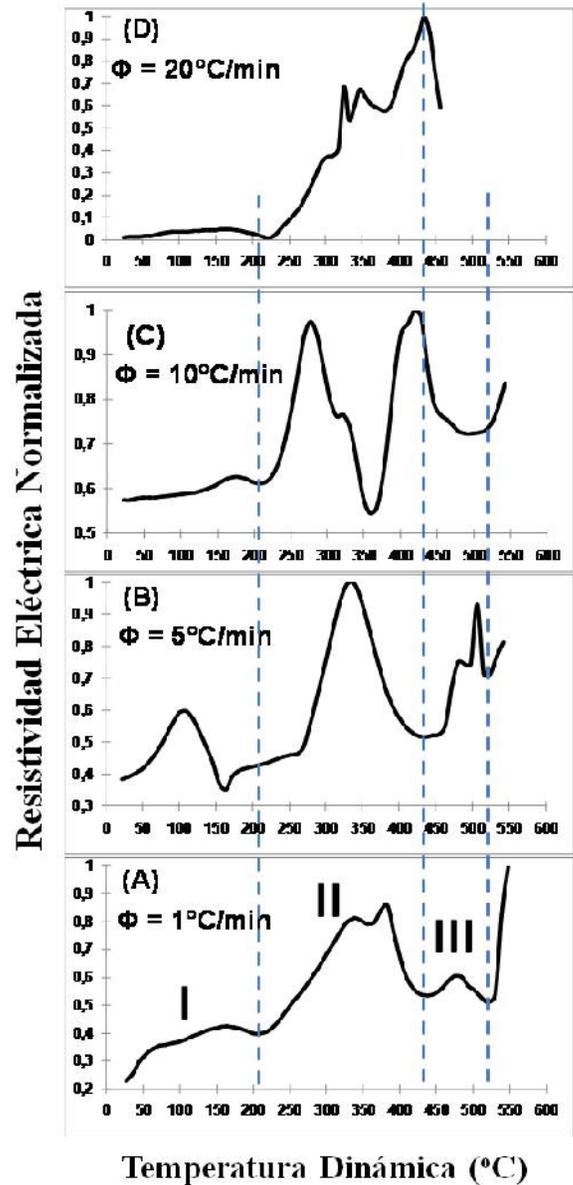
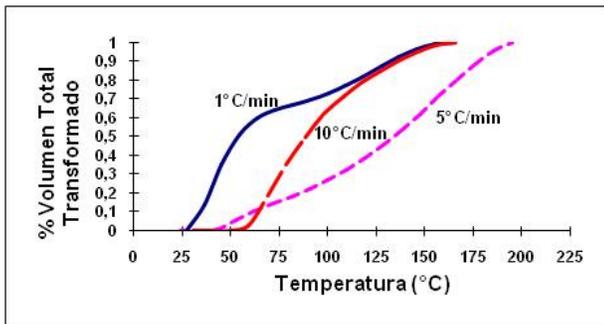
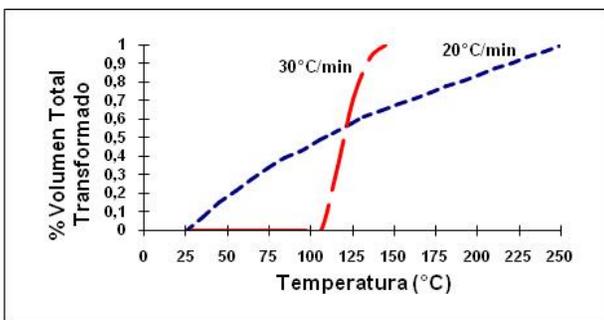


Fig. 1. Resistividad eléctrica normalizada en función de la temperatura dinámica, a tasas de calentamiento lineal constante de: 1, 5, 10 y 20 °C/min. Se aprecian las

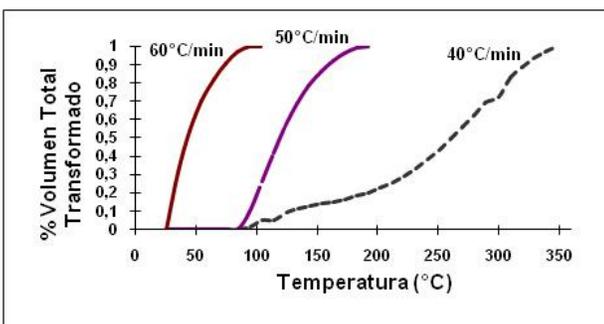
regiones (intervalos) demarcadas como I, II y III a lo largo del eje de la temperatura.



**Fig. 2.** Fracción transformada en función de la temperatura, a tasas de calentamiento de: 1, 5 y 10 °C/min.



**Fig. 3.** Fracción transformada en función de la temperatura, a tasas de calentamiento de: 20 y 30 °C/min.



**Fig. 4.** Fracción transformada en función de la temperatura, a tasas de calentamiento de: 40, 50 y 60 °C/min.

De las gráficas mostradas en estas figuras se aprecia que las máximas fracciones de volumen total precipitado se alcanzan antes de los 200 °C, para casi la totalidad de las tasas de calentamiento estudiadas.

La tasa de calentamiento lineal constante,  $\Phi$ , se define como:

$$\Phi \equiv \frac{dT}{dt}, \quad (8)$$

donde T es la temperatura, y t el tiempo.

Al considerar, a partir de las figuras 2 a 4, la derivada de la fracción de volumen total transformado,  $\alpha$ , con respecto a la temperatura, y combinarla con la definición dada para la tasa de calentamiento,  $\Phi$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dT} \left( \frac{dt}{dt} \right) = \frac{dt}{dT} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Phi} \frac{d\alpha}{dt}, \quad (9)$$

esto significa que la tasa de transformación, en un experimento no-isotérmico, puede ser expresada de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi \frac{d\alpha}{dT} \quad (10)$$

A partir de las figuras 2 a 4, al considerar, gráficamente, las derivadas de las curvas de la fracción transformada con respecto a la temperatura, y hacer uso de la ecuación (10), se obtienen las curvas que representan la tasa de transformación en régimen no-isotérmico variando con respecto a la temperatura [8].

Para el estudio de la cinética de formación y transformación de los precipitados constituidos en la aleación AA6061, y en general, es necesario considerar y determinar dos parámetros de gran importancia, a saber, la fracción de volumen total transformado,  $\alpha$ , y la tasa de

transformación,  $\frac{d\alpha}{dt}$ , ambos parámetros en función de la

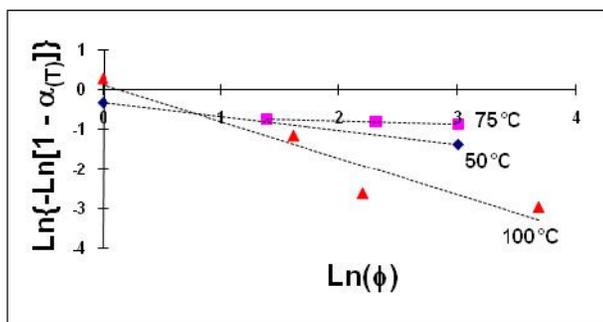
temperatura dinámica [8]. Se ha encontrado que en las primeras etapas de transformación en aleaciones de aluminio (región I) la tasa de transformación es gobernada, principalmente, por la tasa de nucleación y

por la concentración de vacancias en exceso, y en segunda instancia por la velocidad de crecimiento de los precipitados [1,3,7-8]. Como es sabido, las transformaciones en estado sólido son, generalmente, de carácter heterogéneo. En este estudio la tasa de lectura o tiempo de adquisición de datos es de 10 lecturas por microsegundos ( $10 \mu\text{seg}^{-1}$ ) equivalentes a 10 millones de lecturas por segundo ( $10^7 \text{seg}^{-1}$ ), mientras que la máxima tasa de fracción transformada alcanzada en regimen isotérmico fue de  $1,1 \times 10^{-10} \mu\text{seg}^{-1}$  equivalente a  $1,1 \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$ , la relación entre estas cantidades indica una rapidez de adquisición de datos del sistema de medida de más de noventa mil millones de veces más rápido ( $9,09 \times 10^{10}$ ) que la tasa de transformación (para el caso no-isotérmico, se encontró un máxima tasa de transformación de  $0,03 \text{seg}^{-1}$  equivalentes a  $3 \times 10^{-8} \mu\text{seg}^{-1}$ , con una relación de rapidez de adquisición de datos de aproximadamente 300 millones de veces más rápido); estos tiempos de respuesta térmica del sistema de medida son extremadamente pequeños comparados con las tasas de transformación del proceso en ambos regímenes [8].

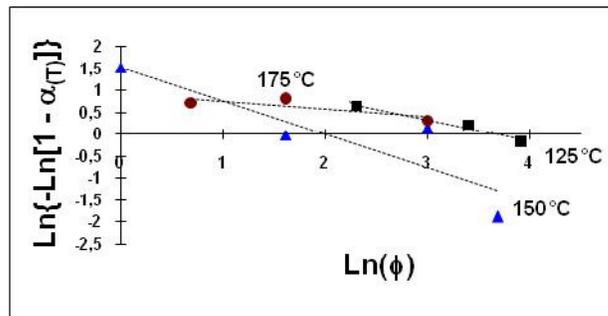
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**Resistividad eléctrica y modelo termocinético de Ozawa**

Las figuras 5 y 6 muestran las gráficas de  $\ln\{-\ln[1 - \alpha(T)]\}$  en función de  $\ln(\Phi_c)$ , a las temperaturas fijas de: 50, 75, 100, 125, 150 y 175 °C.



**Fig. 5.** Gráficas de  $\ln\{-\ln[1 - \alpha(T)]\}$  en función de  $\ln(\Phi_c)$ , en calentamiento dinámico, a las temperaturas de: 50, 75 y 100 °C.



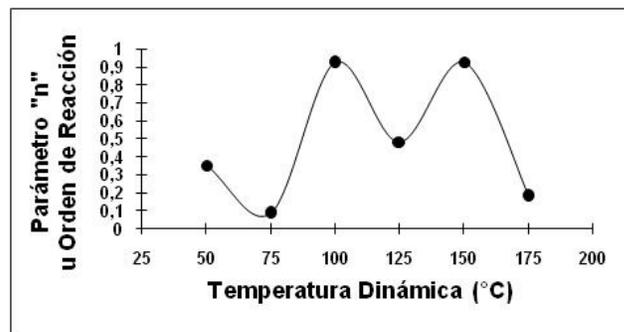
**Fig. 6.** Gráficas de  $\ln\{-\ln[1 - \alpha(T)]\}$  en función de  $\ln(\Phi_c)$ , en calentamiento dinámico, a las temperaturas de: 125, 150 y 175 °C.

La tabla 1 muestra los valores obtenidos de los parámetros ajustados, con su respectivo coeficiente de correlación, a diferentes temperaturas fijas en el recocido dinámico.

**Tabla 1.** Parámetros  $n$  y  $\chi_c$  en el modelo de Ozawa

T (°C)	n	$\chi_{c(T)}$	$r^2$
50	0,3521	0,7133	1
75	0,0865	0,5406	0,9917
100	0,9224	1,1146	0,8978
125	0,4850	5,9459	0,9692
150	0,9252	4,4889	0,9995
175	0,1814	2,5365	0,7133

La figura 7 muestra el comportamiento del parámetro orden de reacción,  $n$ , obtenido a partir del ajuste de las gráficas de  $\ln\{-\ln[1 - \alpha(T)]\}$  en función de  $\ln(\Phi_c)$ .

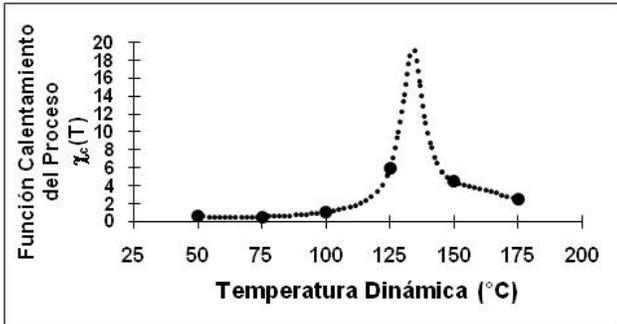


**Fig. 7.** Comportamiento del parámetro orden de reacción,  $n$ , en función de la temperatura.

El comportamiento oscilatorio del parámetro orden de reacción, “ $n$ ”, en el intervalo de temperatura considerado, es un reflejo del comportamiento no-lineal observado en

las curvas de resistividad eléctrica. Los valores observados para “n” indican que el proceso de nucleación ocurre preferencialmente en los bordes o límites de grano, con incremento en la tasa de nucleación [3].

La figura 8 muestra el comportamiento de la función calentamiento del proceso,  $\chi_c(T)$ , en función de las temperaturas fijas, en el recocido dinámico.



**Fig. 8.** Comportamiento de la función calentamiento del proceso,  $\chi_c(T)$ , en función de las temperaturas fijas, en el recocido dinámico.

El modelo matemático aplicado a los parámetros, tasa de transformación-fracción transformada, o modelo de Ozawa [4]; hace uso de la ecuación de KJMA (1), y de las tasas de calentamiento. La aplicación de este modelo permite obtener una función de gran importancia en estos procesos, como lo es la función calentamiento del proceso,  $\chi_c(T)$ , función termocinética que aporta información indirecta acerca de la evolución de la tasa de nucleación y de la velocidad de crecimiento de los precipitados en la aleación AA6061, bajo estudio. La figura 8 muestra la gráfica de esta función, en el intervalo de temperaturas fijas que van desde la temperatura ambiente hasta los 200 °C (región I). La gráfica se obtiene a partir del ajuste de los puntos experimentales generando una curva tipo Gaussiana. La función presenta desde su inicio un crecimiento exponencial hasta alcanzar un máximo ubicado a una temperatura de aproximadamente 130 °C, este valor es indicativo de que las máximas tasas de nucleación se experimentan alrededor de esta temperatura, luego presenta un

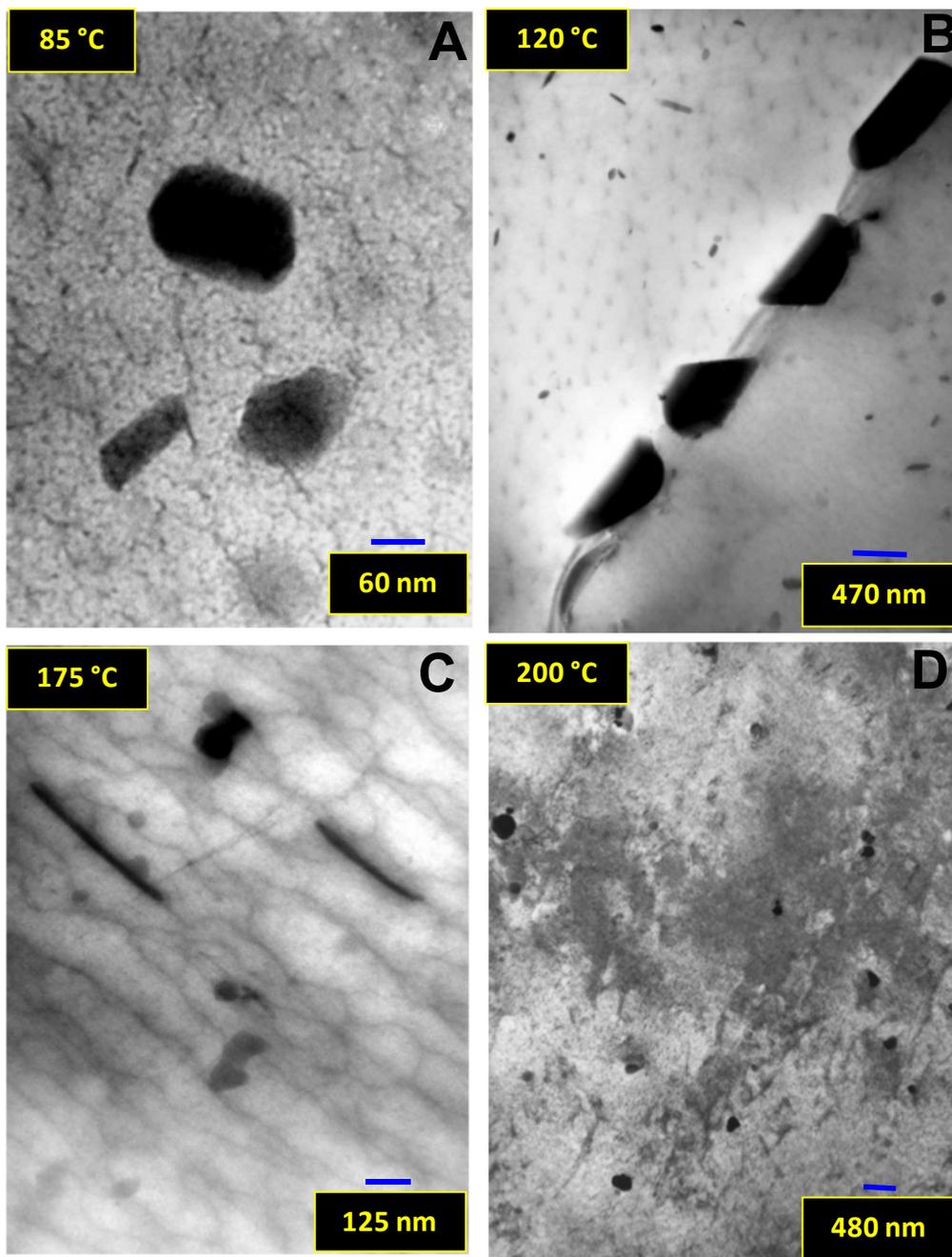
descenso exponencial a un valor mínimo, hasta aproximadamente los 200 °C. El análisis de esta función también indica que la tasa de nucleación inicia su crecimiento a temperaturas cercanas a la del ambiente, aumentando en intensidad exponencialmente a medida que aumenta la temperatura hasta alcanzar un máximo alrededor de los 130 °C, para luego disminuir monótonicamente a valores mínimos, hasta temperaturas cercanas a 200 °C. Es importante señalar que hasta ahora no se han reportado resultados que permitan establecer análisis comparativos de los valores de esta función, con los resultados obtenidos para el aluminio AA6061 en este trabajo.

### Caracterización microestructural por microscopía electrónica de transmisión

La figura 9 muestra las imágenes A, B, C y D, de microscopía electrónica de transmisión en campo claro, para muestras de aluminio AA6061 en estado de solubilización, y posteriormente envejecidas artificialmente, durante diez minutos, a 85, 120, 175 y 200 °C, respectivamente. Particularmente en las imágenes A y B se aprecian, en primer plano, grandes precipitados ( $\gg 100$  nm) a nivel de la matriz y en los bordes de grano; estos precipitados o fases intermetálicas, de tamaño considerable y presentes a estas temperaturas, han sido atribuidos que provienen principalmente del proceso de colada de la aleación, posteriormente se aplica el tratamiento térmico de homogeneización para modificar la forma y naturaleza de estos constituyentes insolubles de AlFeSi y otros. El tratamiento térmico de solubilización u homogeneización permite redistribuir el Fe sobresaturado, ya que éste, a pesar de su baja solubilidad en el aluminio, es capaz de alcanzar concentraciones elevadas cuando la velocidad de solidificación es alta. Estos intermetálicos que contienen Fe son llamados constitutivos, puesto que no se disuelven

(presentan altos puntos de fusión) permaneciendo como una fase separada después de largos períodos de homogeneización, aunque pueden cambiar en

composición y morfología. La estequiometría de cada fase es diferente, y, además, presentan propiedades diferentes de las fases reportadas por otros autores [8].



**Fig. 9.** Imágenes (A, B, C y D) de microscopía electrónica de transmisión en campo claro, para envejecimientos artificiales a 85, 120, 175 y 200 °C, respectivamente. En A y B se aprecian grandes precipitados ( $\gg 100$  nm) en la matriz y bordes de grano; son intermetálicos insolubles (presentan altos puntos de fusión) de AlFeSi y otros, que provienen del proceso de colada, llamados constitutivos ya que permanecen como una fase separada después de largos períodos de homogeneización.

Una manera de interpretar y caracterizar el comportamiento de la resistividad eléctrica y correlacionarla con la microestructura, a partir de las imágenes de la microscopía electrónica de transmisión mostradas en la figura 9, es considerando los conceptos de *ondas de composición* y la *integral de colisiones o ecuación cinética*, para explicar el fenómeno de transporte y los procesos de dispersión en metales, bajo las siguientes condiciones hipotéticas (suposiciones): (a) el modelo es isotrópico, y (b) la dispersión de electrones es elástica (la energía no cambia bajo la dispersión); además de estas condiciones se asume que el campo eléctrico al que está sometido el metal es homogéneo y constante [23,24]. El modelo de ondas de composición es una aproximación al estudio del proceso de descomposición de la aleación, para el cual la solución de las ecuaciones de difusión linealizadas dan la dependencia temporal y espacial de la composición local en la forma de una onda de composición. Desde el punto de vista de la resistividad eléctrica es importante considerar no sólo la amplitud de las fluctuaciones de composición, sino también los tamaños relativos de la longitud de onda de la descomposición (fases secundarias) y el camino libre medio de los electrones de conducción  $\Lambda$  (distancia promedio viajada por el electrón sin colisionar,  $\Lambda$ : 10 – 50 Å, en aleaciones concentradas). Si el tamaño de partícula y el espaciamiento (concentración de partículas) es mayor que  $\Lambda$ , la dispersión por intercaras puede ser el factor de dispersión dominante. En sistemas de ordenamiento atómico, se puede definir una onda de composición que tiene la misma periodicidad que la estructura ordenada (matriz). El crecimiento en amplitud de esta onda da una descripción del grado y tipo de orden de largo alcance homogéneo [23,24]. A continuación se presentan algunos ejemplos de ciertos tipos de mecanismos de dispersión que actúan en estos complejos procesos de

transformación microestructural que dan origen a los cambios en la conductividad (o resistividad) eléctrica en estos materiales. En el caso de considerar el modelo de dispersión de electrones por esferas duras con dimensiones atómicas (dispersión por impurezas), una expresión para la conductividad eléctrica (recíproco de la resistividad) es obtenida, y viene dada por la expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \approx 10^{16} \left(\frac{1}{c_i}\right) s^{-1}, \quad (11)$$

aquí  $c_i$  representa la concentración atómica de aleantes e impurezas; así, la conductividad eléctrica es inversamente proporcional a la composición e independiente de la temperatura [24].

Al considerar otro tipo de mecanismo de dispersión, la dispersión de electrones por electrones, se presenta otra expresión para la conductividad eléctrica, y viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \approx 10^{16} \left(\frac{\mu}{T}\right)^2 s^{-1}, \quad (12)$$

(aquí  $T$  es tomada en unidades de energía);  $\mu$  representa la energía cinética del electrón. De esta expresión se aprecia que la conductividad varía con  $T^{-2}$  [24].

Otro mecanismo de dispersión a considerar es la dispersión por vibraciones de la red; este tipo de mecanismo tiende a tener una fuerte influencia a altas temperaturas. Una expresión para la conductividad eléctrica que expresa este tipo de mecanismo viene dada por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \approx 10^{16} \left(\frac{\mu}{T}\right) s^{-1}, \quad (13)$$

así, a altas temperaturas la conductividad eléctrica varía de acuerdo a la ley  $T^{-1}$  [24].

En la imagen 9A (85 °C), además de observarse los precipitados constitutivos, se aprecian diminutos precipitados en formación dispersos en toda la matriz que están en correspondencia con el abundante conglomerado

de  $\alpha_{Al} + (Mg-Si)$  reportado por el microanálisis químico por EDX [8]; confundiendo, además, se observan conglomerados o marañas de dislocaciones; y también límites o bordes de grano. La morfología de estos diminutos precipitados no está bien definida puesto que ellos son muy finos, su distribución a nivel de la matriz de aluminio es muy densa. Estos tipos de subestructuras actúan como centros captadores de electrones de conducción para equilibrar su estequiometría, o como agentes dispersores de estos electrones, elevando, en consecuencia, la resistividad eléctrica. Se ha encontrado que para las primeras etapas de descomposición de la aleación (región I) la tasa de transformación está gobernada, principalmente, por la tasa de nucleación y por la concentración de vacancias en exceso, y en segunda instancia por la velocidad de crecimiento de los precipitados [1,3,7-8]. Por otro lado se observa en las curvas de la resistividad eléctrica, figura 1, que para esta temperatura de 85 °C la resistividad experimenta un aumento de aproximadamente un 80% respecto de su valor a la temperatura ambiente, este aumento es debido principalmente al acelerado proceso de nucleación en combinación con el excesivo número de sitios vacantes; de allí que el mecanismo de dispersión gobernante sea el de dispersión por impurezas, además de la acción de otros tipos de mecanismos de dispersión. La contribución a la dispersión aportada por las dislocaciones, a esta temperatura, se manifiesta a través del anclaje de núcleos de precipitados que contribuyen a la deformación de la red, y, en consecuencia contribuyen a la elevación de la resistividad.

En la imagen 9B (120 °C), que también muestra precipitados constitutivos, se aprecia el consecuente crecimiento de los nuevos precipitados, comenzando a definirse una morfología alargada, sus tamaños, como se aprecia, están por el orden de más de 100 nm. La resistividad eléctrica a esta temperatura experimenta un

aumento de aproximadamente un 95% respecto de su valor a la temperatura ambiente, este aumento es debido principalmente al intenso proceso de nucleación ya que cerca de esta temperatura, como lo muestra la curva de la función calentamiento del proceso,  $\chi_c(T)$ , se encuentran las máximas tasas de nucleación, además del crecimiento experimentado por los precipitados previamente formados; de allí que los mecanismos de dispersión gobernantes sean el de dispersión por impurezas y por deformación de la red, no apartando otros tipos de mecanismos de dispersión que también contribuyen a la elevación de la resistividad.

En la imagen 9C (175 °C) se aprecia el considerable crecimiento alargado de los precipitados, preferencialmente en los bordes de grano; además de observarse más detalladamente subestructuras o arreglos de dislocaciones. El crecimiento paulatino de los nuevos precipitados explica la formación de la meseta o pequeño pico pronunciado en la curva de la resistividad eléctrica. A esta temperatura la resistividad eléctrica experimenta un aumento de aproximadamente más del 100% respecto de su valor a la temperatura ambiente, este aumento se debe, principalmente, al gran crecimiento experimentado por los precipitados, con tamaños del orden de los 600 nm, este incremento en el tamaño de los precipitados acelera la deformación de la red cristalina, que se traduce en un aumento sustancial de la resistividad; de allí que el mecanismo de dispersión gobernante sea el debido al grado de periodicidad de la red, y por el tamaño y densidad de las heterogeneidades presentes o dispersión por intercaras.

En la imagen 9D (200 °C) se observa un tipo de subestructura semejante a nubes de diminutos precipitados o de dislocaciones, pudiendo corresponder, posiblemente, este tipo de subestructura, a la formación de la definida zona GP(II) o precursores de la fase  $\beta''$  reportados a esta temperatura [8]. A esta temperatura la

resistividad eléctrica, en la figura 1, experimenta una ligera disminución, con un valor de un 100 % respecto de su valor a la temperatura ambiente, esta disminución en la resistividad se debe a un mecanismo de relajación experimentado por la red cristalina.

## CONCLUSIONES

- Las fluctuaciones presentes en las curvas de resistividad eléctrica se distinguen y detallan mejor a tasas de calentamiento bajas:  $\leq 10$  °C/min. Por lo que se considera que las tasas de calentamiento bajas son las más adecuadas, como variable ingenieril, en los experimentos no-isotérmicos. Esto se debe a que los tiempos de repuesta, por efecto térmico sobre la aleación al inicio y al final de las reacciones, son más largos, facilitando la manifestación macroscópica de las reacciones de transformación que se suceden a nivel de la microestructura.
- Se encontró que el valor de la resistividad eléctrica a temperatura ambiente está entre 2,9 y 4,0  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  ( $\approx \pm 2\%$ ), coincidiendo con los valores reportados para el aluminio y sus aleaciones.
- El comportamiento oscilatorio del parámetro del orden de reacción, “n”, en las primeras etapas de transformación, es un reflejo del comportamiento no-lineal observado en las curvas de la resistividad eléctrica. Los valores observados para “n” indican que el proceso de nucleación ocurre preferencialmente en los bordes o límites de grano, con incremento de la tasa de nucleación.
- La función calentamiento del proceso,  $\chi_c(T)$ , en la aleación AA6061, presenta un crecimiento exponencial tipo Gaussiana hasta alcanzar un máximo a una temperatura de aproximadamente 130 °C, valor indicativo de que las máximas tasas de nucleación, para las primeras etapas de

transformación (región I) están alrededor de este valor, luego presenta un descenso exponencial a un valor mínimo, hasta aproximadamente los 200 °C. Hasta ahora no se ha reportado algún resultado de esta función para esta aleación, que permita un análisis comparativo con los resultados obtenidos en este trabajo.

- Se ha encontrado que los mecanismos de dispersión gobernantes o responsables principales en el comportamiento fluctuante de la resistividad eléctrica es el debido al mecanismo de dispersión por impurezas; a su vez el tamaño de partícula y el espaciamiento o concentración de partículas son otros factores o mecanismos de dispersión por intercaras también presentan un carácter de dispersión dominante. Los mecanismos de relajación de la red cristalina también influyen en el carácter fluctuante de la resistividad eléctrica en esta aleación.

## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

- [1] Porter D. A. and Easterling K. E. (1981). “Phase Transformations in Metals and Alloys”. New York, Van Nostrand Reinhold Company, pp. 1-59., *ibid* pp. 263-381.
- [2] Kirillin V. A., Sichev V. V. y Sheindlin A. E. (1986). “*Termodinámica Técnica*”. Moscú Editorial Mir, Segunda Edición, pp. 159-164.
- [3] Christian J. W. (1975). “*The Theory of Transformations in Metals and Alloys., Part I: Equilibrium and General Kinetic Theory*”.

- Second Edition, Pergamon Press., pp. 1-20, *ibid* pp. 525-556.
- [4] Ozawa T. (1971). "Kinetics of non-isothermal crystallization". *Polymer.*, 12:150-158.
- [5] 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.
- [6] D. C. Baird (1991). "*Experimentación: Una introducción a la teoría de mediciones y al diseño de experimentos*". México, Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., Segunda Edición, ISBN 968-880-223-9.
- [7] Ochoa-M. J. L., Arias-P. A. R. y Morales-L. J. M. (2013). "Estudio en la región de las zonas de Güinier-Preston en el aluminio AA6061, seguido por resistividad eléctrica y microscopía". *Acta Microscopica*, 22(1): 126-135.
- [8] Ochoa-M. J. L., (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° Ift-4872010600276.
- [9] Simmons R. O., Balluffi R. W. (1969). "Measurements of the High-Temperature Electrical Resistance of Aluminum: Resistivity of Lattice Vacancies", *Phys. Rev.* 117: 62-68.
- [10] Hillel A. J. (1983). "The electrical resistivity of GP zones Temperature dependence". *Phil. Mag.* B., 48:237-243.
- [11] Mondolfo L. F. (1976). "*Aluminum Alloys: Structure and Properties*". Butterworth & Co (Publishers) Ltd, pp. 96-106.
- [12] Osono H., Kino T. (1995). "Highly accurate electrical resistance measurement apparatus for high temperature" *Rev. Sci. Instrum.*, 66(1):164-167.
- [13] Turnbull D., Rosenbaum H. S., Treafis H. N. (1960) "Kinetics of Clustering in some Aluminum Alloys" *Acta Met.*, 8:277-295.
- [14] Abis S., Riontino G. (1987). "A Resistivity Study of Al-Zn-Mg Alloy Commercial Tempers", *Mater. Lett.*, 5:442-445.
- [15] Eyring H., Lin S. H., Lin S. M. (1980). "*Basic Chemical Kinetics*" New York, Wiley-Interscience Publication, pp. 426-435.
- [16] Šesták J., Berggren G. (1971). "Study of kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures". *Thermochim. Acta*, 3:1-12
- [17] Mittemeijer E. J., van Gent A., Van Der Schaaf P.J. (1986). "Analysis of Transformation kinetics by Nonisothermal Dilatometry". *Metall. Trans. A*, 17(A):1441-1445.
- [18] Mittemeijer E. J., Cheng L., van der Schaaf P. J., Brakman C. M., Korevaar B. M. (1988). "Analysis of Nonisothermal Transformation Kinetics; Tempering of Iron-Carbon and Iron-Nitrogen Martensites". *Metall. Trans. A*, 19(A): 925-932.
- [19] Mittemeijer E. J. (1992). "Review: Analysis of the kinetics of phase transformations". *J. Mater. Sci.*, 27: 3977-3987.
- [20] Shah H. V., Babb D. A., Smith D. W. Jr. (2000). "Bergman cyclopolymerization. kinetics of bisortho-diynylarenes to polynaphthalene networks. A comparison of calorimetric methods". *Polymer*, 41: 4415-4422.
- [21] Khawam A., Flanagan, D. R. (2006). "REVIEW: Basics and Applications of Solid-

- State Kinetics. A Pharmaceutical Perspective”. *J. Pharm. Sci.* 95(3): 472-498.
- [22] Khawam A., Flanagan D. R. (2006). “Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals”. *J. Phys. Chem. B*, 110:17315-17328.
- [23] Rossiter P. L. (1987). “*The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*”. Cambridge University Press, pp. 30-75.
- [24] Abrikosov A. A. (1988). “*Fundamentals of the Theory of Metals*”. Netherlands, Elsevier Science Publishers B. V., pp. 33-46.