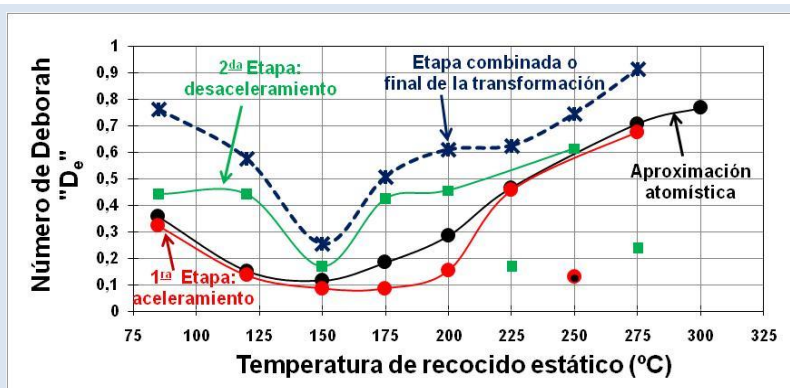


# CARÁCTER VISCOELÁSTICO DEL ALUMINIO AA6061 POR EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA MICROESTRUCTURA, CARACTERIZADO POR RESISTIVIDAD ELÉCTRICA, MICROSCOPIA Y MODELOS CUANTITATIVOS

José Luis Ochoa-M. y Adrian R. Arias P.

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.

E-mail: jlochoa@ivic.gob.ve



## RESUMEN

La acción de la temperatura generó transformaciones de fase en el aluminio AA6061 que provocaron deformación y relajación en la microestructura. Estos efectos han sido cuantificados por resistividad eléctrica, e identificados y caracterizados por microscopía y modelos cuantitativos. Cuatro regiones fueron establecidas: I: 20-190, II: 220-420, III: 420-520, IV: > 525 °C, con energías de activación:  $E_a^I$ : 0,22-0,66,  $E_a^{II}$ : 0,99-1,32,  $E_a^{III}$ : 4,40-5,17 eV/at., asociadas a difusión de mono y di-vacancias, migración y enlace de átomos de soluto, difusión de Mg y Si en Al. La microscopía reveló límites de grano, precipitados nanométricos, y fases aciculares y cilíndricas. Los eventos reológicos mostraron etapas de aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Se determinó un Número de Deborah,  $De < 1$ , que define el carácter viscoelástico de la aleación. Entre 85 y 200 °C se determinó que  $0,1 \leq De \leq 0,3$  indicando alta difusión, con tasa de reacción máxima a 150 °C. El modelo cuasi-lineal ajustó satisfactoriamente, expresando fenómenos mecánicos cuasi-estáticos. Este modelo puede cuantificar deformación, resistividad por deformación y por deformaciones impuestas.

**Palabras Clave:** aluminio AA6061, resistividad eléctrica, microscopía, transformaciones de fase, Número de Deborah, modelo cuantitativo cuasi-lineal.

## VISCOELASTIC CHARACTER OF THE AA6061 ALUMINUM BY EFFECT OF THE TEMPERATURE AND THE MICROSTRUCTURE, CHARACTERIZED BY ELECTRICAL RESISTIVITY, MICROSCOPY AND QUANTITATIVE MODELS

### ABSTRACT

The action of the temperature generated phase transformations in the AA6061 aluminum that caused deformation and relaxation in the microstructure. These effects have been quantified by electrical resistivity, and identified and characterized by microscopy and quantitative models. Four regions were established: I: 20-190, II: 220-420, III: 420-520, IV: > 525 °C, with activation energy:  $E_a^I$ : 0,22-0,66,  $E_a^{II}$ : 0,99-1,32,  $E_a^{III}$ : 4,40-5,17 eV/at., associated to diffusion of mono and di-vacancies, migration and link of solute atoms, diffusion of Mg and Si in Al. Microscopy revealed grain boundaries, nanometric precipitates, and acicular and cylindrical phases. The rheological events showed stages of acceleration, deceleration and stationarity. A number of Deborah,  $De < 1$ , which defines the viscoelastic character of the alloy was determined. Between 85 and 200 °C it was determined that  $0,1 \leq De \leq 0,3$ , indicating high diffusion, with maximum reaction rate at 150 °C. The quasi-linear model fitted satisfactorily, expressing quasi-statics mechanical phenomena. This model can quantify deformation, resistivity by deformation and by deformations imposed.

**Keywords:** aluminum AA6061, electrical resistivity, microscopy, phase transformations, Deborah's Number, quasi-linear quantitative model.

## 1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento viscoelástico del aluminio y sus aleaciones, consecuencia de la fricción interna, tiene pocas investigaciones publicadas hasta el presente [1-3]. La fricción interna es debida, esencialmente, al movimiento de las dislocaciones. Este movimiento es alto en los metales puros y livianos como el aluminio y bajo en los aceros [4]. La fricción interna también está vinculada directamente con el número y tipo de heterogeneidades móviles (defectos, fases secundarias, bordes de grano) dentro del sólido y con el tipo específico de movimiento que experimentan [5]. En ausencia de tensiones (microesfuerzos), la microestructura experimenta un estado de equilibrio correspondiente a un mínimo local de energía. En general, si tales heterogeneidades son móviles, cuando se induce un microesfuerzo, el movimiento será hacia un nuevo estado de equilibrio; este movimiento es activado térmicamente y sigue una relación tipo ley de Arrhenius [5]. Este proceso da lugar a una deformación anelástica (deformación no-elástica dependiente del tiempo), asociada al movimiento de las heterogeneidades entre ambas posiciones de equilibrio. A su vez, la deformación anelástica estará desfasada respecto al microesfuerzo, este desfase es una medida de la fricción interna. Ha sido demostrado que la pérdida de coherencia con la matriz produce fricción interna, siendo esta causada, principalmente, por las partículas semicoherentes y no-coherentes [6-10]. Por otro lado, la relajación de tensiones se produce a causa del rearrreglo posicional de defectos y fases secundarias y por la difusión de átomos hacia posiciones de mínima energía [5, 11-12]. Las aleaciones de aluminio, a temperatura ambiente, no experimentan comportamientos reológicos apreciables debido a su orden microestructural coherente y su alta compacidad. Sin embargo, cuando aumenta la temperatura el nivel térmico crece generándose campos de tensiones y con ello deformaciones. En el sistema Al-Mg-Si (serie AA6000), entre otras, el proceso de precipitación se basa en la formación de fases intermetálicas semicoherentes y no-coherentes producidas por la descomposición de una solución sólida sobresaturada ( $\alpha_{Al}^{SSSS}$ ) obtenida por tratamiento térmico de solución y temple. La secuencia de precipitación para este sistema ha sido establecida [13-18], y se expresa así:  $\alpha_{Al}^{SSSS} \rightarrow$  agregados de soluto  $\rightarrow$  z-GP (pre- $\beta''$ )  $\rightarrow$   $\beta''$

$\rightarrow \beta'$ , U1, U2,  $B' \rightarrow \beta$ , Si (fases estables). Donde z-GP representa las zonas de Guinier-Preston, las cuales son estructuras coherentes;  $\beta''$  y  $\beta'$  son fases metaestables semicoherentes; U1, U2 y  $B'$  son menos coherentes [13], y  $\beta$ (Mg<sub>2</sub>Si), la fase estable y no-coherente. De esta forma, la aleación de aluminio AA6061 se endurece por precipitación obteniéndose mejores valores de resistencia/ductilidad, lo que la hace apropiada para aplicaciones en los sectores aeroespacial, transporte, eléctrico, nuclear, aplicaciones estructurales y fabricación de instrumentos domésticos y deportivos. Sustentándose en estos estudios, este trabajo se fundamenta en el efecto que ejerce la temperatura sobre la aleación AA6061. La investigación ha sido orientada y organizada a través de la medida experimental de la resistividad eléctrica, no-isotérmica e isotérmica, y técnicas de microscopía. Sus objetivos son: Identificar y caracterizar los procesos de precipitación y transformación de fases activados térmicamente y los eventos de deformación y relajación generados por estas transformaciones. Cuantificar el comportamiento reológico experimentado por esta aleación mediante los postulados de Reiner expresados a través del Número de Deborah ( $D_e$ ) [19]. Modelar este comportamiento mediante dos aproximaciones, macroestructural y microestructural, basadas en los conceptos de “tiempo característico de deformación/relajación,  $\lambda$ ”, y “tiempo característico de transformación de fases,  $\tau$ ” (derivado de modelos atomísticos), respectivamente. Implementar y aplicar un modelo viscoelástico cuasi-lineal representado por la integral de convolución de resistividad-deformación/relajación-tiempo, para cuantificar deformaciones a partir de la resistividad y el tiempo mediante operaciones interpolantes; predecir cambios en la resistividad con la deformación y con deformaciones previas impuestas. La implementación y aplicación de distintos modelos y la combinación de todas las técnicas empleadas ampliarán la comprensión (teórica y práctica) del fenómeno de difusión y de los procesos de precipitación, transformación de fases, deformación y relajación, lo que contribuirá al mejoramiento del desarrollo tecnológico y las aplicaciones prácticas de estos aluminos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Material empleado, análisis de composición y tratamiento térmico de solución

La aleación de aluminio AA6061 empleada en esta experiencia proviene de la empresa venezolana VENALUM, y fue recibida en forma de tocho (en estado de entrega: EEE). Inicialmente la aleación fue sometida 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, modelo M9, marca Spectrolab, de hasta cinco cifras decimales de resolución. Para los experimentos de medida de la resistividad eléctrica y la metalografía las muestras fueron cortadas con dimensiones de  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ . Las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico de solución a la temperatura de  $580^\circ\text{C}$ , durante dos horas, en una atmósfera de Argón (Ar), e inmediatamente después se les practicó un temple en agua fría ( $\approx 2^\circ\text{C}$ ), 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 [20-21].

### 2.2 Método de medida

Los envejecimientos artificiales, con tiempos experimentales de alrededor de diez horas ( $t_{\text{obs.}} \approx 10 \text{ h}$ ) para el caso no-isotérmico, y más de veinte horas ( $t_{\text{obs.}} \approx 20 \text{ h}$ ) para el caso isotérmico, fueron seguidos a través de la medida de la resistividad eléctrica in situ, mediante la aplicación del método de los cuatro contactos eléctricos. Los experimentos se llevaron 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 tipo R en contacto directo con la muestra. La temperatura de la muestra, la tensión y corriente de alimentación aplicadas ( $V_{\text{DC}} = 4,5 \text{ voltios}$ ,  $I_{\text{DC}} = 500 \text{ mA}$ ), y la diferencia de potencial flotante ( $\Delta V$ ) fueron controladas 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,  $\pm 10 \mu\text{V}$ , con una entrada offset vs. temperatura de  $\pm 1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . 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  $15 \mu\text{Seg}$ , 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 estimado es  $< 2 \%$ . El primer experimento consistió en medir la resistividad eléctrica no-isotérmica a tasas de calentamiento lineal constantes de: 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y  $60^\circ\text{C}/\text{min}$ . El segundo experimento consistió en medir la resistividad isotérmica a las temperaturas de: 85, 120, 150, 175, 200, 225, 250, 275,  $300^\circ\text{C}$  [20-21].

### 2.3 Preparación metalográfica

Para los ensayos de microscopía las muestras de la aleación, previo estado térmico de solubilización, fueron sometidas a envejecimientos artificiales mediante recocidos isotérmicos a las temperaturas de: 50, 75, 85, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550,  $575^\circ\text{C}$ , durante 10 minutos, e inmediatamente se les aplicó un temple en agua fría. La preparación para el análisis metalográfico (microscopía óptica, MO, y microscopía electrónica de barrido, MEB), consistió en el desbaste secuencial en agua fría, con papel de lija de carburo de silicio 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  $0,01 \mu\text{m}$ , hasta lograr superficies especulares, para su posterior observación y análisis. Las muestras pulidas fueron sometidas a un ataque químico por inmersión en una mezcla ácida constituida de: 5cc (HF) + 8cc (HCl) + 13cc ( $\text{HNO}_3$ ) + 24 cc ( $\text{H}_2\text{O}$ ), tomando tiempos de 10 a 25 segundos. La observación de las muestras se hizo con 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 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 y agujerado final mediante el pulido electrolítico en un equipo TENUPOL-3 marca Struers. Para el electropulido se empleó una solución al 20% de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) en metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). 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. La observación de las muestras y el registro de imágenes se realizó a temperatura ambiente; se emplearon microscopios electrónicos de transmisión PHILIPS CM10 y CM12, a voltajes de aceleración de 100 y 120 kV, respectivamente [20-21].

#### 2.4 Modelo reológico de Reiner: tiempo reológico o tiempo característico

La Reología es una ciencia que se dedica al estudio del flujo y la deformación de la materia; por lo tanto tiene como objetivo particular la observación y el análisis del comportamiento de materiales que experimentan pequeñas deformaciones. En reología la escala del tiempo es reportada en términos de un número adimensional, el *Número de Deborah*,  $D_e$ , definido por M. Reiner [19], como el cociente entre un tiempo característico,  $\delta$ , y el tiempo de observación experimental,  $t_{obs}$ , dado por:

$$D_e = \frac{\text{tiempo\_característico\_del\_sistema\_en\_estudio}}{\text{tiempo\_de\_observación\_experimental}} = \frac{\delta}{t_{obs}} \quad (1)$$

De acuerdo a su valor, se puede establecer la diferencia entre materiales con tendencia a ser sólidos rígidos y materiales con tendencia a la fluidez. Si el tiempo característico o tiempo reológico,  $\lambda$  ( $\lambda \equiv \delta$ , ecuación 1), es mayor que el tiempo de observación experimental,  $t_{obs}$ , el material, para este propósito práctico, es un sólido. Por otra parte, si el tiempo de observación experimental es muy grande, o, a la inversa, si el tiempo característico es muy pequeño, se aprecia, para este propósito práctico, que el material fluye. Cuanto mayor es  $D_e$ , el material es más sólido; cuanto menor es  $D_e$ , el material es más fluido. Si  $D_e > 1$ , el comportamiento es el de un sólido elástico. Si  $D_e < 1$ , el comportamiento es viscoso. Si  $D_e \approx 1$ , el comportamiento es viscoelástico [19, 22]. Para reiterar, todos los materiales son prácticamente viscoelásticos [19].

#### 2.5 Modelo de KJMA-Mittemeijer: tiempo característico de transformación de fases

El proceso de precipitación en las aleaciones es esencialmente un fenómeno de transporte y difusión de masa, es decir, los elementos aleantes e impurezas, distribuidos aleatoriamente en la solución sólida sobresaturada, fluyen hacia los sitios de menor barrera energética (superficies libres, límites de grano, fallas de apilamiento, dislocaciones, vacantes y sitios homogéneos). El tratamiento clásico en el estudio de las transformaciones de fase emplea, en general, el modelo de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), el cual describe cómo los materiales se transforman desde una fase a otra isotérmicamente [23]. Ha sido demostrado que las transformaciones de fase son generalmente el resultado, en procesos conducidos isotérmica o no-isotérmicamente, de tres, a menudo de forma simultánea, mecanismos: la nucleación, el crecimiento y el impacto y/o coalescencia entre partículas de la fase secundaria en desarrollo. Un modelo cinético de análisis general ha sido propuesto por Mittemeijer [24-25]. Este modelo se fundamenta en el hecho de que para aquellas transformaciones activadas térmicamente, la historia térmica del espécimen determina su etapa de transformación. El modelo sugiere que la consideración de reacciones homogéneas e isotérmicas en el modelo de KJMA, puede ser extendida a reacciones heterogéneas, isotérmicas y no-isotérmicas mediante la expresión:

$$\alpha = 1 - e^{-\beta^n} \quad (2)$$

Donde  $\alpha$  representa la fracción transformada;  $n$  representa el exponente de KJMA, dependiente de la naturaleza de la nucleación (continua o de sitios saturados), del crecimiento (2D o 3D), de la interacción (intercaras o difusión) [1-2, 23]. Se puede interpretar a  $\beta$  como proporcional al número de saltos atómicos (número adimensional), 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:

$$\beta = k(T)t, \quad (3)$$

y para régimen no-isotérmico:

$$\beta = \int k(T)dt, \quad (4)$$

$k(T)$  es la *tasa o frecuencia de reacción*, dependiente del tiempo,  $t$ , a través de  $T = T(t)$  en las ecuaciones (3 y 4). Una *ecuación tipo Arrhenius* es adoptada para la tasa de reacción:

$$k(T) \equiv k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} = \frac{1}{\tau}, \quad (5)$$

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*. El parámetro  $\tau$  representa el *tiempo característico de la transformación de fase*. Este tiempo, a su vez, está gobernado por la diferencia de composición del precipitado y la matriz, por la difusión de especies, por el tamaño de partícula, y por el campo de microesfuerzos generados [11].

En el análisis no-isotérmico, con tasa de calentamiento lineal constante,  $\Phi = \frac{dT}{dt}$ , la integral

de tiempo en la ecuación (4) es remplazada por una integral de temperatura, y haciendo uso de la ecuación (5) se obtiene una expresión aproximada para  $\beta$ , dada por:

$$\beta \cong \frac{T^2}{\Phi} \frac{R}{E_a} k = \left( \frac{T^2}{\Phi} \right) \left( \frac{Rk_0}{E_a} \right) \exp(-E_a / RT), \quad (6)$$

de esta expresión se puede determinar directamente la energía de activación efectiva global mediante la siguiente expresión:

$$\ln \left( \frac{T^2}{\Phi} \right) = \left( \frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T_a} + \ln \left( \frac{E_a}{Rk_0} \beta_a \right) \quad (7)$$

al graficar  $\ln \left( \frac{T^2}{\Phi} \right)$  en función de  $\frac{1}{T_a}$ , la pendiente

de la línea recta es equivalente a la energía de activación. La determinación de  $k_0$  requiere la adopción de un modelo cinético específico  $\beta_a$ . Sin embargo, se propone para este trabajo un método analítico y gráfico para la determinación de  $\beta$  [26].

Una expresión para la tasa de transformación (para

procesos no-isotérmicos e isotérmicos) derivada a partir de las ecuaciones (2, 3 y 4), viene dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = nk(1-\alpha) \left[ \ln(1-\alpha)^{-1} \right]^{[(n-1)/n]}, \quad (8)$$

En función del modelo analítico de KJMA-Mittemeijer descrito, este trabajo aborda la interpretación del comportamiento viscoelástico del aluminio AA6061, a partir del concepto de *tiempo característico de transformación de fases*,  $\tau$ , considerando la información aportada a través del *Número de Deborah* en función de la temperatura.

## 2.6 Modelo viscoelástico cuasi-lineal: integral de convolución de resistividad-deformación/relajación-tiempo

El modelo cuasi-lineal propuesto por Fung [27] supone la función de relajación del esfuerzo,  $L$ , dependiente de la deformación,  $\varepsilon$ , y del tiempo,  $t$ , y es expresado de la siguiente forma:  $L = L[\varepsilon(t), t]$ .

Se puede establecer una analogía entre la función  $L$  y la función de la resistividad eléctrica normalizada,  $\Omega$ , lo que permite obtener una expresión que relaciona fenómenos eléctricos (resistividad) con procesos mecánicos (deformación/relajación) a nivel microestructural. Esta analogía puede representarse mediante la siguiente expresión:  $\Omega = \Omega[\varepsilon(t), t]$ . Por otro lado, es bien sabido que la mayoría de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales son representadas a través de ecuaciones constitutivas. El fenómeno de transferencia de calor o la difusión de especies atómicas en un material sólido, generalmente, se estudia a partir de la ecuación diferencial parcial de segundo orden o ecuación de continuidad (lineal y homogénea), dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial U(x, t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 U(x, t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

En esta expresión  $U$  representa la función de difusión dependiente de las coordenadas espacial, “ $x$ ”, y temporal, “ $t$ ”; “ $a$ ” es una constante arbitraria. Para la solución de la ecuación (9) generalmente se emplea el *método de separación de variables* o *método de Fourier* [28], este es un método generalizado de resolución de ecuaciones en derivadas parciales. En la ecuación (9), la función  $U$  puede ser sustituida por la función de la resistividad eléctrica normalizada,

$\Omega$ , y aplicando el método de separación de variables, se puede representar la función  $\Omega$  a través de la siguiente expresión:

$$\Omega = \Omega[\varepsilon(t), t] = \varphi(t)E[\varepsilon(t)] \quad (10)$$

En esta expresión  $\varphi(t)$  representa la función de relajación reducida, adimensional y normalizada, dependiente exclusivamente del tiempo,  $t$ ;  $E[\varepsilon(t)]$  representa la función de respuesta elástica, dependiente de la deformación/relajación,  $\varepsilon(t)$ . Al hacer la sustitución de (10) en (9), a través del uso del método de separación de variables [28], se obtienen soluciones generales para  $\varphi(t)$  y  $E[\varepsilon(t)]$ , dadas por:

$$\varphi(t) = \sum_{i=0}^n (A_i e^{\pi_i t} + B_i e^{-\pi_i t}), \quad (11)$$

$$E[\varepsilon(t)] = \sum_{i=0}^n (C_i e^{\theta_i \varepsilon} + D_i e^{-\theta_i \varepsilon}), \quad (12)$$

De las expresiones (11) y (12),  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$ ,  $\pi_i$  y  $\theta_i$  representan coeficientes de ajuste teórico asociados al tipo de comportamiento del material bajo estudio. Considerando etapas de deformación/relajación, para intervalos de tiempo del experimento:  $0 \leq t \leq t_i$ . Además, considerando relaciones cuasilineales de deformación/relajación en el tiempo, y tasas de deformación y/o relajación tensoriales, se pueden asumir expresiones para la deformación/relajación, de la forma:

$$\varepsilon(t) = \dot{\varepsilon} t, \quad (13)$$

el parámetro  $\dot{\varepsilon}$  es un tensor asociado a las tasas de deformación/relajación para procesos isotérmicos y no-isotérmicos [26].

En un material con comportamiento viscoelástico, cuando no se produce un cambio estructural se habla de viscoelasticidad lineal (existe una relación directa entre el esfuerzo y la deformación: relajación elástica); si se presenta un cambio estructural en el material se observará una viscoelasticidad no-lineal (no hay linealidad entre el esfuerzo y la deformación) [29]. Ha sido estudiado otro tipo de comportamiento, el cuasi-lineal, el cual describe fenómenos deformantes en los materiales, con comportamiento no-lineal, pero manteniendo características lineales [27, 30]. Kost and Narkis muestran una analogía mediante un modelo cuasi-

lineal aplicado a un polímero, interrelacionando la resistencia eléctrica con el comportamiento mecánico, expresado a través de deformaciones previas [31]. Este modelo ofrece ventajas, como: describir fenómenos de histéresis, de relajación de esfuerzos, de dependencia con la tasa de deformación, combina la dependencia del historial de la muestra con la elasticidad no-lineal [31]. Su desventaja estriba en suponer que los fenómenos deformantes o de relajación se desarrollan a una misma tasa en todas las etapas del proceso, lo que conlleva a una pérdida de precisión [32]. En otro orden de ideas, el fenómeno de difusión genera deformaciones que acompañan el proceso de transformación de fases. Las tensiones residuales inducidas son tensiones internas auto-equilibradas existentes en los materiales a temperatura uniforme y sin carga externa. Tales tensiones pueden ser de naturaleza macroscópica o microscópica, y son introducidas de muchas y diferentes maneras: (1) Un precipitado creciendo en una matriz genera un campo residual de microesfuerzos a su alrededor como consecuencia de la tensión volumétrica que se establece entre el precipitado y la matriz. (2) Si los coeficientes de expansión térmica de la partícula de segunda fase y el de la matriz son diferentes. (3) Si el coeficiente de expansión térmica del precipitado es anisotrópico dará lugar a un estado residual de microesfuerzos, entre otros ejemplos [25]. La medida de la resistividad eléctrica aporta información asociada a los procesos de transformación de fases, que provocan deformaciones anisotrópicas finitas a nivel de la microestructura, conformando relaciones de tensión y deformación no-lineal. En este trabajo se ha considerado la medida de la resistividad eléctrica no-isotérmica, a tasas de calentamiento constante, con el objeto de observar e identificar los intervalos de temperatura donde ocurren los procesos de precipitación y de transformación de fases; y medidas de resistividad isotérmica, a diferentes temperaturas, con el fin de analizar la cinética de estas transformaciones. Un modelo analítico-cuantitativo cuasi-lineal ha sido implementado a fin de describir y caracterizar las relaciones existentes entre la resistividad eléctrica, los procesos mecánicos de deformación/relajación microestructural y el tiempo; permitiendo a la vez estimar los coeficientes asociados al comportamiento de la aleación de aluminio AA6061 durante el proceso de transformación de fases. Para el tratamiento de los datos experimentales el modelo fue codificado con

un algoritmo de optimización que permitió obtener valores para estos coeficientes. La integral de convolución de resistividad–deformación/relajación–tiempo,  $\Omega(\varepsilon, t)$ , representa la analogía o el modelo viscoelástico cuasi-lineal considerado, y viene dado por:

$$\Omega = \Omega[\varepsilon(t), t; T] = \varphi'(t; T)E[\varepsilon(0); T] + \int_0^t \varphi'(t - \xi; T) \frac{\partial E[\varepsilon(\xi); T]}{\partial \xi} d\xi \quad (14)$$

De esta expresión,  $\varphi'(t)$  representa la función de relajación reducida normalizada (la relajación es la respuesta del material en el tiempo ante una deformación impuesta o generada a nivel de la microestructura).  $E[\varepsilon(t)]$  representa la función de respuesta elástica asociada a la deformación/relajación (la respuesta elástica es el esfuerzo instantáneamente generado en el espécimen cuando una deformación es impuesta o generada en el material). La solución de la integral, en la ecuación (14), considerando condiciones de frontera apropiadas y especificadas, permite obtener la expresión final para el ajuste de los datos experimentales. Por otro lado, este modelo, a pesar de ser unidimensional y no considerar la anisotropía del material, presenta una ventaja importante, y es que es posible obtener, a partir de la resistividad eléctrica, la función y los coeficientes que describen el comportamiento del material en estudio. Además, el modelo puede ser usado para predecir cambios en la resistividad eléctrica con la deformación; cambios en la resistividad eléctrica con deformaciones previas impuestas; cuantificar valores de deformación a partir de la resistividad eléctrica y el tiempo mediante operaciones matemáticas interpolantes.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 Composición química de la aleación estudiada

En la Tabla 1 se reportan los resultados del análisis de composición química de la aleación de aluminio estudiada, estos son dados en porcentajes en peso y atómico. También se reportan los intervalos o banda de composición nominal (% en peso) establecidos para la aleación de aluminio AA6061 [33].

El análisis de composición confirmó que todos los elementos reportados en la Tabla 1 se encuentran

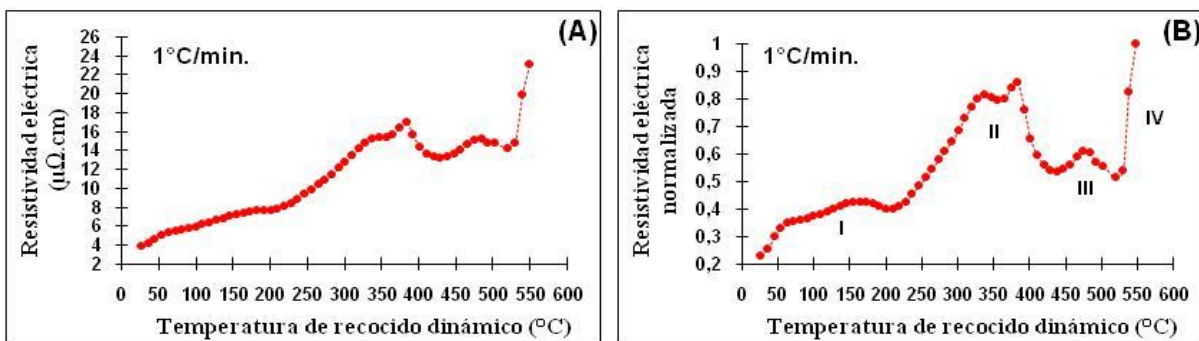
dentro de los intervalos de composición nominal establecidos para la aleación AA6061 [33]. Además, los elementos aleantes principales de la aleación estudiada son el Mg y el Si. Por otro lado, se encontró que la razón Mg/Si, considerada en porcentaje atómico, % atómico, resultó ser:  $\text{Mg/Si} = 0,9178/0,5354 = 1,71$ ; este valor es indicativo de un ligero exceso de silicio con respecto al magnesio, esta aseveración deriva de la relación estequiométrica 2:1 del compuesto siliciuro de magnesio,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , como fase secundaria principal en el sistema Al-Mg-Si, cuya razón de acuerdo a la relación estequiométrica es:  $\text{Mg/Si} = 1,73$ . Esta aleación en adelante se denominará aleación de aluminio AA6061 estudiada o aluminio AA6061 estudiado.

#### 3.2 Resistividad eléctrica: transformación de fases y microestructura

En la Figura 1A se representa el gráfico con la curva de la resistividad eléctrica no-isotérmica generada a una tasa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ , desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente  $600^\circ\text{C}$ , para una muestra de aluminio AA6061 bajo estado de solubilización. En la Figura 1B se representa el gráfico con la curva de la resistividad eléctrica normalizada a su máximo valor correspondiente a la curva dada en la Figura 1A. La normalización de esta curva se efectuó considerando una curva linealizada de la resistividad dada para un aluminio de alta pureza como referencial (no presentado), con base en OCHOA-M. y colaboradores [34]. El gráfico con la curva normalizada mejora la percepción visual de los cambios experimentados por la resistividad, y contribuye a flexibilizar el proceso iterativo de cálculos durante la ejecución de algoritmos de optimización. Los gráficos para otras tasas de calentamiento (no presentados) muestran comportamientos similares en comparación con la curva de la Figura 1A, éstos han sido reportados por OCHOA-M. [26].

**Tabla 1.** Composición química de la aleación de aluminio estudiada (porcentajes en peso y atómico).

| Elemento            | Aleación estudiada<br>(% en peso) | Aleación estudiada<br>(% atómico) | Intervalos de composición nominal<br>establecidos para los aleantes en la<br>aleación de aluminio AA6061 [33]. |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mg                  | 0,8249                            | 0,9178                            | 0,8 – 1,2                                                                                                      |
| Si                  | 0,5560                            | 0,5354                            | 0,4 – 0,8                                                                                                      |
| Fe                  | 0,1860                            | 0,0901                            | 0,7 (máx.)                                                                                                     |
| Cu                  | 0,1750                            | 0,0745                            | 0,15 – 0,4                                                                                                     |
| Cr                  | 0,0686                            | 0,0357                            | 0,04 – 0,35                                                                                                    |
| Mn                  | 0,0121                            | 0,0060                            | 0,15 (máx.)                                                                                                    |
| Ti                  | 0,0062                            | 0,0035                            | 0,15 (máx.)                                                                                                    |
| Zn                  | 0,0028                            | 0,0012                            | 0,25 (máx.)                                                                                                    |
| Otros               | 0,0699                            | 0,0110                            | -                                                                                                              |
| Balance de aluminio | 98,0985                           | 98,3248                           | 98                                                                                                             |


**Figura 1.** Aleación de aluminio AA6061 en estado solubilizado. (A) Resistividad eléctrica en función de la temperatura dinámica (proceso no-isotérmico), a una tasa de calentamiento de 1 °C/min. (B) Curva de resistividad eléctrica normalizada a su máximo valor correspondiente a la curva de la Figura 1A. (Imágenes reproducidas con permiso de Rev. LatinAm. Metal. Mat., y Acta Microscopica [21, 35]).

La curva de resistividad muestra un comportamiento no-lineal, presentando fluctuaciones con picos de diferentes anchos y alturas, estas fluctuaciones de la resistividad están asociadas directamente a la presencia de los elementos aleantes e impurezas, y las fases secundarias formadas y en transformación, y contribuyen significativamente a romper el comportamiento lineal de esta propiedad física. Esta curva mostró cuatro (4) regiones de transformación de fases muy bien definidas. La implementación del modelo de KJMA-Mittemeijer, aplicado a procesos no-isotérmicos, permitió la determinación de los parámetros de activación de estas transformaciones, energía de activación efectiva global y factor frecuencia, mediante la aplicación de la ecuación (7) y métodos gráficos [20, 26]. La región I forma una pequeña meseta comprendida entre la temperatura ambiente y aproximadamente 190 °C, con energías de activación,  $E_a^I$ , comprendidas entre 20 y 60

kJ/mol (0,22 y 0,66 eV/at), estos valores de energías concuerdan con las energías de formación de las mono-vacancias del orden de 0,75 eV, con la energía enlazante para las di-vacancias del orden de 0,2 eV, a su vez la energía de activación para la difusión es reportada en el intervalo de 0,35 - 0,77 eV, con 0,66 eV como el valor más probable para las mono-vacancias y 0,5 eV para las di-vacancias [36-37]. El origen de esta meseta se puede atribuir a la reubicación de los átomos de soluto bajo la influencia de la tensión eléctrica aplicada y al aumento paulatino de la temperatura; en esta región se observa un máximo alrededor de los 150 °C. Considerándose a su vez como los primeros eventos de nucleación. La región II muestra un alto y ancho pico entre, aproximadamente, 220 y 420 °C, con energías de activación,  $E_a^{II}$ , entre 90 y 120 kJ/mol (0,99 y 1,32 eV/at), estos valores de energía concuerdan con las energías de activación para la

difusión de Mg en Al en el intervalo de 0,92 – 1,66 eV; y con las energías de activación para la difusión de Si en Al situados en el intervalo de 1,27 – 1,65 eV [36-37]. Este pico alcanza un máximo alrededor de los 350 °C (Kê encontró un alto y ancho pico de fricción interna con un máximo alrededor de los 300 °C en aluminio policristalino de alta pureza [38]). Tanto la altura como el ancho de este pico son proporcionales a la concentración de soluto, inicialmente en solución sólida. En la región III, entre 420 y 520 °C, se observa un pico a, aproximadamente, 475 °C, con una energía de

activación,  $E_a^{III}$ , entre 400 y 470 kJ/mol (4,40 y 5,17 eV/at). A temperaturas mayores a 525 °C (región IV) se acelera el proceso de redisolución de precipitados [21]. A continuación, en la Figura 2 se muestran imágenes de MET correspondientes a la aleación de aluminio AA6061 en estado solubilizado, y posteriormente envejecidos artificialmente a las temperaturas de: (A) 85 °C, (B) 250 °C, (C) 425 °C y (D) 475 °C., a su vez se corresponden con las regiones I, II y III:

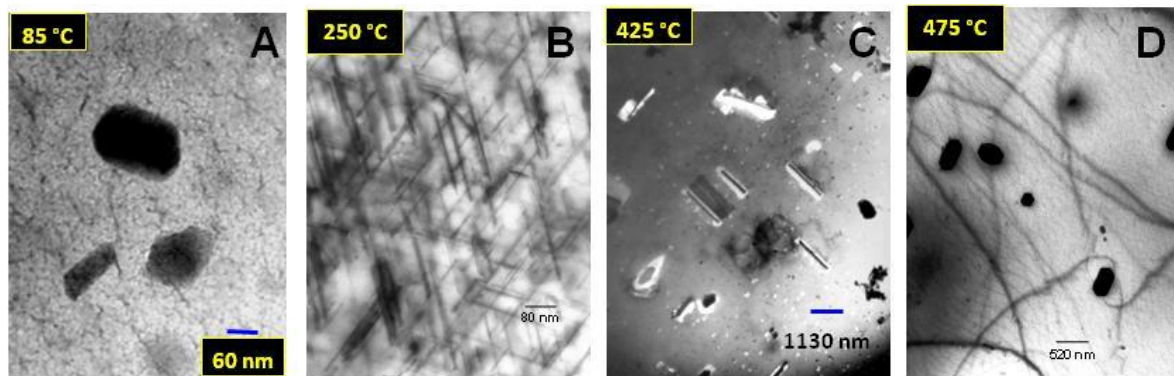


**Figura 2.** Imágenes de MET de la aleación de aluminio AA6061. (A): 85 °C (I). (B): 250 °C (II). (C): 425 °C (III). (D): 475 °C (III). (reproducción con permiso de Rev. LatinAm. Metal. Mat., y Acta Microscopica [21, 26, 35]).

En la Figura 2A se observan, en primer plano, nano-precipitados intermetálicos, con tamaños alrededor de los 100 nm, y corresponden a fases intermetálicas constitutivas a base de Fe o de Cu, tales como: Fe-Si, Al-Cu, Al-Fe, Al-Fe-Si, Al-Mg-Si-Cu, Al-Mg-Si-Fe, entre otras, y en correspondencia con los porcentajes de composición de la aleación; estos nano-precipitados presentan altos puntos de fusión como resultante del proceso de colada [20, 26]. En esta imagen también se aprecia una atmósfera, a nivel de la matriz, de diminutos precipitados nanométricos en formación en correspondencia con el abundante conglomerado de  $\alpha_{Al} + (Mg-Si)$  reportado por microanálisis de espectroscopía EDX [20, 26], la morfología de estos precipitados no está bien definida, y su distribución es muy densa; además, se observan conglomerados de dislocaciones. En la Figura 2B la imagen muestra una matriz de aluminio cargada con una gran población de precipitados con morfología acicular, y tamaños del orden de los 250 nm, estos precipitados aciculares, de acuerdo a su tamaño, corresponden a las fases metaestables  $\beta''$  y

$\beta'$  [20, 26]. La Figura 2C muestra la imagen donde se aprecian grandes precipitados distribuidos a nivel de la matriz, con morfología cilíndrica altamente definida, y con tamaños mayores a los 1000 nm, este tipo de precipitado corresponde a la fase en equilibrio estequiométrico  $\beta$  del intermetálico siliciuro de magnesio ( $Mg_2Si$ ), cuyo origen y morfología deriva de las sucesivas transformaciones de las agujas  $\beta''$  a  $\beta'$  [20, 26]. La presencia de precipitados o fases en estado de equilibrio termodinámico y estequiométrico explicaría la presencia del pico en la curva de resistividad eléctrica en la región III (Figura 1). En la Figura 2D se observan grandes precipitados de diferentes morfologías y tamaños distribuidos, algunos penetrando la matriz, y correspondientes a la fase  $\beta$ ; además se aprecian líneas curvas entrecruzándose en varias direcciones que posiblemente correspondan a contornos que se presentan cuando se producen oscilaciones en la intensidad del haz de electrones como función del ángulo que forma el cristal con el haz, lo que da lugar a las franjas oscuras observadas

en las imágenes de campo claro, conocidas como “contornos por curvatura de la muestra” [20, 26].

La Figura 3A muestra una imagen de MEB y espectros EDX para la aleación AA6061 envejecida a 85 °C, y la Tabla 2A presenta los resultados cualitativos y cuantitativos dados por los espectros para los puntos analizados. También, en la Figura 3B

se muestra una imagen de MEB y espectros EDX para la aleación AA6061 envejecida a 235 °C, y la Tabla 2B presenta los resultados cualitativos y cuantitativos dados por los espectros para los puntos analizados.

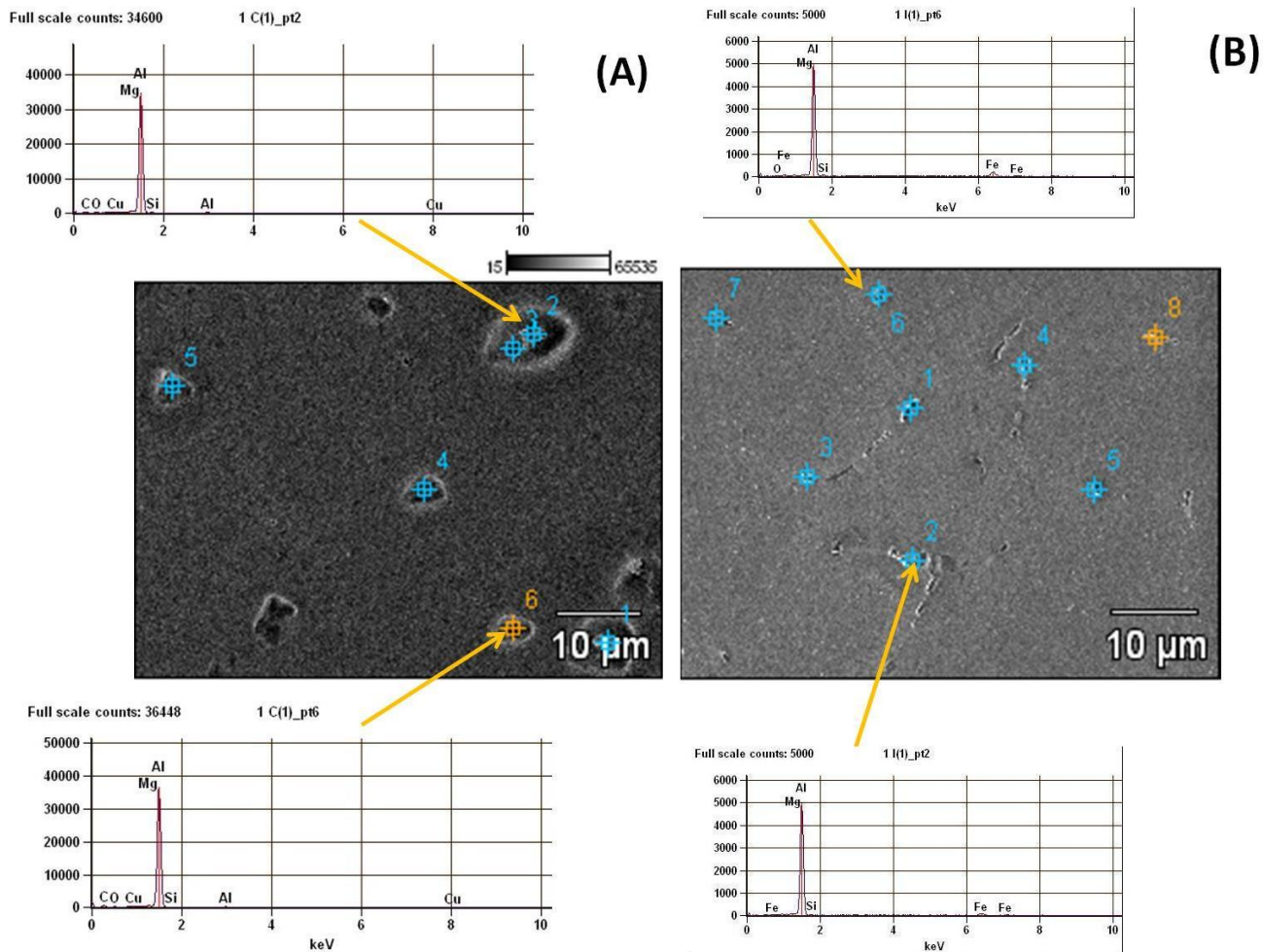


**Figura 3.** Imágenes de MEB de electrones secundarios (magnificación x2000) de la aleación de aluminio AA6061: (A) Aleación envejecida a 85 °C. También se muestran espectros EDX del análisis puntual para algunas de las regiones seleccionadas (puntos 2 y 6). (B) Aleación envejecida a 235 °C. También se muestran espectros EDX del análisis puntual para algunas de las regiones seleccionadas (puntos 2 y 6).

**Tabla 2A.** Aleación de aluminio AA6061 en estado envejecido a 85 °C. Composición correspondiente al análisis puntual representado por los espectros EDX (línea K excitada), porcentaje en peso (%) y porcentaje de error ( $\pm \sigma$ ). Puntos seleccionados en la muestra de la aleación AA6061 mostrada en la Figura 3A.

| PUNTOS SELECCIONADOS | Al-K             | Mg-K            | Si-K            | Fe-K | Cu-K            |
|----------------------|------------------|-----------------|-----------------|------|-----------------|
| M85_punto1           | 97,49 $\pm$ 0,39 | 1,85 $\pm$ 0,03 | 0,66 $\pm$ 0,03 |      |                 |
| M85_punto2           | 97,29 $\pm$ 0,38 | 1,87 $\pm$ 0,03 | 0,79 $\pm$ 0,03 |      | 0,06 $\pm$ 0,07 |
| M85_punto3           | 97,63 $\pm$ 0,38 | 1,84 $\pm$ 0,03 | 0,52 $\pm$ 0,03 |      |                 |
| M85_punto4           | 97,98 $\pm$ 0,38 | 1,76 $\pm$ 0,03 | 0,26 $\pm$ 0,02 |      |                 |
| M85_punto5           | 98,05 $\pm$ 0,38 | 1,72 $\pm$ 0,02 | 0,24 $\pm$ 0,02 |      |                 |
| M85_punto6           | 97,66 $\pm$ 0,38 | 1,75 $\pm$ 0,02 | 0,28 $\pm$ 0,02 |      | 0,32 $\pm$ 0,06 |

**Tabla 2B.** Aleación de aluminio AA6061 en estado envejecido a 235 °C. Composición correspondiente al análisis puntual representado por los espectros EDX (línea K excitada), porcentaje en peso (%) y porcentaje de error ( $\pm \sigma$ ). Puntos seleccionados en la muestra de la aleación AA6061 mostrada en la Figura 3B.

| PUNTOS SELECCIONADOS | Al-K             | Mg-K            | Si-K            | Fe-K             | Cu-K |
|----------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------|
| M235_punto1          | 90,35 $\pm$ 0,52 | 1,85 $\pm$ 0,06 | 0,88 $\pm$ 0,08 | 6,92 $\pm$ 0,27  |      |
| M235_punto2          | 89,64 $\pm$ 0,52 | 1,76 $\pm$ 0,06 | 0,97 $\pm$ 0,08 | 7,63 $\pm$ 0,28  |      |
| M235_punto3          | 84,35 $\pm$ 0,49 | 1,82 $\pm$ 0,06 | 1,43 $\pm$ 0,08 | 12,40 $\pm$ 0,33 |      |
| M235_punto4          | 97,23 $\pm$ 0,56 | 1,97 $\pm$ 0,07 | 0,80 $\pm$ 0,08 |                  |      |
| M235_punto5          | 91,16 $\pm$ 0,52 | 1,86 $\pm$ 0,06 | 1,34 $\pm$ 0,09 | 5,63 $\pm$ 0,26  |      |
| M235_punto6          | 79,84 $\pm$ 0,47 | 1,61 $\pm$ 0,06 | 1,63 $\pm$ 0,08 | 16,92 $\pm$ 0,36 |      |
| M235_punto7          | 97,14 $\pm$ 0,56 | 2,04 $\pm$ 0,07 | 0,82 $\pm$ 0,08 |                  |      |
| M235_punto8          | 96,09 $\pm$ 0,55 | 1,91 $\pm$ 0,06 |                 | 1,99 $\pm$ 0,17  |      |

La Figura 4(A y B) muestra los gráficos con las curvas de la resistividad eléctrica, obtenidas en régimen isotérmico, en función del tiempo de recocido estático *in situ* de la aleación AA6061 en estado solubilizado, para las temperaturas indicadas de: (A): 85, 120, 150 y 175, °C, y (B): 200, 225 y 250 °C. Estos datos (Figura 4) son normalizados y resultan en los gráficos de la Figura 5(A y B), donde se muestran las curvas de la resistividad eléctrica normalizada a su valor máximo, para las mismas temperaturas de recocido indicadas. Otras curvas fueron obtenidas a otras temperaturas de recocido *in situ* y presentan comportamientos similares y no son presentadas para simplificar y evidenciar las temperaturas más importantes que fueron seleccionadas. El proceso de normalización de las curvas de la resistividad se realiza, por un lado, para tener una mejor percepción visual de los cambios experimentados por la resistividad; y por otro lado, con la finalidad de flexibilizar el proceso iterativo de cálculos durante la ejecución de los algoritmos de optimización, tanto para las funciones derivadas,

como durante el ajuste de las funciones de relajación y la aplicación del modelo.

Se ha observado que existe gran concordancia entre los valores de resistividad alcanzados por las curvas de la Figura 4(A y B) con los valores de resistividad alcanzados por la curva de la resistividad no-isotérmica mostrada en la Figura 1A. Por otro lado, de la Figura 4A se observa que la resistividad a 85 °C inicialmente presenta un leve y monótono aumento, para luego permanecer estacionaria una vez alcanzado el estado estacionario, hasta el final del experimento. A 120, 150 y 175 °C la resistividad, para las primeras cuatro horas (4 h), muestra una leve y monótona disminución para luego mantenerse en estado estacionario hasta el final del experimento. La resistividad a 200 °C muestra, desde las primeras diez horas (10 h), un repunte un tanto exponencial de aproximadamente 2  $\mu\Omega\text{cm}$ , para luego mantenerse estacionaria, hasta el final del experimento. Las curvas a 225 y 250 °C experimentan leves variaciones. Por otro lado, las curvas a las temperaturas de 200, 225 y 250 °C, coincidencialmente, tienden a converger a

aproximadamente el mismo valor de resistividad a partir de las once horas (11 h) de recocido. Las curvas a las temperaturas de 85, 200 y 225 °C expresan un proceso de ascenso de la resistividad

(Figura 5A), mientras que las curvas a las temperaturas de 120, 150, 175 y 250 °C expresan un proceso de descenso de la resistividad (Figura 5B), éstas últimas muestran cierto paralelismo entre sí.

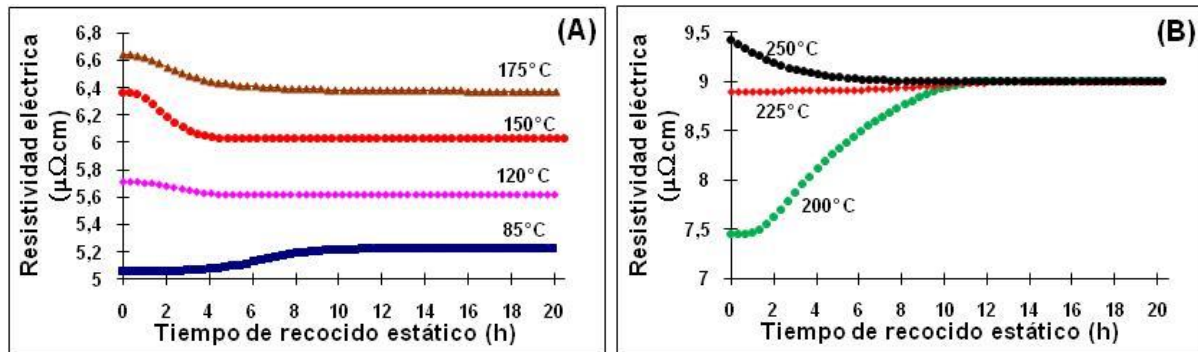


**Figura 4.** Resistividad eléctrica en función del tiempo de recocido en muestras de aluminio AA6061. (A): 85, 120, 150 y 175 °C. (B): 200, 225 y 250 °C.

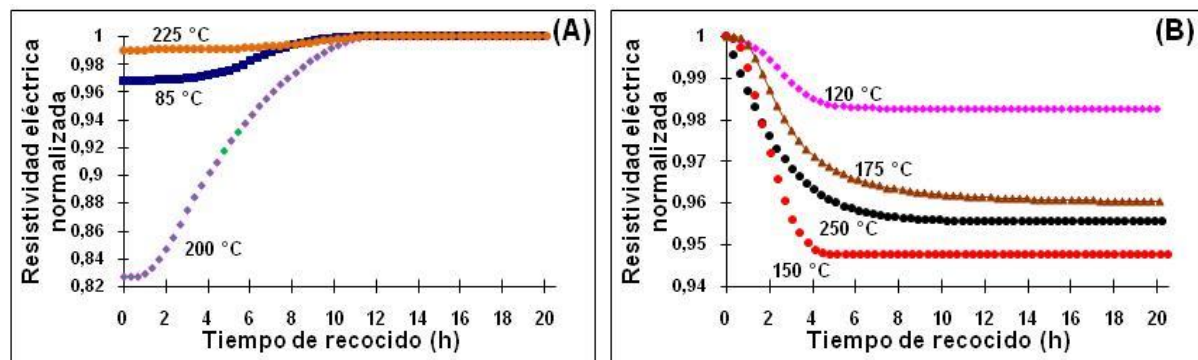


**Figura 5.** Resistividad eléctrica isotérmica normalizada en función del tiempo de recocido. (A) Curvas en ascenso: 85, 200 y 225 °C. (B) Curvas en descenso: 120, 150, 175 y 250 °C.

También se ha observado que las curvas de la resistividad normalizada (en descenso) obtenidas en este trabajo muestran un fuerte paralelismo con las curvas de resistencia eléctrica normalizada para la aleación Al-12.5%Si-1%Mg obtenidas por Tawfik et al. [36], a las temperaturas de 120, 150 y 175 °C.

### 3.2.1 Etapas en los procesos de deformación y relajación

El fenómeno de difusión, como proceso de transporte de masa, induce térmicamente transformaciones de fase en las aleaciones de aluminio, estas transformaciones a su vez generan microesfuerzos que provocan microdeformaciones. Las microdeformaciones producen tensiones internas que se auto-equilibran a temperatura uniforme y sin

carga externa. Tales tensiones son de naturaleza microscópica y pueden provocar fractura de las partículas de las fases secundarias [25]. La Figura 6A muestra una imagen de MET de campo claro correspondiente a la aleación de aluminio AA6061 recocida a 120 °C, en la imagen se aprecia un límite de grano conteniendo de un precipitado posiblemente fracturado. La Figura 6B muestra el patrón de difracción correspondiente al precipitado ubicado en la intercara matriz-borde de grano (señalado por la flecha en la Figura 6A), de acuerdo al análisis e indexado corresponde al compuesto FeSi con un eje de zona en la dirección  $[01\bar{3}]$ . El precipitado creciendo en la matriz genera un campo residual de microesfuerzos a su alrededor como consecuencia de la tensión volumétrica que se establece con la matriz,

o, tal vez, la fractura se produjo debido a la disparidad de coeficientes de expansión térmica entre el precipitado y la matriz.

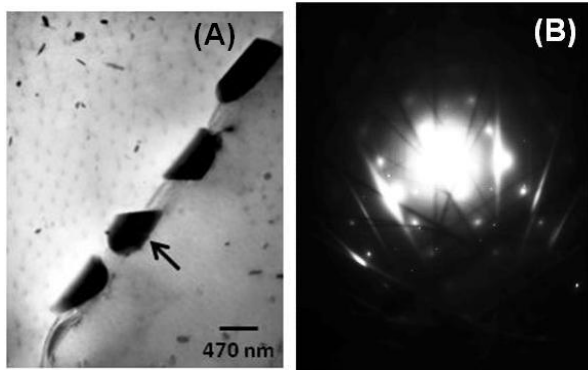


**Figura 6.** Aleación de aluminio AA6061 envejecida artificialmente a 120 °C. (A) Imagen de MET en campo claro, se aprecian precipitados en un límite de grano. La disparidad de coeficientes de expansión térmica y la tensión volumétrica entre el precipitado y la matriz genera tensiones que posiblemente provocaron la fractura del

precipitado. (B) Patrón de difracción correspondiente al precipitado ubicado en la intercara matriz-borde de grano (señalado por la flecha en la Figura 6A), de acuerdo al indexado corresponde al compuesto FeSi con un eje de zona en la dirección  $[01\bar{3}]$ .

Para este apartado se determinó la tasa de la resistividad eléctrica normalizada considerando la derivada,  $d\rho/dt$ , de las curvas de resistividad mostradas en la Figura 5(A y B), a partir de esta derivación resultaron los gráficos que se muestran en la Figura 7(A y B), el análisis de estos gráficos permitió establecer etapas aproximadas de deformación o de relajación, indicadas en dichos gráficos, estas etapas se presentan durante los procesos de transformación de fases, a las temperaturas consideradas. A continuación, en la Figura 7, se muestran algunos de los gráficos obtenidos (las líneas continuas representan ajustes polinómicos):

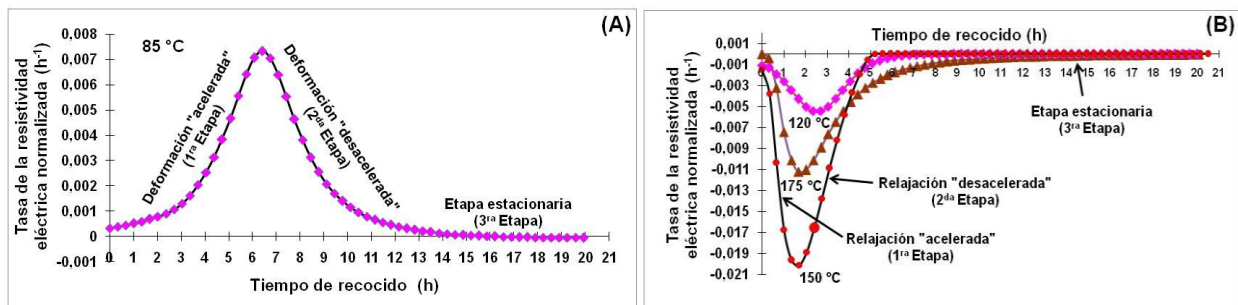


**Figura 7.** Tasa de la resistividad eléctrica normalizada,  $d\rho/dt$ , en función del tiempo de recocido, a las temperaturas indicadas. (A): Fenómeno de deformación. (B) Fenómeno de relajación. En todas las curvas se aprecian tres etapas: aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Las líneas continuas representan ajustes polinómicos.

La ventaja de este tipo de gráfico es que permite observar, y a su vez confirmar, que los procesos de deformación y relajación, asociados a las vibraciones de la red [39], medidos indirectamente a través de la resistividad eléctrica (Figura 4), se desarrollan en varias etapas y a diferentes tasas. En todas las curvas (Figura 7) se aprecian tres etapas: aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Este desarrollo permite además fijar condiciones adecuadas de frontera, procurando, de esta manera, dar fortaleza en la precisión de aplicación del modelo reológico a implementar, a continuación.

### 3.3 El Número de Deborah

#### 3.3.1 Aproximación macroestructural: tiempo característico de deformación o de relajación, $\lambda$ .

La Figura 8(A y B) muestra los gráficos que representan el comportamiento del Número de Deborah ( $D_e$ ) obtenido a partir de la ecuación (1) empleando los tiempos reológicos o característicos para los procesos de deformación, relajación y estacionariedad,  $\lambda$  ( $\lambda \equiv \delta$ , ecuación 1), en función de la temperatura de recocido estático (además se consideran puntos experimentales para otras temperaturas no presentadas por razones de simplificación). El gráfico de la Figura 8A muestra las curvas correspondientes a la etapa de

aceleramiento (1<sup>ra</sup> etapa), desaceleramiento (2<sup>da</sup> etapa), y la etapa combinada (suma aritmética de las curvas de aceleramiento y desaceleramiento, equivalente a la finalización de la transformación), estas etapas están indicadas en los gráficos de la Figura 7(A y B). El gráfico de la Figura 8B muestra la curva correspondiente a la etapa estacionaria (3<sup>ra</sup>

etapa), esta etapa también es indicada en los gráficos de la Figura 7(A y B). En los gráficos mostrados en la Figura 8(A y B) las líneas continuas y la línea a trazos, que unen los puntos experimentales, representan ajustes polinómicos que indican las tendencias seguidas.

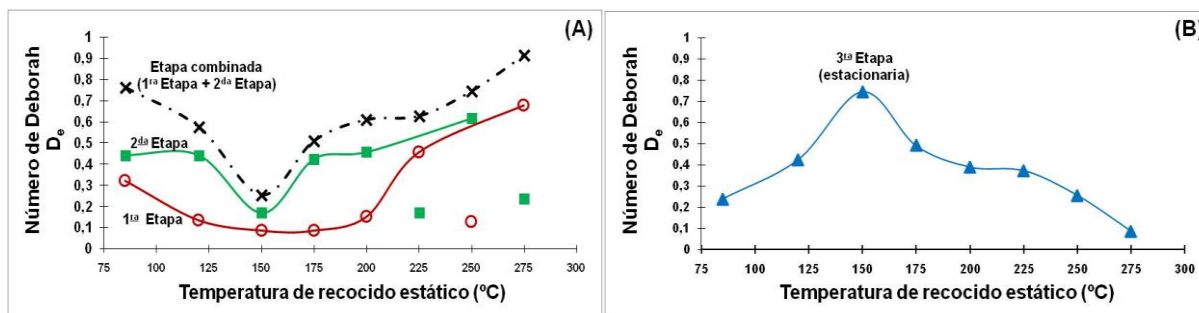


**Figura 8.** Número de Deborah,  $D_e(T)$ , para las diferentes etapas del proceso, en función de la temperatura de recocido estático, para tiempos reológicos o tiempos característicos de deformación y relajación,  $\lambda$ . (A): aceleramiento (1<sup>ra</sup> etapa) y de desaceleramiento (2<sup>da</sup> etapa). (B): estacionariedad (3<sup>ra</sup> etapa).

Las etapas de aceleración y desaceleración, en la tasa de la resistividad, están vinculadas directamente con la transformación de fase en particular, y la suma aritmética de estas dos etapas, o etapa combinada, pone punto final a la transformación considerada, dada a un intervalo de temperatura particular. Considerando el gráfico de la Figura 8A, se observa que, en primer lugar, las tres curvas (aceleramiento y desaceleramiento, y combinada) muestran un comportamiento paralelo entre sí. En segundo lugar, las tres curvas, a las temperaturas de 85, 120 y 150 °C, experimentan un decrecimiento un tanto exponencial, es decir, el Número de Deborah decrece entorno al intervalo  $0,085 \leq D_e \leq 0,760$ , este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un ablandamiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, de acuerdo a este intervalo de valores, se pasa de un estado viscoelástico a un estado viscoso. En tercer lugar, las tres curvas, a partir de los 150 °C hasta 275 °C, experimentan un crecimiento un tanto exponencial, el Número de Deborah crece entorno al intervalo  $0,085 \leq D_e \leq 0,920$ , este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un endurecimiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, el caso contrario al anterior, se pasa de un estado viscoso a un estado viscoelástico. Finalmente, las tres curvas registran un mínimo de

ablandamiento alrededor de la temperatura de 150 °C. La curva de aceleramiento presenta los valores menores de  $D_e$ ; la curva de desaceleramiento presenta los valores intermedios de  $D_e$ ; y al finalizar el proceso de transformación, representado por la curva combinada, se obtienen los valores mayores de  $D_e$ , la aleación de aluminio AA6061, finalizado el proceso de transformación, se endurece. Considerando el gráfico de la Figura 8B, se observa que la curva que representa la etapa estacionaria, a las temperaturas de 85, 120 y 150 °C, experimenta un crecimiento un tanto exponencial, el Número de Deborah crece entorno al intervalo  $0,24 \leq D_e \leq 0,75$ , este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un endurecimiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, de acuerdo a este intervalo de valores de  $D_e$ , se pasa de un estado viscoso a un estado viscoelástico. Por otro lado, la curva, a partir de los 150 °C hasta 275 °C, experimenta un decrecimiento un tanto exponencial, el Número de Deborah decrece entorno al intervalo  $0,085 \leq D_e \leq 0,75$ , este comportamiento se interpreta macroscópicamente como un ablandamiento experimentado por la aleación de aluminio AA6061, el caso contrario al anterior, se pasa de un estado viscoelástico a un estado viscoso. Este ablandamiento es producto del largo periodo de calentamiento ( $t_{exp} = 20,5$  h), y al aumento de la

temperatura, a que ha sido sometida la aleación AA6061, de allí el decrecimiento continuo experimentado por el valor de  $D_e$ . Finalmente, las curvas que describen el comportamiento del Número de Deborah ( $D_e$ ) muestran un punto de inflexión alrededor de 150 °C. Para esta temperatura se observa que durante la transformación se tiene  $0,085 \leq D_e \leq 0,260$  (ablandamiento), mientras que después de la transformación  $D_e = 0,75$  (endurecimiento). Esta situación de tránsito de un estado de ablandamiento durante la transformación (estado viscoso) a un estado de endurecimiento después de la transformación (estado viscoelástico) invita a considerar la temperatura de 150 °C como un referencial tecnológico para procesos de endurecimiento de estas aleaciones de aluminio. La interpretación de las distintas etapas (Figuras 7 y 8) a través del modelo reológico de Reiner representado a través del Número de Deborah nos indica que el aluminio estudiado muestra un comportamiento viscoelástico a las temperaturas consideradas. Ciertamente, ha sido demostrado que en el aluminio, y en los metales en general, los límites de grano se comportan como cementos viscosos [10, 40-45]. La Figura 9 muestra una imagen de microscopía óptica (MO) correspondiente al aluminio AA6061 (EEE), en donde se pueden apreciar detalladamente los límites de grano. El comportamiento viscoelástico de la aleación de aluminio estudiada pudiera aproximarse a la imagen (Figura 9) donde los bordes de grano aparentan un cemento viscoso.

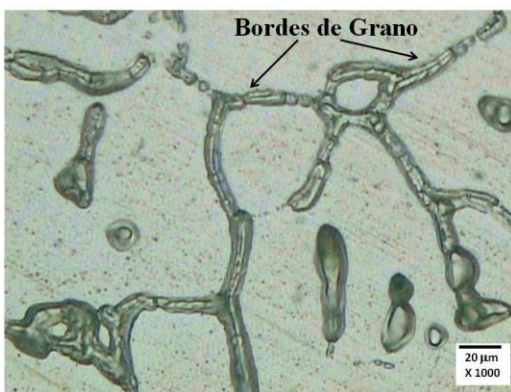


**Figura 9.** Imagen de MO de una muestra de la aleación de aluminio AA6061 (EEE). Se aprecian los límites de grano aparentando un cemento viscoso.

### 3.3.2 Aproximación microestructural: tiempo característico de transformación de fases, $\tau$ .

#### 3.3.2.1 Fracción transformada y tasa de transformación

Para la obtención de la fracción transformada,  $\alpha$ , se emplea una expresión derivada a partir de modelos de difusión [24-25, 46-47], y viene dada por:

$$\alpha = \frac{\rho_{(t)} - \rho_o}{\rho_\infty - \rho_o} \equiv \frac{APP_0^t}{ATP_0^\infty} \text{ con } 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (15)$$

Donde  $\rho_{(t)}$  representa la resistividad eléctrica medida durante el curso de la transformación,  $\rho_{(o)}$  y  $\rho_{(\infty)}$  corresponden a los valores al inicio y final de la transformación, respectivamente.  $APP_0^t$  y  $ATP_0^\infty$  representan las áreas parcial y total del pico, respectivamente. Para el análisis no-isotérmico se emplean expresiones similares. La Figura 10(A y B) muestra los gráficos de la fracción transformada,  $\alpha$ , en función del tiempo de recocido, a las temperaturas indicadas. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

Cada curva de la fracción transformada,  $\alpha$ , de la Figura 10(A y B), es derivada respecto al tiempo, y resulta en los gráficos de la Figura 11(A y B), que representan los gráficos de la tasa de transformación,  $d\alpha/dt$ , en función del tiempo de recocido, a las mismas temperaturas indicadas. En ambos gráficos (Figura 11) las líneas continuas que unen los puntos experimentales representan ajustes polinómicos.

En función de los gráficos de la Figura 10(A y B) y la Figura 11(A y B), una operación de transposición del eje de la fracción transformada,  $\alpha$ , en la Figura 10, previa interpolación, al eje del tiempo de recocido (eje de las abscisas) en la Figura 11, resulta en la obtención de un nuevo gráfico dado por la tasa de transformación,  $d\alpha/dt$ , en función de la fracción transformada,  $\alpha$ , este nuevo gráfico se muestra en la Figura 12(A y B) para los puntos experimentales, con las temperaturas indicadas.

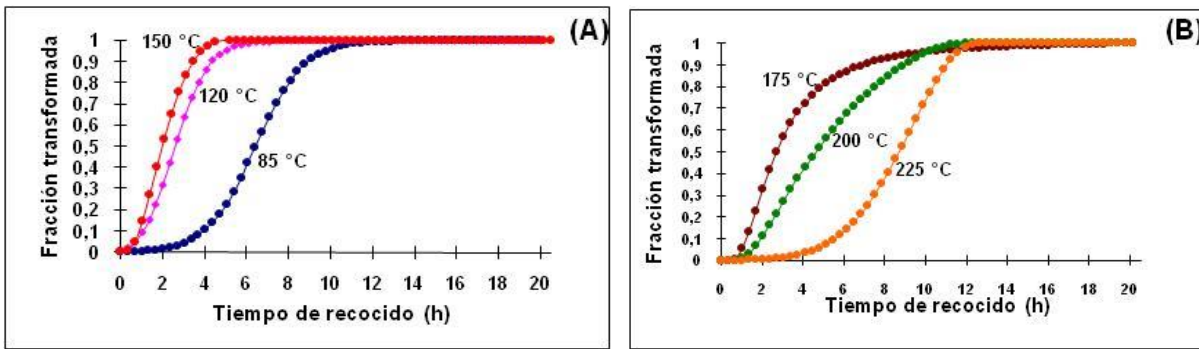


**Figura 10.** Comportamiento de la fracción transformada,  $\alpha$ , en función del tiempo de recocido, a las temperaturas de: (A): 85, 120 y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

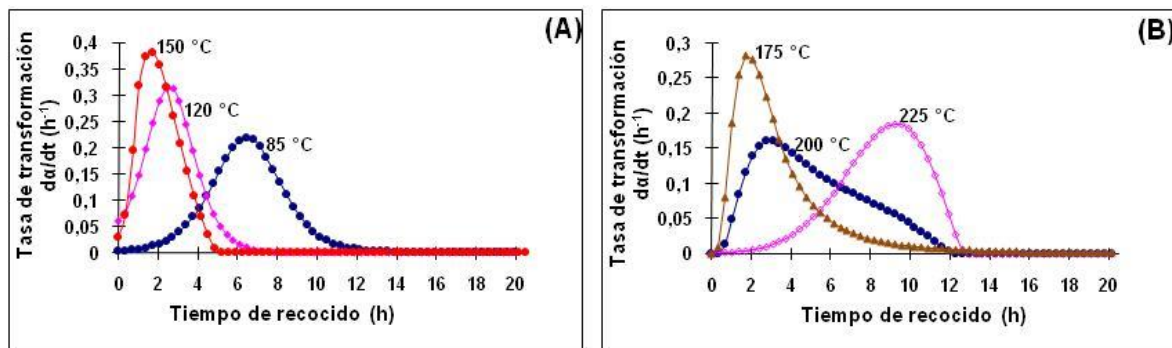


**Figura 11.** Comportamiento de la tasa de transformación en función del tiempo de recocido, a las temperaturas de: (A): 85, 120 y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

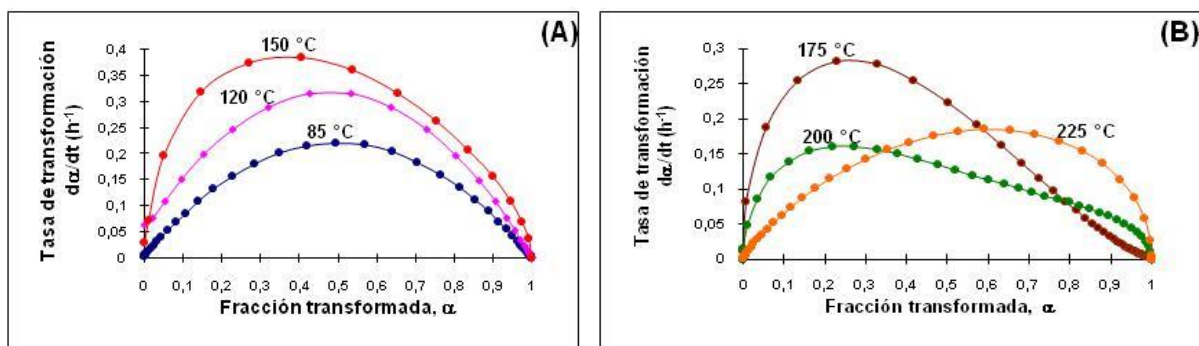


**Figura 12.** Comportamiento de la tasa de transformación,  $d\alpha/dt$ , en función de la fracción transformada,  $\alpha$ , en el recocido estático: (A): 85, 120, y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C. Las curvas continuas representan ajustes polinómicos.

A partir de las Figuras 10 y 12, y considerando el significado de las ecuaciones 2 y 8, se observa que: las curvas a 85, 120 y 150 °C muestran un perfil sigmoidal, este tipo de comportamiento indica que los mecanismos de reacción dominantes son debidos a la nucleación instantánea y aleatoria y el crecimiento tridimensional del núcleo al inicio y

bidimensional posteriormente. Las curvas a 175 y 200 °C muestran un perfil desacelerado, esto indica que las reacciones a estas temperaturas son gobernadas por mecanismos de difusión, por reacciones controladas por intercaras y por reacciones instantáneas de nucleación y crecimiento.

La curva a 225 °C muestra un perfil sigmoidal desacelerado y retardado [48-51].

### 3.3.2.2 Modelo de KJMA-Mitte-meijer

El análisis de la cinética a partir de los gráficos experimentales, tasa de transformación,  $d\alpha/dt$ , en

función de la fracción transformada,  $\alpha$ , mostrados en la Figura 12, se ha implementado mediante el uso de la ecuación (8). La Figura 13(A y B) muestra los gráficos experimentales de la tasa de transformación en función de la fracción transformada, y sus respectivos ajustes teóricos (ecuación 8), a las temperaturas indicadas.

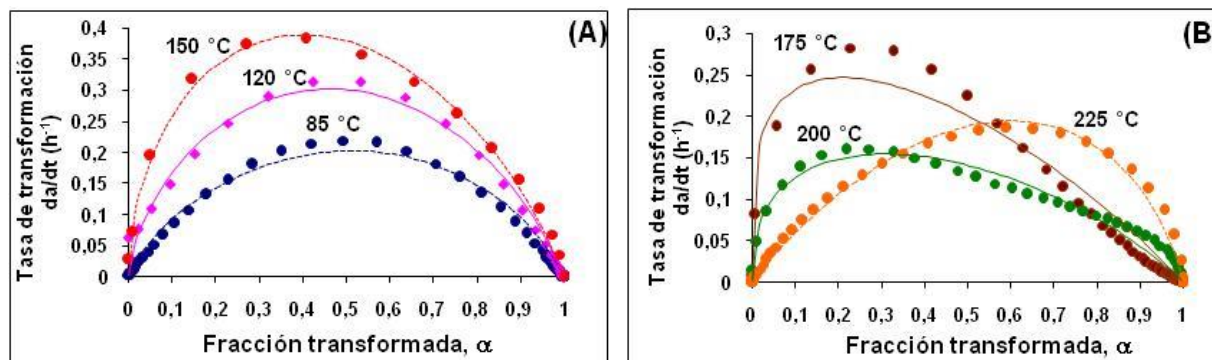


**Figura 13.** Puntos experimentales y líneas de ajuste teórico de la tasa de transformación,  $d\alpha/dt$ , en función de la fracción transformada,  $\alpha$ , a: (A): 85, 120 y 150 °C. (B): 175, 200 y 225 °C.

**Tabla 3.** Parámetros cinéticos,  $n$  y  $k$ , obtenidos a partir de la tasa de transformación y la fracción transformada. El parámetro  $\tau$  representa el tiempo característico de transformación de fases.

| T (°C) | n       | k (h <sup>-1</sup> ) | $\chi^2$ | r <sup>2</sup> | $\tau = 1/k$ (h) |
|--------|---------|----------------------|----------|----------------|------------------|
| 85     | 3,8224  | 0,1406               | 5,0E-5   | 0,9997         | 7,1124           |
| 120    | 2,2731  | 0,3293               | 2,0E-5   | 0,9997         | 3,0367           |
| 150    | 2,2086  | 0,4232               | 1,0E-5   | 0,9999         | 2,3629           |
| 175    | 1,5153  | 0,2718               | 7,4E-5   | 0,9914         | 3,6792           |
| 200    | 1,9165  | 0,1753               | 1,4E-5   | 0,9989         | 5,7045           |
| 225    | 4,6595  | 0,1071               | 1,0E-4   | 0,9995         | 9,3371           |
| 250    | 1,1605  | 0,3932               | 4,4E-6   | 0,9999         | 2,5432           |
| 275    | 10,8917 | 0,0704               | 1,6E-4   | 0,9991         | 14,2045          |
| 300    | 3,9073  | 0,0651               | 5,1E-3   | 0,9492         | 15,3610          |

La implementación y aplicación de la ecuación (8) a los puntos experimentales en los gráficos de la Figura 12(A y B), a las temperaturas indicadas, mediante un programa computacional de ajuste y optimización (programa de computador Microcal Origin versión 6), permite obtener los parámetros de ajuste,  $n$  y  $k$ , y con ello las líneas del ajuste teórico a los puntos experimentales, tal como se muestra en la Figura 13(A y B). La Tabla 3 presenta los valores obtenidos para los parámetros cinéticos,  $n$  y  $k$ , y sus respectivos estadísticos  $\chi^2$  (ji o chi cuadrado: bondad del ajuste), y  $r^2$  (coeficiente de correlación lineal al cuadrado). Evaluar la bondad del ajuste es ver en qué medida se ajustan los datos observados a una

distribución teórica esperada.  $\chi^2$  contrasta las frecuencias observadas con las teóricas. El ajuste será más “bondadoso” en la medida en que  $\chi^2$  muestre valores tendientes a cero, para este caso  $\chi^2$ :  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$ . Para  $r^2$ , el ajuste será más correlacionado en la medida en que  $r^2$  se acerque al valor de la unidad, para este caso  $r^2$ : 0,9492 a 0,9999. Estos valores indican una buena y “bondadosa” correlación entre los valores experimentales y el modelo aplicado. También, en la Tabla 3 se muestra el parámetro  $\tau$ , que representa el tiempo característico de transformación de fases.

El parámetro tasa de reacción,  $k(T)$ , en la Teoría Cinética, involucra la frecuencia a la cual los átomos

alcanzan el estado activado [52]. Los valores de  $k(T)$ , obtenidos de los ajustes a las curvas tasa de transformación en función de la fracción transformada, y fracción transformada en función del tiempo, muestran que este parámetro presenta un comportamiento oscilatorio amortiguado en el intervalo de temperaturas que va desde los 85 hasta los 300 °C, presentando un máximo a los 150 °C. A través del parámetro  $k(T)$ , mediante el empleo de la ecuación (5) y métodos gráficos, se puede determinar la energía de activación efectiva global del proceso,  $E_a$ , y el factor pre-exponencial de frecuencia de la tasa de reacción,  $k_0$ , en un intervalo de temperaturas considerado. En este caso se obtuvo, para el intervalo de 85 a 150 °C, un valor de 22 kJ/mol (0,24 eV/at),

correspondiente al obtenido para  $E_a^I$ : 20–60 kJ/mol; y un valor para  $k_0$  de  $\approx 7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . En el intervalo de 225 a 250 °C el valor obtenido fue de 113 kJ/mol (1,22 eV/at), en correspondencia al obtenido para  $E_a^{II}$ : 90–120 kJ/mol; y para  $k_0 \approx 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Estos valores de energía de activación efectiva global son coincidentes con los obtenidos por otros autores [36–37]. La Figura 14 (A y B) muestra los gráficos que representan el comportamiento del Número de Deborah,  $D_e$ , en función de la temperatura de recocido (curva atomística), obtenido a partir del tiempo característico de transformación de fases,  $\tau$ , ( $\tau \equiv \delta$ , ecuación 1) dado en la Tabla 3.

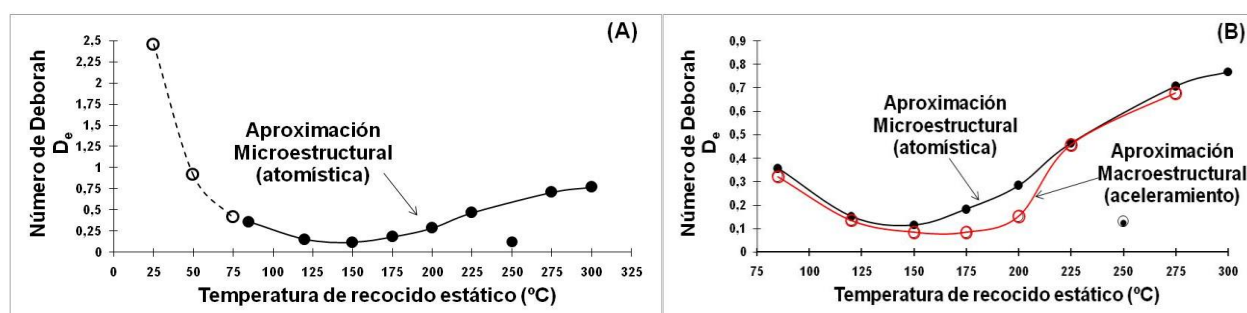


**Figura 14.** (A): Comportamiento del Número de Deborah en función de la temperatura de recocido estático obtenido a partir del “tiempo característico de transformación de fases,  $\tau$ ” (Aproximación Microestructural, atomística). La curva a trazos representa una extensión a otras temperaturas a partir de la aplicación de la expresión que involucra la tasa de nucleación heterogénea. (B): Aproximaciones Microestructural y Macroestructural (aceleramiento, 1<sup>ra</sup> etapa).

De acuerdo a esta curva, en la aproximación atomística, a nivel de la microestructura la mayor fluidez, en el contexto de Reiner [19], se presenta en el intervalo de temperaturas de 85 a 200 °C, con un máximo de difusión (máxima tasa de reacción) alrededor de los 150 °C. A partir de 200 °C se observa que el proceso de difusión de especies atómicas disminuye aceleradamente. La curva a trazos en la Figura 14A representa una extensión a otras temperaturas a partir de la aplicación de las expresiones (16) y (17) que involucran la tasa de nucleación heterogénea. Por otro lado, la curva que representa la etapa de aceleramiento (se muestra en la Figura 14B) exhibe un fuerte paralelismo y solapamiento con la curva atomística (Figura 14B), esto indica que “el tiempo característico de transformación de fases,  $\tau$ ” es el equivalente porcentual al periodo de aceleramiento en los procesos de deformación y/o de relajación de tensiones. Estos comportamientos están asociados

con la *función calentamiento del proceso* y con la *tasa de nucleación heterogénea*. La *Función Calentamiento del Proceso*,  $\chi_{C(T)}$ , es una función cinética que aporta información indirecta acerca de la evolución de la tasa de nucleación y de la velocidad de crecimiento de los precipitados [53]. Este modelo ha sido aplicado en el estudio de la cinética no-isotérmica en la aleación AA6061. La Figura 15A muestra la gráfica de esta función, en el intervalo de temperaturas fijas (interpoladas de un análisis no-isotérmico) que va desde la temperatura ambiente hasta 200 °C. La curva obtenida, tipo gaussiana, presenta desde su inicio un crecimiento exponencial hasta alcanzar un máximo ubicado a, aproximadamente, 133 °C, este máximo es indicativo de que las máximas tasas de nucleación se ubican alrededor de esta temperatura, luego decrece exponencialmente hasta un valor mínimo a partir de, aproximadamente, 200 °C. El análisis de esta función también indica que la tasa de nucleación

inicia su crecimiento a temperaturas tempranas (temperatura ambiente), aumentando en intensidad, a medida que aumenta la temperatura, hasta un valor máximo, y luego disminuye monotónicamente a partir de temperaturas mayores a los 200 °C [20, 35]. Por otro lado, en los sólidos la *tasa de nucleación heterogénea* [52, 54-55], se expresa mediante una expresión de la forma:

$$\dot{N}_{het} = \nu N_v e^{-\frac{\Delta G_{het}^* + E_a^D}{RT}}, \quad (16)$$

donde  $\nu$  representa el factor frecuencia de vibración,  $N_v$  representa el número total de sitios de nucleación heterogénea por unidad de volumen,  $\Delta G_{het}^*$  representa la barrera de energía contra la nucleación,  $E_a^D$  representa la energía de activación para la difusión,  $T$  es la temperatura absoluta, y  $R$  la constante universal de los gases. Es bien sabido que

durante las etapas tempranas de una reacción de precipitación la tasa de reacción es controlada por la tasa de nucleación,  $\dot{N}_{het}$ , [26, 42-43], bajo tales condiciones, el tiempo,  $\tau$ , tomado para que precipite una cierta fracción de la nueva fase es inversamente proporcional a la tasa de nucleación, ( $\dot{N}_{het} \propto \frac{1}{\tau}$ ), así:

$$\tau = \frac{const.}{\dot{N}_{het}}, \quad (17)$$

La figura 15B muestra el comportamiento de la tasa de nucleación heterogénea determinada a partir de la expresión (16) en función de la temperatura de recocido estático, para la aleación de aluminio AA6061.

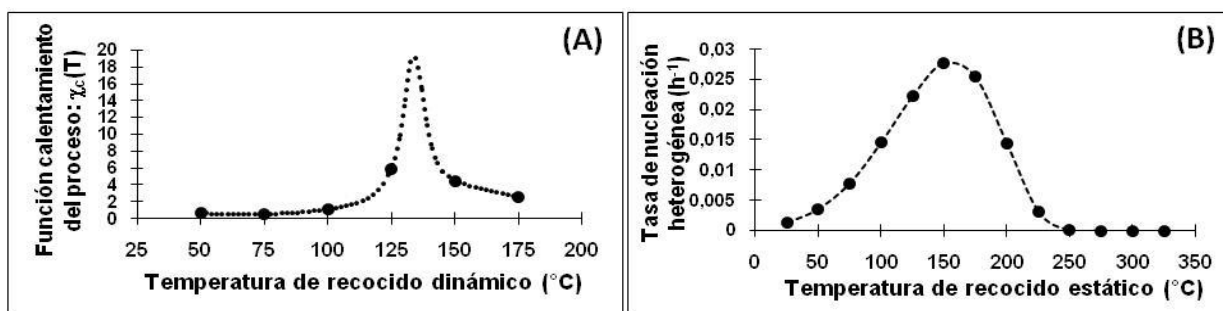


**Figura 15.** Aleación de aluminio AA6061. (A): Función Calentamiento del Proceso en función de la temperatura de recocido dinámico. (B): Tasa de Nucleación Heterogénea en función de la temperatura de recocido estático.

La curva dibujada por la tasa de nucleación heterogénea sigue un comportamiento tipo gaussiano alcanzando un valor máximo a los 150 °C, este comportamiento es aproximadamente paralelo al mostrado por la *Función Calentamiento del Proceso*, cuyo máximo se alcanza a 133 °C; y están en correspondencia con la pequeña meseta formada por la curva de la resistividad en este intervalo de temperatura (Figura 1), cuyo origen ya ha sido explicado, con un máximo alrededor de los 150 °C. Después de los 250 °C la tasa de nucleación decrece drásticamente, debido al agotamiento de los sitios de nucleación (vacantes). Un valor de 35 kJ/mol (0,38 eV/at.) para la energía de activación para la difusión,  $E_a^D$ , ha sido determinado, en correspondencia al obtenido para  $E_a^I$ : 20 – 60 kJ/mol [20, 36-37].

### 3.4 Modelo viscoelástico cuasi-lineal

La solución de la integral de resistividad–deformación/relajación–tiempo (expresión 14) conduce a una expresión general que permite realizar el ajuste teórico a los datos experimentales, resultando en la obtención de los coeficientes asociados al comportamiento viscoelástico de la aleación de aluminio AA6061 estudiada. La expresión obtenida viene dada por:

$$\Omega[\varepsilon(t), t; T] = \varphi'(t; T) E[\varepsilon(0); T] + \sum_{i=1}^{n-2} \{a_i (e^{\alpha_i t} - 1) + b_i (e^{-\alpha_i t} - 1) + c_i (e^{\beta_i t} - 1) + d_i (e^{-\beta_i t} - 1)\} \quad (18)$$

En esta expresión (18), la función  $\varphi'(t)$  representa la función de relajación reducida normalizada, y viene dada por la siguiente expresión (19):

$$\varphi'(t;T) \equiv \frac{\varphi(t;T)}{\varphi(0;T)} = \frac{A_0 + B_0}{\sum_{i=0}^n (A_i + B_i)} + \dots + \frac{(A_n e^{\alpha_n t} + B_n e^{-\beta_n t})}{\sum_{i=0}^n (A_i + B_i)} \quad (19)$$

En el análisis y empleo de las expresiones (18 y 19) se asume que: (a) se observan tres etapas, por lo que se han considerado dos grados de libertad,  $n = 2$ ; (b)  $\alpha_0 = 0$ ; (c) la función  $\varphi'(t)$  es función exclusiva del tiempo; (d) para  $t = 0$ ,  $\varphi'(0) = 1$ , en relajación; y  $\varphi'(0) \neq 1$ , en deformación. En la expresión (18) los coeficientes  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  y  $d_i$  representan coeficientes equivalentes a módulos o amplitudes. Los parámetros  $\alpha_i$  y  $\beta_i$  son equivalentes a frecuencias de deformación o relajación, en concordancia con las diferentes etapas en que se desarrolla el proceso. En el presente caso se han considerado dos grados de libertad ( $n = 2$ ), de acuerdo al carácter dinámico y/o temporal del experimento (Figura 7): modo acelerado ( $\alpha_1 \geq 0$  y  $\beta_1 \geq 0$ ), modo desacelerado ( $\alpha_2 \geq$

0 y  $\beta_2 \geq 0$ ) y modo estacionario, según sea el caso; es decir, deformación o relajación, o ambos. En la Figura 16 (A, B, C y D) se muestran los gráficos con las curvas experimentales de la resistividad eléctrica normalizada (puntos) en función del tiempo, con su correspondiente ajuste teórico (líneas continuas, ecuación 18), respectivamente, a las temperaturas indicadas. Del análisis comparativo se aprecia lo satisfactorio o bondad del ajuste teórico con:  $\chi^2$  entre  $10^{-7}$  y  $10^{-6}$ ; y  $r^2$  entre 0,9969 y 0,9851. A partir del análisis comparativo entre los datos experimentales y teóricos de los gráficos mostrados en la Figura 16 se observa la fuerte coincidencia entre ambos datos; salvo el gráfico a 85 °C (Figura 16A) donde se aprecia, en la etapa estacionaria, un movimiento oscilatorio con fuerte amortiguamiento de la curva teórica. Para las otras temperaturas el ajuste teórico es bastante “bondadoso” y correlacionado, con fuerte solapamiento entre los datos experimentales y las curvas teóricas.

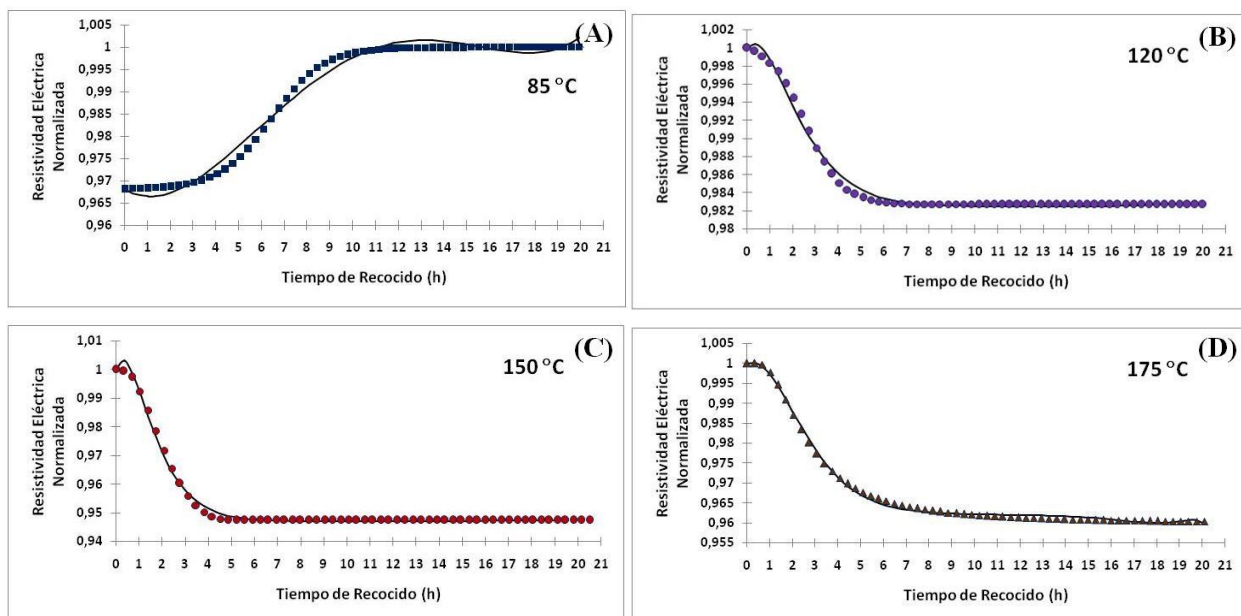


**Figura 16.** Datos experimentales (puntos) de la resistividad eléctrica normalizada y sus respectivos ajustes teóricos (líneas continuas) a partir del modelo cuasi-lineal (ecuación 18). (A): 85 °C; (B): 120 °C; (C): 150 °C; (D): 175 °C.

En la Figura 17(A y B) se muestran los gráficos que contienen las curvas del espectro de frecuencias  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , en función de la temperatura de recocido estático. Puesto que el material empleado en esta experiencia no está sometido a cargas dinámicas o estáticas externas, la respuesta dinámica de deformación o relajación dada por el material es medida partiendo, por un lado, del nivel de

deformación experimentado, siendo éste el producto de los efectos de la transformación microestructural, gobernada a su vez por mecanismos mixtos de nucleación, crecimiento y coalescencia de los precipitados, las fases secundarias metaestables y estables, y por el impacto intergranular [26]; y, por otro lado, por el grado de ablandamiento experimentado por el material debido al efecto

térmico. También se aprecia que las frecuencias  $\alpha_{1,2}$  (85 °C)  $\ll \alpha_{1,2}$  (120, 150 y 175 °C), y  $\beta_{1,2}$  (85 °C)  $\ll \beta_{1,2}$  (120, 150 y 175 °C), es decir el proceso de deformación tiende a ser más lento que el proceso de

relajación de la microestructura. La relajación, como se ha corroborado, es fuertemente dependiente del tiempo.

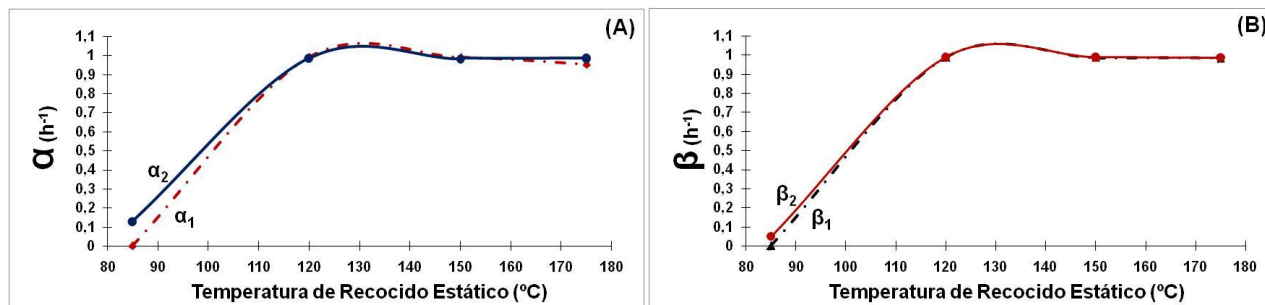


**Figura 17.** Espectro de frecuencias de deformación ( $\alpha$  y  $\beta$  a 85 °C) y de relajación ( $\alpha$  y  $\beta$  a: 120, 150 y 175 °C) en función de la temperatura de recocido estático. (A):  $\alpha$ . (B):  $\beta$ .

En general, de la Figura 17 se observa que las curvas que representan los coeficientes representativos de las frecuencias de relajación  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , y  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , muestran un fuerte solapamiento. Por otro lado, se aprecia que  $\alpha$  y  $\beta$  presentan valores cuyo orden de magnitud se ubica entre  $10^{-6}$  y  $10^{-1} \text{ h}^{-1}$  ( $\cong 10^{-10}$  y  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ). Estos valores están asociados a procesos mecánicos cuasi-estáticos por relajación de esfuerzos a nivel de la microestructura [56-57]. De acuerdo a los gráficos mostrados en las Figuras 5A y 7A (85 °C), las curvas son “una medida” de cómo evoluciona un proceso de transformación de fases que genera una microdeformación, y ésta es representada indirectamente a través de la resistividad eléctrica (siendo la resistividad una consecuencia del grado de dispersión experimentado por los electrones de conducción en el volumen del metal). En base a esta aseveración, se aprecia que los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  guardan la siguiente relación:  $\alpha_1 \cong \beta_1$ ; y  $\alpha_2 \cong \beta_2$ . Este tipo de comportamiento se debe a la simetría mostrada por la curva de la resistividad representada en la gráfico de la Figura 7A, al asociar las etapas de aceleramiento y desaceleramiento con las respectivas frecuencias. Estas frecuencias están asociadas a un fenómeno mixto, por un lado la curva de la resistividad expresa un proceso de transformación de fases que genera deformación a nivel microestructural, y por el otro, las frecuencias expresan el fenómeno de relajación de la microestructura con valores cuyo orden de magnitud es de  $10^{-6} \text{ h}^{-1}$  ( $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ ). De la Figura 17 para el fenómeno de relajación, a 120, 150 y 175 °C, se

aprecia que  $\alpha_1 \cong \beta_1 \cong 1$  y  $\alpha_2 \cong \beta_2 \cong 1$ , además se observa que estos dos coeficientes,  $\alpha$  y  $\beta$ , son cuasi-independientes de la temperatura. Este tipo de comportamiento también está asociado con la simetría mostrada por las curvas de la resistividad representadas en el gráfico de la Figura 7B, al asociar las etapas de aceleramiento y desaceleramiento con estas frecuencias de relajación, respectivamente.

#### 4. CONCLUSIONES

- El efecto de la temperatura, como acción dinámica ( $T \neq \text{const.}$ ) sobre la aleación de aluminio AA6061, generó regiones de transformación de fases muy bien definidas; como acción estática ( $T = \text{const.}$ ) provocó transformaciones que se manifiestan como eventos reológicos de deformación y de relajación de tensiones a nivel microestructural. Estas transformaciones y sus consecuencias han sido cuantificadas a través de la resistividad eléctrica como fluctuaciones de esta propiedad física. Los productos de estas transformaciones (fases secundarias) han sido identificados y caracterizados mediante la microscopía y modelos cuantitativos.
- Cuatro regiones de transformación fueron identificadas y caracterizadas: I: entre 20 y 190 °C, con energías de activación,  $E_a^I$ : 20-60 kJ/mol (0,22-0,66 eV/at), asociadas a difusión de mono y di-vacancias, migración y enlace de átomos de Mg y Si. El mecanismo de reacción dominante es por

control mixto: nucleación y crecimiento, gobernados por difusión, con  $E_a^D = 35$  kJ/mol (0.38 eV/at), y con una tasa de reacción máxima a 150 °C. La MET reveló conglomerados de precipitados nanométricos. II: entre 220 y 420 °C, con un máximo a 350 °C, y con energías de activación,  $E_a^{II}$ : 90-120 kJ/mol (0,99-1,32 eV/at), asociadas a la difusión de Mg y Si en Al, esta región está conformada por precipitados aciculares mayores a 800 nm (fases  $\beta''$ ,  $\beta'$  y  $\beta$ ). III: entre 420 y 520 °C, con un máximo a 475 °C, y con  $E_a^{III}$ : 400-470 kJ/mol (4,40-5,17 eV/at), conformada por precipitados cilíndricos mayores a 1000 nm (fase  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si). IV:  $\geq 525$  °C redisolución de las fases.

- Los eventos de deformación y de relajación de tensiones se manifestaron con etapas de aceleramiento, desaceleramiento y estacionariedad. Se determinó para estos eventos reológicos un Número de Deborah menor a la unidad,  $D_e < 1$ , y define el comportamiento viscoelástico del aluminio estudiado, a las temperaturas consideradas. Entre 85 y 200 °C se determinó que  $0,1 \leq D_e \leq 0,3$ , indicando alta difusión, con una tasa de nucleación máxima a 150 °C.
- El modelo cuasi-lineal implementado a través de la integral de convolución resistividad-deformación/relajación-tiempo ajustó satisfactoriamente los datos experimentales, encontrándose que los eventos de relajación de la microestructura son fuertemente dependientes del tiempo. Se determinaron los coeficientes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ , y  $\beta_1$  y  $\beta_2$ , con valores entre  $10^{-10}$  y  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , asociados a frecuencias y presentando fuerte solapamiento entre sí, y han sido vinculados a fenómenos mecánicos cuasi-estáticos de deformación y de relajación de esfuerzos a nivel microestructural, y cuasi-independientes de la temperatura. Este modelo puede cuantificar deformaciones a partir de la resistividad y el tiempo mediante operaciones interpolantes, predecir cambios en la resistividad con la microdeformación, y con deformaciones previas impuestas.
- La aplicación de los distintos modelos implementados y la combinación de todas las técnicas empleadas ampliarán la comprensión (teórica y práctica) del fenómeno de difusión y de los procesos de precipitación, transformación de fases, deformación y relajación de tensiones, lo que contribuirá al mejoramiento del desarrollo tecnológico y las aplicaciones prácticas de estos

aluminios.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, por el financiamiento para el desarrollo de este proyecto. Proyecto Semeruco-473-IVIC.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. J. I. Rojas, A. Aguiar and D. Crespo. Phys. Status Solidi C 8(11-12) (2011) 3111-3114, DOI 10.1002/pssc.201000732.
- [2]. J. I. Rojas and D. Crespo. Metall. Mater. Trans. A, 43(12) (2012). DOI: 10.1007%2Fs11661-012-1281-7."
- [3]. S. P. Balch, R. S. Lakes. Rheological Acta, v. 55, pp. 335-341, 2016.
- [4]. M. F. Ashby, Acta metall. 37(5) (1989) 1273-1293.
- [5]. R. Schaller, G. Fantozzi and G. Gremaud (Editors). Mechanical Spectroscopy Q-1 2001: with Applications to Materials (Trans Tech Publications Ltd. Switzerland 2001). Volume 366-368 of Materials Science Forum. ISSN 0255-5476.
- [6]. M. Mondino and G. Schoeck. Phys. Stat. Sol. (a) 6 (1971) 665-670.
- [7]. M. Mondino and R. Gugelmeier. In: Smith, C. C. (Ed. Proceedings of the 3rd European Conference on IFUAS. Pergamon, Manchester 1980). Pp. 317-320.
- [8]. G. Schoeck. Acta Metall. 11(6) (1963) 617-622.
- [9]. G. Schoeck. Phys. Stat. Sol. 38 (1969) 651-658.
- [10]. G. Schoeck and E. Bisogni. Phys. Stat. Sol. 32 (1969) 31-40.
- [11]. G. E. Dieter (Jr.). Metalurgia Mecánica (McGraw-Hill 1967). Cap. 8, pp. 236-249.
- [12]. M. S. Blanter, I. S. Golovin, H. Neuhäuser, H. R. Sinning. Internal Friction in Metallic Materials (A Handbook. © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007). ISSN 0933-033X, ISBN-10 3-540-68757-2, ISBN-13 978-3-540-68757-3. Cap. 3, pp. 121-156.
- [13]. C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Røyset, O. Reiso, S. Gulbrandsen-Dahl, T-E. Nicolaisen, I-E. Opheim, J. F. Helgaker, and R. Holmestad. Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 45A, 2014, pp.: 2938-2949. DOI: 10.1007/s11661-014-2250-0.
- [14]. G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper. Acta Mater. 46(11) (1998) 3893-3904.
- [15]. I. Dutta and S. M. Allen. J. Mater. Sci. Lett., 10 (1991) 323-326.
- [16]. S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C.

- Træholt, U. Tundal and O. Reiso. *Acta Materialia* 46 (1998) 3283-3298.
- [17]. S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, T. Ebner and P. J. Uggowitzer. *Light Metals* 2012.
- [18]. J. L. Ochoa-M., A. R. Arias P. y J. Morales. *Acta Microscopica*, 22(1) (2013) 126-135.
- [19]. M. Reiner. *Physics Today* 17 (1964) 62.
- [20]. J. L. Ochoa-M. Tesis Doctoral, Universidad Central de Venezuela, Caracas – Venezuela, 2010. Depósito Legal N° Ift-4872010600276.
- [21]. J. L. Ochoa-M., G. González y L. Lozada 2012. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(2) (2012) 185-194.
- [22]. V. G. Babak and J. Desbrières. *Mendelev Comm.*, 15(5) (2005) 190-191. DOI: 10.1070/MC2005v015n05ABEH002180.
- [23]. J. W. Christian. *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, 1975.
- [24]. E. J. Mittemeijer. *J. Mater. Sci.*, 27 (1992) 3977-3987.
- [25]. E. J. Mittemeijer. *Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010). Cap. 7, pp. 303-337; *ibid* pp. 371-461.
- [26]. J. L. Ochoa-M. *Acta Microscopica*, 24(2) (2015) 118 - 137.
- [27]. Y. C. Fung. *Biomechanics: Mechanical Properties of Living Tissues* (Springer-Verlag New York, Inc. 1993) Chap. 2, pp. 23-65; Chap. 7, pp. 242-320.
- [28]. A. N. Tjonov y A. A. Samarsky. *Ecuaciones de la Física Matemática* (Editorial MIR, Moscú, Segunda Edición, 1980). Cap. II, pp. 30-204; Cap. III, pp. 205-308.
- [29]. A. M. Garriaga. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona, España 2002.
- [30]. H. H. Brinson and L. C. Brinson. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An introduction* (Springer Science-Business Media 2008). Chap. 5, 159-200; Chap. 6, 201-220.
- [31]. J. Kost and M. Narkis. *Polymer Engineering and Science* 34(21) (1994) 1628-1634.
- [32]. P. P. Provenzano, R. S. Lakes, D. T. Corr and R. Vanderby. *Biomechan Model Mechanobiol*, 1 (2002) 45-57.
- [33]. J. D. Minford. *Handbook of Aluminum Bonding Technology and Data* (Marcel Dekker, INC. 1993). ISBN: 0-8247-8817-6.
- [34]. J. L. Ochoa M., y G. González. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, v. 23, n. 3, pp. 17-26, 2008.
- [35]. J. L. Ochoa-M. *Acta Microscopica*, 23(3) (2014) 223-235.
- [36]. N. L. Tawfik, H. E. M. Abdel and N. E. Kassem. *Materials Transactions, JIM*, 38(5) (1997) 401-405.
- [37]. L. F. Mondolfo. *Aluminum Alloys: Structure and Properties* (Butterworth & Co. Publishers, Ltd. London-Boston, 1976). ISBN 0408 70680 5. Part 1, pp. 1-210.
- [38]. T. S. Kê. *Phys. Rev.*, 71(8) (1947) 533-546.
- [39]. A. A. Abrikosov., *Fundamentals of the Theory of Metals* (Netherlands, Elsevier Science Publishers B. V. 1988), Cap. XX, pp. 33-46.
- [40]. C. Zener and J. H. Hollomon. *J. App. Phys.*, 17(2) (1946) 69-90.
- [41]. T. S. Kê. *Phy. Rev.*, 70 (1946) 105(A).
- [42]. T. S. Kê. *Phys. Rev.*, 71(8) (1947) 533-546.
- [43]. T. S. Kê. *Phys. Rev.*, 72(1) (1947) 41-46.
- [44]. V. Tvergaard. *Revue Phys. Appl.*, 23 (1988) 595-604.
- [45]. A. Caro and A. H. Van Swygenhoven. *Phys. Rev. B*, 63 (2001) 134101.
- [46]. H. Eyring, S. H. Lin and S. M. Lin. *Basic Chemical Kinetics* (Wiley-Interscience Publication, New York 1980). pp. 426-435.
- [47]. J. Šesták and G. Berggren. *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1-12.
- [48]. S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu and N. Sbirrazzuoli. *Thermochimica Acta*, 520 (2011) 1–19.
- [49]. L. A. Pérez-Maqueda, J. M. Criado and P. E. Sánchez-Jiménez. *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 12456-12462.
- [50]. A. Khawam and D. R. Flanagan. *J. Phys. Chem. 110(B)* (2006) 17315-17328.
- [51]. A. K. Galwey and M. E. Brown. *Kinetic background to thermal analysis and calorimetry* (Elsevier Science B.V. 2003). ISBN: 0-444-82085-X. Vol. 1, Chap. 3, pp. 147-224.
- [52]. D. A. Porter and K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Published by Van Nostrand Reinhold Company, New York 1981). Cap.1, pp. 1-59., *ibid* Cap. 5, pp. 263-381.
- [53]. T. Ozawa 1971. *Polymer*, 12 (1971) 150-158.
- [54]. E. F. Morris. *Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems* (Macmillan Series in Materials Science, Second Printing, New York, 1965). Cap. 1, pp. 7-46.
- [55]. D. H. Bratland, O. Grong, H. Shercliff, O. R. Myhr and S. Tjøtta. *Acta Mater.* 45 (1997) 1-22.

- [56]. A. F. Ramírez y L. E. Muñoz. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 34(1) (2014) 39-44.
- [57]. R. L. Sierakowski. Convegno IGF XIII, Gruppo Italiano Frattura, Cassino, 27 e 28 Maggio, 1997.