



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

EFFECTO DE LA DEFORMACIÓN SOBRE EL PROCESO DE
TRANSFORMACIÓN DE FASE EN LA ALEACIÓN 3003 (Al-Mn)
(Modalidad: Investigación)

FRANCISCO JOSÉ MARCANO GONZÁLEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ, 2009

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS1	
ÍNDICE DE FIGURAS1	
DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTO	iii
RESUMEN.....	iv
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	5
1.1 Marco Teórico.....	5
1.1.1 Transformaciones de Fases	5
1.1.2 Diagrama de Fase del Sistema Binario Al-Mn	8
1.1.3 Deformación Plástica en Metales y Aleaciones.....	9
1.1.4 Energía de Activación.....	12
1.2 Técnicas de Medición Experimental.....	13
1.2.1 Resistividad eléctrica	13
1.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	15
1.2.3 Microscopía óptica (MO).....	16
1.3 Fundamentos Teóricos	18
1.3.1 Teoría cinética de reacción.....	18
1.3.2 Procesos isotérmicos	19
1.3.3 Procesos no isotérmicos	21
CAPÍTULO II	23
2.1 Metodología	23
2.1.1 Muestras Utilizadas.....	23
2.1.2 Preparación de las Muestras.....	23
2.1.3 Tratamientos Térmicos.....	24
2.2 Técnicas y Equipos de Medición Experimental.....	25
CAPÍTULO III.....	27
3.1 Resultados y Discusión	27
3.1.1 Resistividad Eléctrica.....	27
3.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	32
3.1.3 Energía de activación	46
3.1.4 Microscopía Óptica (MO).....	51
CONCLUSIONES	61
BIBLIOGRAFÍA	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de la aleación investigada (% en peso).23

Tabla 2.- Energías de activación promedio aplicando el método de isoconversión y la relación de Kissinger.
.....49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fase de una porción de la aleación binaria Al-Mn.	10
Figura 2. Energía potencial en función de su posición.	12
Figura 3. Diagrama del Calorímetro, H representa el calentador de resistencias de platino y T el termómetro.	15
Figura 4. Esquema de la columna del microscopio óptico (MO).	18
Figura 5. Δp vs T para la aleación Al3003, a diferentes porcentajes de deformación (δ) durante un calentamiento no isotérmico a razón de 10°C/min.	29
Figura 6. Δp vs % δ para la aleación Al3003 llevadas hasta diferentes temperaturas mediante un calentamiento no isotérmico a razón de 10°C/min.	31
Figura 7. Flujograma de la aleación Al3003 homogeneizada a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.	34
Figura 8. Flujograma de la aleación Al3003 deformada 25% a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.	36
Figura 11. Flujograma de la aleación Al3003 deformada 85% a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.	39
Figura 12. Flujograma de la aleación AA3003 en las distintas microestructuras a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: homogeneizada. Línea roja: 25% deformada. Línea verde: 50% deformada. Línea azul: 75% deformada. Línea marrón: 85% deformada.	42
Figura 13. Ejemplo de los lóbulos tomados para determinar la fracción transformada para el caso de las muestras deformada 85% estudiadas a distintas razones de calentamiento (5, 10, 20 y 40°C/min).	44
Figura 14. Fracción transformada en función de la temperatura para la aleación Al3003 en las microestructuras: homogeneizada, 25, 50 y 75% deformada.	45
Figura 15. Fracción transformada en función de la temperatura para la aleación Al3003 en la microestructura deformada 85%.	46
Figura 16. Energía de activación vs Fracción transformada en el esquema isoconversional no isotérmico para la aleación Al3003 en las microestructuras: homogeneizada, 25, 50 y 75% deformada.	48
Figura 17. Energía de activación vs Fracción transformada en el esquema isoconversional no isotérmico para la aleación Al3003 en la microestructura deformada 85%.	49
Figura 18. Energía de activación asociada al proceso de restauración-recristalización en función de la tasa de deformación.	51
Figura 19. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada a la temperatura ambiente atacada con HF (1,5%).	52

Figura 20. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada a la temperatura ambiente atacada con HF (1,5%).	52
Figura 21. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).	53
Figura 22. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).	53
Figura 23. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).	53
Figura 24. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 75% deformado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).	53
Figura 25. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).	54
Figura 26. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).	54
Figura 27. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).	55
Figura 28. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).	55
Figura 29. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).	55
Figura 30. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 75% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).	55
Figura 31. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).	57
Figura 32. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).	57
Figura 33. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).	57
Figura 34. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).	57
Figura 35. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).	58
Figura 36. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 75% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).	58
Figura 37. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).	59
Figura 38. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).	59
Figura 39. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).	59

Figura 40. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25%
deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).....59
Figura 41. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50%
deformado, calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).....60
Figura 42. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50%
deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).....60

DEDICATORIA

A Dios Padre Todopoderoso, por darme la oportunidad de nacer, crecer y vivir junto a las personas más maravillosas que conozco: MI FAMILIA...

A mis padres Nélide Iris de Marcano y Domingo Marcano quienes toda su vida han creído en mí y me han brindado su confianza y su apoyo incondicional, les dedico este triunfo de todo corazón...

A mis abuelos María Lourdes González y Gregorio Caraballo, a mi tío Oswaldo Marcano y muy especialmente a la memoria de mi abuela María Jacobina Figueras, por haberme criado, quererme, apoyarme y consentirme...

Para ustedes...

TODO MI AMOR Y CARIÑO

AGRADECIMIENTO

Quiero Agradecerle a Dios Padre Todopoderoso, por darme la fortaleza para seguir adelante, aún en los momentos más difíciles de mi vida.

A la Universidad de Oriente por existir.

Al profesor Ney Luiggi A., mi asesor, por ayudarme a alcanzar un objetivo tan importante en mi vida.

A mis padres, por ser una fuente constante de amor, paciencia y confianza.

A mis hermanos, Miguel, Jonathan, Moisés y Nayelys, por existir en mi vida.

A toda mi familia, quienes han estado pendiente de mí a lo largo de mi carrera.

A Eudorina López, mi consejera, por todo el apoyo brindado y su atención en el momento en que lo necesité.

A todos mis profesores de física, por sus enseñanzas.

A la Sra. Nelly Restrepo y al personal de micromecánica por su colaboración.

A mis compañeros, amigos y profesores pertenecientes al Laboratorio de Metales: Juan González, Víctor Isava, Ramón López, María Valera, Verónica González, Marisol Gómez, Gabriela García y Mirna Betancourt, por obsequiarme su amistad sincera, apoyo y cariño.

A los profesionales encargados del IIBCA, especialmente a José Luís Prin por su gran ayuda en la toma de fotomicrografías.

A aquellas personas que de una forma u otra han formado parte de mi vida y que me han ayudado a crecer, madurar y ser mejor persona.

RESUMEN

Se estudió, por Resistividad Eléctrica (ρ), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopía Óptica (MO), la cinética de transformación no isotérmica de una aleación 1,1% peso Mn (Al3003), deformada bajo condiciones de trabajo en frío. El material suministrado por Aluminios del Caroní S.A. (ALCASA), en estado de colada, se le aplicó un tratamiento de homogeneización a 600°C durante 5 horas seguido de un temple en agua a 3°C, luego fue sometido a un proceso de laminado que varió desde el grado de deformación nula o estado homogeneizado, hasta un 85% de reducción de espesor. Las muestras fueron posteriormente calentadas a una razón de calentamiento Φ fija de 5, 10, 20 y 40°C/min para DSC y 10°C/min en el caso de resistividad y microscopía óptica, variando en todos los casos la temperatura entre 25 y 600°C. Las medidas de resistividad eléctrica reflejan un incremento en la tasa de transformación en la medida que el grado de deformación se incrementa, manifestándose dicho comportamiento en la precipitación de la fase de equilibrio en la vecindad de los 550°C, la cual será más abundante y aparecerá a menor temperatura para mayores deformaciones. Las medidas de DSC evidencian de igual forma diferentes transformaciones exotérmicas y endotérmicas las cuales se desplazan con el grado de deformación. La microscopía óptica permite visualizar el estado granular de las muestras y su evolución microestructural según el grado de laminado. Se corroboró la modificación del aspecto granular característico del estado de colada con la temperatura de homogeneización, además se pone en evidencia la aparición del proceso de recristalización producto de los nuevos granos libres de deformación en muestra deformada 50%. Las energías de activación asociada a la fase metaestable precipitada son calculadas, atribuyéndole la diferencia de energía entre el estado homogeneizado y laminado a la contribución de las dislocaciones.

INTRODUCCIÓN

Los metales industriales no férreos y sus aleaciones son, en general, resistentes a la oxidación y a la corrosión atmosférica. La facilidad con la que se moldean y mecanizan; la elevada resistencia mecánica y su gran conductividad térmica y eléctrica, además de su buen acabado desde el punto de vista decorativo, hacen que estos tipos de metales y aleaciones sean recomendables para muchas aplicaciones importantes (construcciones aeronáuticas, navales, ferrocarriles, puertas, ventanas, etc).

El aluminio puro es resistente a la corrosión, lo cual se explica por la formación en su superficie de una película compacta de óxido de aluminio (Al_2O_3). Cuanto más puro es el aluminio, más alta es su resistencia a la corrosión y mayor su conductividad eléctrica.

Las impurezas fundamentales en el aluminio son el hierro y el silicio. Estos aumentan la solidez del aluminio, pero disminuyen a la vez su plasticidad y resistencia a la corrosión. El aluminio puro se lamina fácilmente hasta hojas muy delgadas, se puede prensar y estampar; la solidez del aluminio se puede elevar por deformación en frío.

En cuanto a sus propiedades físicas, el aluminio es un metal blanco brillante, que pulido semeja a la plata. Cristaliza en red cúbica centrada en las caras (FCC) con un parámetro $a = 0,4049\text{nm}$. Su densidad es igual a $2,70\text{g/cm}^3$; es decir, casi 1/3 del hierro ($7,90\text{g/cm}^3$). El único metal industrial más ligero que el aluminio es el magnesio, de densidad $1,74\text{g/cm}^3$. Su conductividad eléctrica es un 60% de la del cobre y 3,5 veces mayor que la del hierro. Su punto de fusión es 660°C y el de

ebullición 2450°C. Este punto de fusión relativamente bajo, unido a su punto de ebullición bastante alto facilita su fusión y moldeo.

El manganeso es un metal de densidad 7,44g/cm³, que posee una estructura cristalina de tipo cúbico centrado en el cuerpo (BCC). Debido a su limitada solubilidad en aluminio (1,8%), el Mn no se emplea como aleante principal en ninguna aleación de fundición y sólo se utilizan en algunas aleaciones forjadas. Al agregar Mn a una aleación de Al, él reduce la susceptibilidad a la corrosión entre granos, decrece la resistividad y garantiza un mayor grado de estabilidad a la aleación.

Entre las aleaciones ligeras que tienen como elemento base el aluminio se encuentra la aleación 3003 (Al-Mn); constituida mayoritariamente por el Mn y en menor proporción por Fe, Cu y Si; la presencia de manganeso como principal elemento de aleación provoca un incremento en la temperatura de recristalización, debido a su reducida difusividad y gran tendencia a quedar en solución sólida sobresaturada^[1-4], lo que dificulta el movimiento de átomos. Esta aleación está dentro del grupo de aleaciones no tratable térmicamente, ya que cuando se somete a tratamientos térmicos y mecánicos, los cambios en la microestructura se magnifican, estableciéndose así una manera de controlar la cinética de precipitación de los granos en las aleaciones^[5,6]. El conocimiento de estos datos y la manera para regularlos, permiten la optimización de las propiedades en las aleaciones de aluminio; esta aleación es empleada en la elaboración de utensilios, equipos de manejo y almacenamiento de alimentos y sustancias químicas, etc^[7].

En la literatura, se encuentran muchos trabajos de investigación sobre el estudio de la aleación 3003^[8-10], dirigidos principalmente a investigar el efecto del Mn sobre la cinética de precipitación de fases en dicha aleación; en el laboratorio particularmente se pueden mencionar los siguientes trabajos:

Valera^[11] estudió la transformación de fase de una aleación comercial 3003, a la cual le adicionó Mg en cantidades de 0,26; 0,49 y 1,15 por ciento en peso. Este estudio se realizó por medio de las técnicas: poder termoeléctrico (PTE), resistividad eléctrica (ρ) y microscopía electrónica de transmisión (MTE), bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas, confirmando que el Mg introduce cambios importantes en la cinética para temperaturas por debajo de 300°C, mientras que el Mn es dominante a temperaturas más elevadas.

Acosta^[12] realizó un estudio isócrono (no isotérmico) de la aleación comercial 3003, mediante la evaluación de la energía de activación como parámetro característico, utilizando tres técnicas de caracterización indirecta: calorimetría diferencial de barrido (DSC), ρ y PTE, evidenciando la presencia de una fase metaestable α -Al₁₂Si(Mn,Fe)₃ en la vecindad de 400°C y de una fase estable o de equilibrio, Al₆(Fe,Mn) en la vecindad de 550°C. De igual manera determina el efecto intrínseco del Mn como elemento controlador de la cinética tanto de resistividad como de poder termoeléctrico.

Luiggi^[5,6] estudió la precipitación en la aleación 3003 bajo diferentes condiciones de microestructuras, identificando las fases que se forman mediante tratamientos isotérmicos y no isotérmicos por medio de PTE. Su resultado más resaltante está relacionado con el efecto que los tratamientos térmicos tiene sobre la cinética de precipitación, acelerándola o retardándola dependiendo si la microestructura de partida corresponde a un estado deformado, rico en dislocaciones y con elevadas tensiones internas, o a un estado homogeneizado, el cual se presenta sobresaturado en soluto y con bajas tensiones residuales.

Por otro lado, la microestructura inicial de la aleación constituye un elemento regulador de la cinética de precipitación de fases en una aleación. El proceso de

homogeneización tiene la particularidad no sólo de disolver fases presentes o precipitados gruesos, sino también de minimizar la cantidad de esfuerzos internos; de manera que el número de sitios posibles para que un proceso de nucleación arranque en dicho estado, es diferente del número de sitios presentes cuando la aleación ha sido sometida a un proceso de reducción de área por laminado. En este último caso, se distorsiona la estructura cristalográfica inicial, rompiéndose la estructura granular e introduciendo dislocaciones, cuya densidad será mayor en la medida que el grado de laminado se incremente. Una aleación deformada presenta una energía almacenada elevada, de tal forma que en la búsqueda del equilibrio estructural esta aleación tiende a disminuir su energía mediante la eliminación de los defectos introducidos por laminado. Los procesos metalúrgicos asociados a esta búsqueda del equilibrio son principalmente la restauración y la recristalización^[13-16], los cuales tratan de restaurar la aleación y generar nuevos granos libres de deformación. A la par, en la aleación puede estar ocurriendo el proceso de precipitación de soluto^[17-19], lo que sin duda genera una interacción directa entre ambos procesos^[4,20-23]. La dispersión fina de precipitados pequeños retarda el proceso de recristalización, mientras que grandes precipitados la acelera^[24], siendo este hecho de suma importancia industrial por su efecto en las propiedades mecánicas del sistema. De esta manera, se abre un compás de hipótesis que tienden a explicar esta situación, sin embargo, la literatura no es prolija sobre este tópico.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto de la microestructura sobre la cinética de precipitación no isoterma en una aleación 3003; para ello se consideró diferentes microestructuras, desde el grado de deformación nula o estado homogeneizado, hasta estado deformado por laminación en frío, el cual llegó a un 85% de reducción de espesor. Se planteó determinar la energía de activación como parámetro característico asociado con el proceso de transformación de fase utilizando DSC a diferentes razones de calentamiento; además se hizo un estudio isócrono sobre la variación de resistividad en las diferentes microestructuras; así como también se

tomaron fotomicrografías a las muestras en las distintas condiciones durante el proceso de recristalización.

CAPÍTULO I

1.1 Marco Teórico

1.1.1 Transformaciones de Fases

Todo cambio que ocurre en un arreglo de átomos, iones o moléculas de un sistema que a partir de una configuración metaestable pasa hacia otro de energía libre más bajo, es una transformación, una reacción o una transición. La palabra transformación es usada en sentido general para significar cualquier reordenamiento extensivo de la estructura atómica. La presencia de sitios vacantes en la red, átomos intersticiales, dislocaciones, fronteras intergranulares son fundamentales al proceso de transformación.

Por lo general un proceso de transformación de fases implica nucleación y el continuo crecimiento de núcleos, siendo la velocidad con la cual se realiza la transformación una característica de los procesos de nucleación y crecimiento^[17]. Las fluctuaciones de concentración que ocurren en el material son necesarias para que una pequeña partícula estable de una nueva fase sea formada. Lo natural de este proceso es que permite la formación de un núcleo, el cual puede diferir de la matriz en orientación, estructura cristalina y composición.

Entre los tipos de transformaciones podemos mencionar las homogéneas, heterogéneas, lentas, rápidas, martensítica, difusión, descomposición espinodal, etc; Pero básicamente los tipos de transformaciones se dividen en líquido → sólido (cristalización) y sólido → sólido.

Las transformaciones de fases líquido → sólido es quizás la más importante de las transformaciones de fases que se estudian, ya que casi todos los metales deben sufrir esta transformación antes de convertirse en objetos útiles.

En las transformaciones sólido → sólido, un cristal se convierte en otro cristal con estructura cristalográfica o composición diferente (alotropía). Las transformaciones más comunes que se presentan en los cambios de fases sólido → sólido son:

1.1.1.1 Transformaciones martensíticas

Las transformaciones martensíticas^[25], son transformaciones que ocurren sin difusión y las cuales solo pueden ocurrir en el estado sólido. Esta reacción ocurre al enfriarse algunos metales y se manifiesta con la formación de una estructura acicular llamada martensita. Este tipo de reacción ocurre solo durante el enfriamiento y cesa al interrumpirse éste; por tanto depende solamente de la temperatura, siendo independiente del tiempo.

La cantidad de transformación es característica de la temperatura mientras que la velocidad de dicha transformación es independiente de ella y por lo general es muy rápida. Otra propiedad es que la composición de los productos es la misma que la fase original, es decir no hay cambio en la composición química. Antes se pensaba que este tipo de transformación era exclusivamente del acero; posteriormente se demostró que también puede aparecer en aleaciones no férreas, metales puros y compuestos químicos.

1.1.1.2 Transformación por difusión

Al movimiento de los átomos en el sólido se le denomina difusión. Esta es esencialmente de naturaleza estadística, resultando de muchos movimientos al azar de átomos individuales. La trayectoria de un átomo individual puede ser en zigzag e impredecible; cuando un gran número de átomos hacen tales movimientos pueden producir un flujo sistemático; sin embargo la verdadera razón que provoca el desplazamiento de las partículas (átomos, moléculas, vacancias) durante la difusión es la diferencia de potenciales químicos en distintos puntos y no la diferencia de concentración en esos puntos^[17].

El estudio de la difusión es un instrumento útil y en muchos sentidos únicos para la investigación de la estructura de los metales, los defectos de la red, etc.; además desempeñan un papel muy importante en muchos procesos que determinan la estructura y las propiedades de los materiales, entre estos pueden nombrarse la solidificación, la restauración, recristalización, etc.

1.1.1.3 Transformación por descomposición espinodal

En este tipo de transformación^[26], también conocida como difusión contra pendiente o difusión negativa, el soluto debe moverse hacia el precipitado por difusión en contra del gradiente de concentración, por lo que el soluto para poder acumularse debe ser muy fuerte para que permita la difusión “cuesta arriba”; Esto ocurre cuando la composición de la fase se encuentra entre los puntos de inflexión de la curva de energía libre.

La descomposición espinodal se distingue entre los varios mecanismo cinético de nucleación y crecimiento asociados a las transformaciones de fases de primer

orden, ya que no requiere de energía térmica de activación, es decir, ocurre en la región inestable del diagrama de fases y no en la región metaestable.

1.1.2 Diagrama de Fase del Sistema Binario Al-Mn

El diagrama de fase describe las regularidades estructurales de las aleaciones. Este diagrama, en forma gráfica muestra la composición de fase y estructura de la aleación en función de la temperatura y la concentración^[27]. La mayoría de estos diagramas han sido construidos según condiciones de equilibrio o condiciones de enfriamiento lento y su objetivo es dar a entender y predecir importantes aspectos del comportamiento de los metales y aleaciones. En la figura 1 se muestra la porción rica en aluminio del sistema de aleación Al-Mn, en ella observamos que la máxima solubilidad del manganeso en la solución sólida α es 1,82% y es alcanzada a la temperatura eutéctica de 1216°F^[7,28]. Aunque la solubilidad decrece con la disminución de temperatura, las aleaciones de este grupo suelen ser no endurecibles por envejecimiento. Además, las áreas de las fases están claramente marcadas:



La curva superior en este diagrama de fase es la línea de líquidus, esto significa que el sistema binario Al-Mn debe calentarse por encima de la temperatura acotada por líquidus para hacerla completamente líquida y que empezará a solidificar cuando se le enfríe hasta el límite de dicha temperatura.

La línea de sólidus es generalmente la curva inferior, esta aleación no estará totalmente sólida sino hasta que enfríe por debajo de la temperatura de sólidus. La diferencia de temperatura entre líquidus y sólidus se denomina rango de solidificación; dentro de este rango coexistirán dos fases: una líquida y otra sólida.

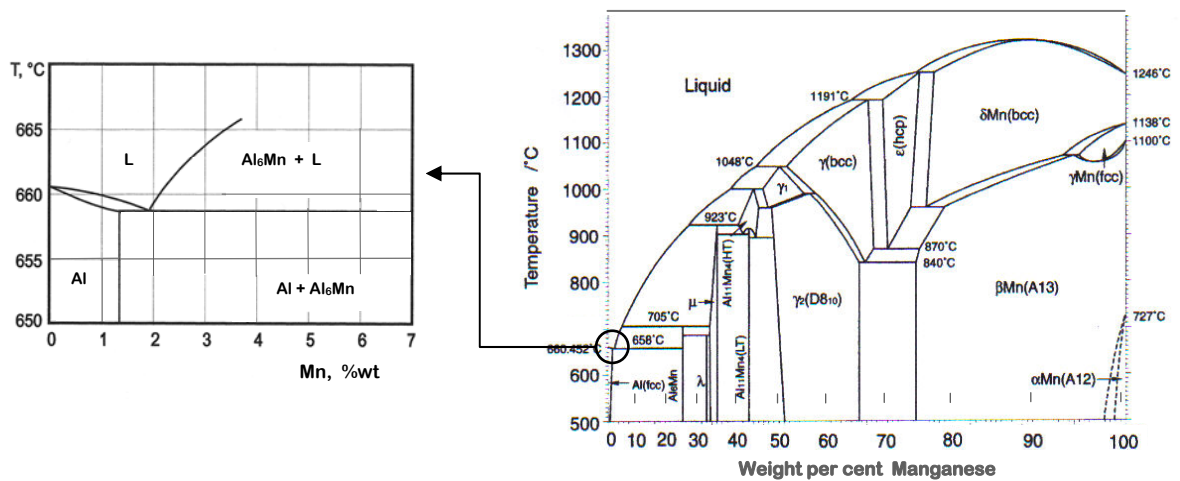


Figura 1 Diagrama de fase de una porción de la aleación binaria Al-Mn.

1.1.3 Deformación Plástica en Metales y Aleaciones

Se llama deformación al cambio de volumen o de la forma del sólido, bajo la acción de las fuerzas exteriores, sin que cambie su masa. Los tipos de deformación más simples son: tracción, laminado, compresión, cizalladura, extrusión, etc. En los materiales cristalinos el principal mecanismo de deformación plástica consiste en el deslizamiento de planos atómicos a través del movimiento de dislocaciones.

La deformación plástica es el resultado del movimiento irreversible de las dislocaciones colectivas de los átomos. Muchos metalúrgicos, inicialmente, se rehusaron admitir la existencia de la dislocación, sin embargo, con el desarrollo de las técnicas metalográficas, la evidencia experimental demostró concluyentemente que la resistencia y la ductilidad de los metales están controladas por estos defectos de línea^[29].

La deformación plástica no solo causa un aumento de las dislocaciones en la estructura del metal, sino que también causa la deformación de sus granos. La combinación de los granos deformados con el aumento de dislocaciones origina esfuerzos residuales dentro del material produciendo cambios en las propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y en la resistencia a la corrosión del metal o aleación. Todos los cambios asociados a la deformación plástica en frío pueden ser revertidos utilizando el tratamiento térmico apropiado. La restauración de las propiedades a los valores previos a la deformación se logra a partir de tres procesos diferentes que ocurren a temperatura elevada como son: la recuperación, la recristalización y el crecimiento del grano.

Durante la recuperación parte de la energía interna guardada en la deformación de la estructura cristalina es liberada a causa del movimiento de las dislocaciones como resultado de la difusión atómica mejorando algunas propiedades físicas.

El proceso de recristalización se caracteriza por la formación de un nuevo conjunto de granos libres de deformación con baja densidad de dislocaciones que son característicos de la condición previa a la deformación. Los nuevos granos se forman de un núcleo pequeño y crecen hasta que reemplazan completamente a los granos deformados originales, proceso que requiere difusión de corto alcance, este proceso ocurre más rápido en los metales puros que en las aleaciones, por lo tanto, al alear un metal se incrementa su temperatura de recristalización.

Los cambios microestructurales que ocurren durante un tratamiento térmico que conlleva a cambios de propiedades de un material trabajado en frío conducen al decrecimiento de la energía almacenada producto de la deformación plástica. Este decrecimiento de energía es causada por mecanismos de re-arreglo y eliminación de defectos en el cristal. A pesar de que la recristalización debe ser comprendida y

tratada como una reacción irreversible y térmicamente activada la cual sucede por nucleación y crecimiento, ocurren aspectos específicos de este proceso que es necesario señalar^[30]:

- a. La fuerza motriz para la recrystalización es muy pequeña comparada a otras reacciones del estado sólido y es prácticamente independiente de la temperatura de recrystalización.
- b. La teoría clásica de nucleación y crecimiento no funciona bien para la recrystalización, debido, además de su baja fuerza motriz, la energía interfacial entre la región recrystalizada y la deformada es muy alta ya que involucra una elevada cantidad de átomos y es difícil pensar en un mecanismo generado por la fluctuación de ellos.
- c. La nucleación de la recrystalización ocurre por la formación y migración de contornos de granos de amplio ángulo, los cuales descienden de embriones pre-existentes.
- d. Existe evidencia al menos de tres mecanismos de nucleación.
- e. El comienzo de la nucleación ocurre de una manera extremadamente heterogénea, predominantemente en las heterogeneidades de la deformación.
- f. Cuando se compara con otras reacciones del estado sólido, solo se forma un pequeño número de núcleos por unidad de volumen.
- g. Después de la etapa inicial de nucleación la reacción continúa solo por crecimiento.
- h. En general la velocidad de crecimiento de los granos decrece con el tiempo, debido a procesos competitivos entre los gradientes de deformación y la restauración concurrente.
- i. La talla de grano recrystalizado resultante es muy sensitiva a las deformaciones aplicadas y menos sensitiva a la temperatura de recrystalización.

Después que la recristalización se ha completado y si el metal se mantiene a temperatura elevada, los granos libres de deformación continuarán creciendo. Este fenómeno es llamado crecimiento del grano porque a medida que el grano crece, disminuye tanto el área total de las fronteras de los granos como la energía total almacenada en el material.

1.1.4 Energía de Activación

Para que un sistema metaestable se transforme en otro más estable es frecuente que sus átomos o por lo menos los de aquella parte del sistema donde la reacción ocurre pasen a través de posiciones donde su energía aumenta. En la Figura 2, se muestra la representación de la energía potencial de un átomo en función de su posición. Para que el átomo se mueva de la posición metaestable (a) a la estable (c), debe pasar por una inestable (b). El átomo permanecerá en la posición metaestable al menos que pueda adquirir un exceso de energía para saltar la barrera de potencial.

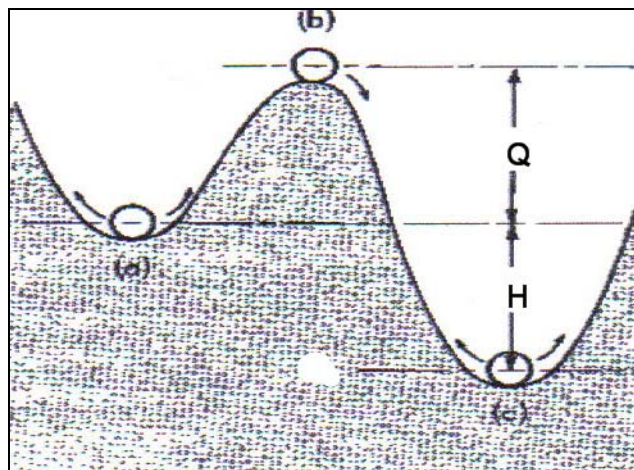


Figura 2. Energía potencial en función de su posición.

El mínimo de energía, Q , necesaria para saltar la barrera se denomina energía de activación de la reacción. La energía desprendida, H , será el calor de reacción.

En estos tipos de procesos, activados térmicamente, la constante o velocidad de reacción K sigue una relación tipo Arrhenius de la forma:

$$K = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

donde el factor pre-exponencial k_0 y la energía de activación Q son parámetros característicos de la transformación de fases y R es la constante de los gases. Ya que K es una función que depende exclusivamente de la temperatura, los parámetros cinéticos pueden ser determinados de la relación lineal $\ln K$ Vs T^{-1} , a través de la siguiente ecuación:

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + \ln k_0 \quad (2)$$

1.2 Técnicas de Medición Experimental

1.2.1 Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica es una magnitud característica que mide la capacidad de un material para oponerse al flujo de una corriente eléctrica, es decir, un coeficiente de transporte que mide la relación entre el campo eléctrico aplicado y el flujo de electrones que se genera debido a la transferencia de momento y energía que ocurre cuando los electrones son disipados por centros dispersivos, tales como: impurezas, dislocaciones, defectos o vibraciones en la red. Para pequeñas concentraciones de impurezas, la resistividad residual varía linealmente con la concentración y es independiente de la temperatura^[6].

La resistividad de un metal que contiene impurezas se expresa por:

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (3)$$

donde ρ_L es la resistividad debida a los movimientos térmicos de la red, ρ_i es debido a la dispersión de las ondas electrónicas por los átomos de impurezas, los cuales distorsionan la periodicidad de la red.

Si la concentración de impurezas es pequeña, ρ_i es independiente de la temperatura, este hecho se conoce como regla de Matthiessen.

La resistividad residual es el valor que se obtiene extrapolando la resistividad total hasta 0K y es equivalente a ρ_i ya que ρ_L se anula cuando $T \rightarrow 0$; la resistividad residual difiere de una muestra a otra, sin embargo, la resistividad ocasionada por las excitaciones térmicas, en un mismo material, es independiente de la muestra^[31].

También se ha encontrado experimentalmente que si una aleación diluida tiene una resistividad residual ρ_0 , medida a bajas temperatura, su resistividad $\rho(T)$, a una determinada temperatura T, está dada por:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_m(T) \quad (4)$$

donde ρ_m es la resistividad ideal para el metal puro a esa temperatura.

Finalmente se puede concluir que la ruptura de la periodicidad del campo eléctrico en la red, origina la resistividad eléctrica de la aleación y es causada por: a) La distorsión de la red debido a los átomos de impurezas; es decir, los átomos vecinos son desplazados de sus sitios en la red, y b) la diferencia del campo eléctrico

producido por el átomo de impureza con respecto al átomo del metal puro en ese sitio de la red.

1.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que se usa para monitorear los cambios en la energía térmica asociados con las transformaciones físicas y químicas de los materiales como función de su temperatura. Esta técnica consiste en suministrar calor a las dos celdas idénticas A y B del calorímetro, (Figura 3), por medio de un calentador de resistencias de platino, H, y la temperatura es monitoreada por un termómetro T. Una muestra es colocada en la celda A, y la respuesta térmica es comparada con la referencia B, la cual está normalmente cargada sólo con un platillo vacío de aluminio. En este método, basado en el principio original del análisis térmico diferencial (DTA), la muestra y la referencia son sometidas a un calentamiento lineal. El área bajo la curva proporciona la suma total de la energía transferida dentro o fuera de la muestra^[12].

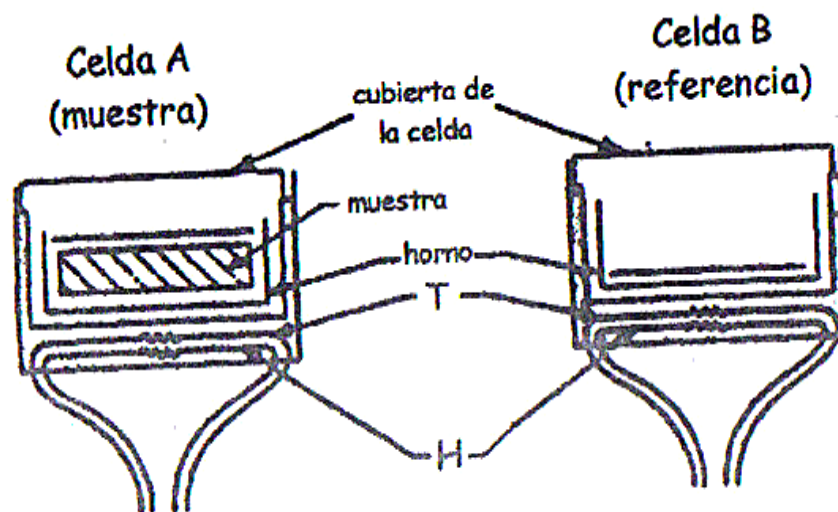


Figura 3. Diagrama del Calorímetro, H representa el calentador de resistencias de platino y T el termómetro.

Puesto que la resistencia térmica de la muestra y la referencia es mantenida constante, la diferencia de temperatura es directamente proporcional a la diferencia del flujo de calor, que es registrado como función del tiempo o la temperatura. La variación del flujo de calor en la muestra es expresada por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = mC_p \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

donde dq/dt , es la variación del flujo de calor, C_p es el calor específico, dT/dt es la razón de calentamiento y m es la masa de la muestra. De esta manera el área bajo la curva dq/dt entre dos temperaturas, corresponde a los cambios en la cantidad de calor suministrada a la muestra:

$$\Delta q = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dq}{dt} \right) dt \quad (6)$$

1.2.3 Microscopía óptica (MO)

El microscopio óptico es uno de los instrumentos más utilizados en la investigación científica para estudiar la microestructura, ya que esta refleja casi la historia completa del tratamiento mecánico y térmico que ha sufrido el material, el cual se sirve de la luz visible para crear una imagen aumentada de la muestra en estudio. Este instrumento nos permitirá una observación directa de los pequeños detalles de las muestras que a simple vista no se percibirían; El aumento de imagen en los microscopios ópticos oscilan entre 50 y 2000 veces. El microscopio óptico compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, montados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes

que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las distancias focales de los dos sistemas de lentes. El equipamiento adicional de un microscopio consta de un armazón con un soporte que sostiene el material examinado y de un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocar la muestra. El soporte tiene un orificio por el que pasa la luz. Su funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente, dicha reflexión se produce, por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través del reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular).

Los estudios microscópicos proporcionan una abundante información sobre la constitución del metal o aleación investigados. Mediante ellos se pueden definir características estructurales, como el tamaño, forma y distribución de las fases que comprenden la aleación y de las inclusiones no metálicas, así como la presencia de segregaciones y otras heterogeneidades que tan profundamente pueden modificar las propiedades mecánicas y el comportamiento general de un metal o aleación.

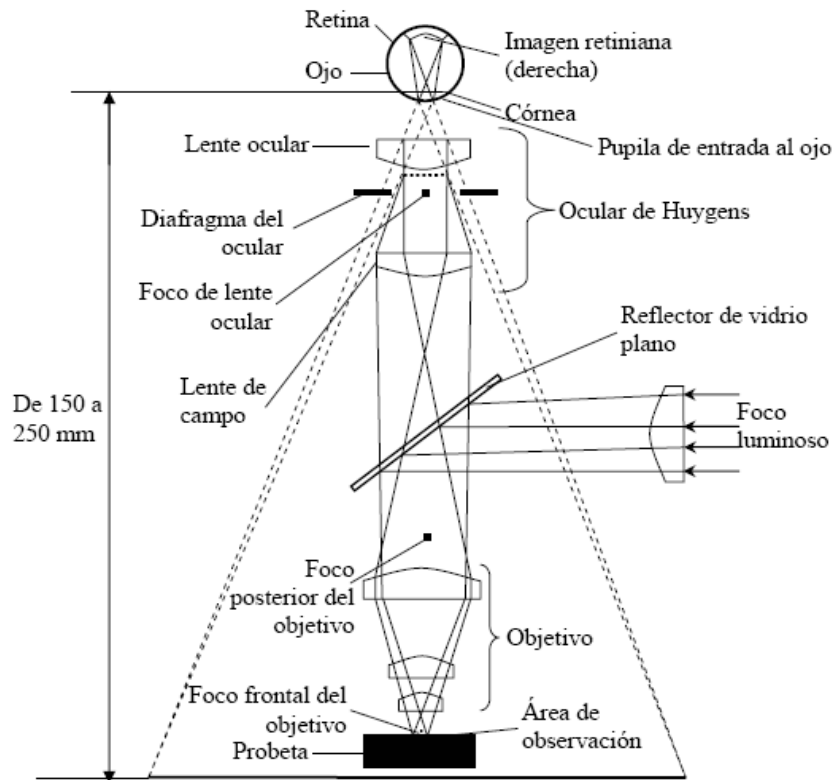


Figura 4. Esquema de la columna del microscopio óptico (MO).

1.3 Fundamentos Teóricos

1.3.1 Teoría cinética de reacción

La ecuación básica para el estudio de la cinética de transformaciones de fases viene dada a través de la siguiente expresión^[32,33]:

$$\frac{dY}{dt} = K(T, t) G(Y) \quad \dots \quad (7)$$

donde Y es una función que depende de la temperatura T y el tiempo t ; G es la función cinética y K la constante o rapidez de reacción asociada al movimiento de soluto cuando dejan la solución sólida.

Como Y(T,t) es una función del tiempo y la temperatura, la ecuación (7) puede ser utilizada para el estudio de la evolución de la transformación de fases tanto en los procesos isotérmicos como en los no isotérmicos. Una forma integral de la ecuación (7) se formula como:

$$g(Y) = \int_0^Y \frac{dY}{G(Y)} = \int_0^t K(T, t) dt \quad (8)$$

1.3.2 Procesos isotérmicos

Las reacciones isotérmicas son aquellas que ocurren a una temperatura fija. En este tipo de proceso, K deja de ser una función dependiente del tiempo, lo que conlleva a la siguiente ecuación:

$$g(Y) = \int_0^Y \frac{dY}{G(Y)} = K(T) t \quad (9)$$

Se observa que es necesario recurrir a los modelos empíricos de reacciones que se usan con mucha frecuencia en las referencias bibliográficas para definir la función cinética G(Y) y de esta forma poder explicar las transformaciones de fases asociadas a un proceso cinético bien definido.

Por otro lado, si en la ecuación (7) se sustituye la ecuación (1), multiplicando y dividiendo el término $\frac{dY}{dt}$ por dT asumiendo las siguientes consideraciones:

$\frac{dT}{dt} = \Phi$ y $\frac{dY}{dT} \propto C_p$, entonces la ecuación (7) puede reescribirse como:

$$\Phi C_p = K_0 e^{\frac{-Q}{RT}} G(Y) \quad (10)$$

donde C_p es el calor específico relacionado al flujo de calor (ΔH), para la técnica del DSC.

Tomando el logaritmo de las ecuaciones (9) y (10), obtenemos:

$$\ln g(Y) = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} + \ln t \quad (11)$$

$$\ln(\Phi C_p) - \ln G(Y) = -\left(\frac{Q}{R}\right)T^{-1} + \ln k_0 \quad (12)$$

El lado izquierdo de las ecuaciones (11) y (12) permite diferenciar entre dos esquemas para deducir los parámetros cinéticos de interés:

1. El esquema de isotransformación, donde para un grado de conversión Y fijo los términos del lado izquierdo de dichas ecuaciones permanecen invariantes, permitiendo de manera sencilla evaluar los parámetros cinéticos.
2. El esquema modelístico, donde se propone un modelo de transformación mediante la función cinética o de frenado $G(Y)$. En este caso los parámetros cinéticos son obtenidos por regresión no lineal mediante la obtención de los mejores parámetros que ajustan la cinética experimental a la teórica.

1.3.3 Procesos no isotérmicos

Las reacciones no isotérmicas son aquellos procesos que ocurren a diferentes temperaturas. Si se considera que la temperatura del sistema cambia linealmente con el tiempo a una tasa constante de calentamiento Φ , podemos sustituir la ecuación (1) en (8) usando el cambio de variable $X = Q/RT$ y se obtiene:

$$I = \int K(T) dt = - \frac{k_0 Q}{\Phi R} \int_{x_0}^x \frac{e^{-X}}{X^2} dX \quad (13)$$

donde, mediante el uso de la integración por partes, la relación (13) se reduce a la siguiente ecuación:

$$I = \frac{k_0 Q}{\Phi R} \left[\frac{e^{-X}}{X^2} - \int_x^\infty \frac{e^{-X}}{X} dX \right] \quad (14)$$

El segundo término de la ecuación (14), llamada integral térmica, no tiene solución analítica; sin embargo, se han hecho numerosos estudios por desarrollarla de forma correcta, siendo la más práctica la expansión en serie de la integral contenida en dicha ecuación.

Se observa que, independientemente de la solución planteada en la ecuación anterior, es necesario recurrir a los dos esquemas de cálculo señalados en el apartado 1.3.2, para conocer el valor de I en la ecuación (14).

Empleando la técnica de isoconversión en los procesos no isotérmicos, Luiggi^[34], propone calcular la energía de activación a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Ln}\left(\frac{T^N}{\Phi}\right) = \frac{Q}{RT} + C \quad (15)$$

donde el exponente N es un parámetro que puede ser considerado de corrección de algunos efectos de la integral contenida en la ecuación (14), que no aparecen implícitos en la ecuación (15), como el efecto de la temperatura inicial, cuya participación no es considerada comúnmente en los modelos cinéticos^[35-37]. En el caso de N = 2 la ecuación anterior se reduce al modelo de Kissinger^[36] y para N = 0 al modelo de Osawa^[35]. Como la energía de activación Q, para un valor fijo de Y varía con N, este parámetro puede ser considerado como un parámetro característico de los procesos cinéticos. La aplicación de esta ecuación nos ubica dentro del método de isotransformación o isoconversión donde para un valor de Y constante podemos obtener de las curvas de fracción transformada versus temperatura los pares característicos (Φ,T) que nos permite la evaluación de Q a partir de la ecuación (15).

CAPÍTULO II

2.1 Metodología

La metodología empleada en el desarrollo de este trabajo de investigación es presentada a continuación.

2.1.1 Muestras Utilizadas

El material utilizado en este trabajo es una aleación comercial de aluminio 3003 (Al-Mn) suministrado por Aluminios del Caroní S.A. (ALCASA); cuya composición química nominal se muestra en la siguiente tabla:

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

Al	Mn	Fe	Si	Cu	Ti	Zr	Mg	Cr
Resto	1,10	0,67	0,28	0,10	0,01	0,005	0,004	0,001

2.1.2 Preparación de las Muestras

Las muestras se obtuvieron a partir de una lámina comercial, Al3003 mediante un proceso de fresado y corte, las mismas fueron provistas en forma de pequeños paralelepípedos, con dimensiones específicas. Una vez culminado el proceso de preparación de las muestras, éstas se sometieron a una limpieza total con una lija fina y alcohol absoluto; esto para garantizar la eliminación total de residuos de grasas u otros agentes contaminantes presentes en dichas muestras.

2.1.3 Tratamientos Térmicos

2.1.3.1 Muestras homogeneizadas

Una vez preparadas las muestras, estas fueron sometidas a un tratamiento térmico de homogeneización durante 5 horas a 600°C, con la intención de disolver la mayoría de los precipitados de fases intermetálicas y se eliminen total o parcialmente los defectos presentes en el material original. Finalizado el tratamiento térmico, se procedió de forma inmediata a un enfriamiento rápido de las muestras con agua previamente enfriada a la temperatura de 4°C y posteriormente conservadas bajo refrigeración para evitar su difusión atómica.

2.1.3.2 Muestras deformadas

En el caso de muestras deformadas previamente homogeneizada, el tratamiento térmico fue exactamente el mismo que se aplicó a las muestras en la condición microestructural homogeneizada; es decir, recocido durante 5 horas a 600°C, seguido de un temple en agua previamente enfriada. Después del tratamiento térmico, se procedió a la deformación de las muestras; para ello se utilizó una laminadora experimental de doble rodillo que giran a la misma velocidad pero en sentido contrario, de forma tal que reducen la sección de la muestra debido a la presión aplicada. Los distintos grados de deformaciones fueron específicamente 25, 50, 75 y 85%; el grado de deformación porcentual δ se define de la comparación entre el espesor inicial de la muestra sin deformar L_0 y el espesor de la muestra deformada L_F .

$$\delta(\%) = \frac{L_0 - L_F}{L_0} \times 100 \quad (16)$$

2.2 Técnicas y Equipos de Medición Experimental

2.2.1 Resistividad eléctrica

Para las medidas de resistividad usamos un equipo Sigmatest D2.068, fabricado por Foerster Instruments incorporated, el cual se caracteriza por ser un controlador-microprocesador para medidas de conductividad eléctrica de los metales no ferrosos y cuyos análisis dan nociones previas sobre las propiedades, composición o estructura del material en estudio; posee un amplio rango de medidas de resistividad que oscila desde 0,5 a $65\mu\text{s}/\text{m}$, con $0,001\mu\text{s}/\text{m}$ de precisión que corresponde a un rango de resistividad de 1,54 a $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Para las medidas de resistividad se utilizaron muestras con dimensiones superficiales de $1,5\times 1,5\text{ cm}^2$ y espesores que variaron de acuerdo al grado de deformación.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido

Utilizado con rutina en muchos laboratorios, el DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) ha demostrado ser verdaderamente una técnica cuantitativa mediante una apropiada calibración. En principio, esta técnica se basa en que la energía absorbida por las muestras es compensada agregando o sustituyendo una cantidad equivalente de energía eléctrica a un calorímetro localizado en el porta muestra. Las medidas de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un DSC Júpiter de la casa NETZSCH, cuya máxima temperatura es de 1500°C . Las muestras que se utilizaron en las distintas microestructuras fueron discos de 4mm de diámetro aproximadamente con masas inferiores a 30mg; tomando como referencia muestras similares de Al puro.

2.2.3 Microscopía óptica (MO)

El estudio microestructural de las diferentes muestras se realizó en un microscopio óptico marca Olympus, modelo CK40M-F100 de luz reflejada, dotados de objetivos de 5x, 10x, 20x, 50x y 80x, lo que permitió trabajar en un rango de 50 y 800 de aumento. El objetivo que se persigue con el microscopio óptico es la observación directa del estado microestructural de la aleación, dentro del rango que este permite, bajo las diferentes condiciones metalúrgicas impuestas para detectar las variaciones que nos permitan sustentar nuestras hipótesis de trabajo. Se tomaron fotomicrografías de las muestras a través de una cámara digital de la misma marca, modelo dp-20, acoplada al ocular del microscopio; estas fotomicrografías fueron procesadas por un software que le asignó la micromarca correspondiente.

La preparación de las muestras para este estudio consistió en obtener primero una superficie plana y semipulida mediante el empleo de papeles abrasivos de SiC de 120, 240, 360, 600, 1000 y 2000 grit; terminando con un pulido fino y final sobre discos provisto de paños de lana, empleando óxido de aluminio (alúmina) de 2 y 1 μ m; finalmente las muestras se atacaron durante 1,5 minutos con reactivo de ácido hidrofúrico (HF) al 1,5%, observándose las microestructuras en el microscopio óptico.

CAPÍTULO III

3.1 Resultados y Discusión

3.1.1 Resistividad Eléctrica

La Figura 5 muestra los resultados de resistividad versus la temperatura a una razón de calentamiento de 10°C/min para las distintas microestructuras. El comportamiento general se traduce inicialmente en un cuasi *plateau* de resistividad en todas las microestructuras, siendo este más prolongado en los estados donde la densidad de defectos introducidos por temple o por laminado es menor. La curva homogeneizada hacia los 350°C inicia un decrecimiento suave de resistividad obteniéndose un mínimo a 540°C, luego ocurre un incremento de resistividad característico de la disolución de los precipitados formados. La disminución de resistividad está asociada al desarrollo de la fase de equilibrio. Este resultado está en total concordancia con los resultados reportados en referencias^[18,38-40], sin embargo el empobrecimiento de la solución sólida α que mediante otras técnicas de estudio permite ubicar a la fase metaestable en la vecindad de 400°C no es detectada.

El efecto de la deformación por laminado es obviamente notorio en las curvas subsiguientes. La curva de resistividad de muestras laminadas a 25% de reducción genera un comportamiento similar al anterior pero más pronunciado, indicativo de que otra fuente dispersora de electrones está interviniendo en la magnitud de la resistividad, igualmente se observa que la presencia de las dislocaciones introducidas por la deformación acelera el proceso de precipitación. La deformación a 50% tiende a reproducir este comportamiento, sin embargo insinúa una mayor interacción debido a la mayor densidad de dislocaciones introducidas. En el caso de las muestras deformadas a 75 y 85% se reportan resultados de resistividad inéditos en el sentido de

presentar una serie de cambios que claramente delimitan la confluencia de diferentes mecanismos de interacción. En las muestras deformadas 75% se observa hasta los 200°C un valor de resistividad casi constante, un decrecimiento importante de ρ seguido de un aminoramiento en la razón de cambio de resistividad o cuasi plateau para luego decaer rápidamente hasta un mínimo a 536°C, para finalmente incrementarse. La primera caída corresponde a la fase metaestable y la segunda a la fase estable. Note que a diferencia de las curvas con una densidad de defectos menores se delimitan claramente las regiones de temperatura donde ambas fases aparecen. También note que el mínimo de la fase estable aparece cercano a la posición de la muestra homogeneizada o poco deformada, lo que indica que si bien la deformación acelera la precipitación de la fase metaestable, retarda la aparición de la fase estable. Lo que nos lleva a pensar en la posibilidad que en el plateau intermedio compitan la precipitación de fases y la recrystalización. Es importante recordar que la presencia de finos precipitados, lo cual ocurre en la primera etapa de este proceso, retarda la recrystalización.

Una deformación más severa a 85%, reproduce el comportamiento anterior pero de manera más rápida producto de la mayor densidad de dislocaciones introducidas, siendo notoria la gran caída de resistividad asociada a la fase estable. En las etapas iniciales del calentamiento no isoterma aparece entre 60 y 170°C un incremento de resistividad no observado a deformaciones menos severas. Las causas físicas que pueden generar un incremento de resistividad son básicamente la precipitación de las zonas Guinier-Preston o dispersión fina de precipitados, ambos mecanismos son causales de un retardo en la recrystalización, de tal forma que pudiésemos pensar que esta anomalía de resistividad pudiese estar relacionada con el proceso de restauración que permite la dispersión fina de soluto y de allí el incremento de resistividad. Entre 170 y 270°C se solapa la precipitación de la fase metaestable con el proceso de recrystalización para finalmente aparecer el mínimo de resistividad a 440°C. La abundancia de dislocaciones introducidas ayuda a la ocurrencia de la precipitación

masiva de Mn. El incremento final de resistividad nuevamente la relacionamos con el proceso de disolución de las fases previamente formada.

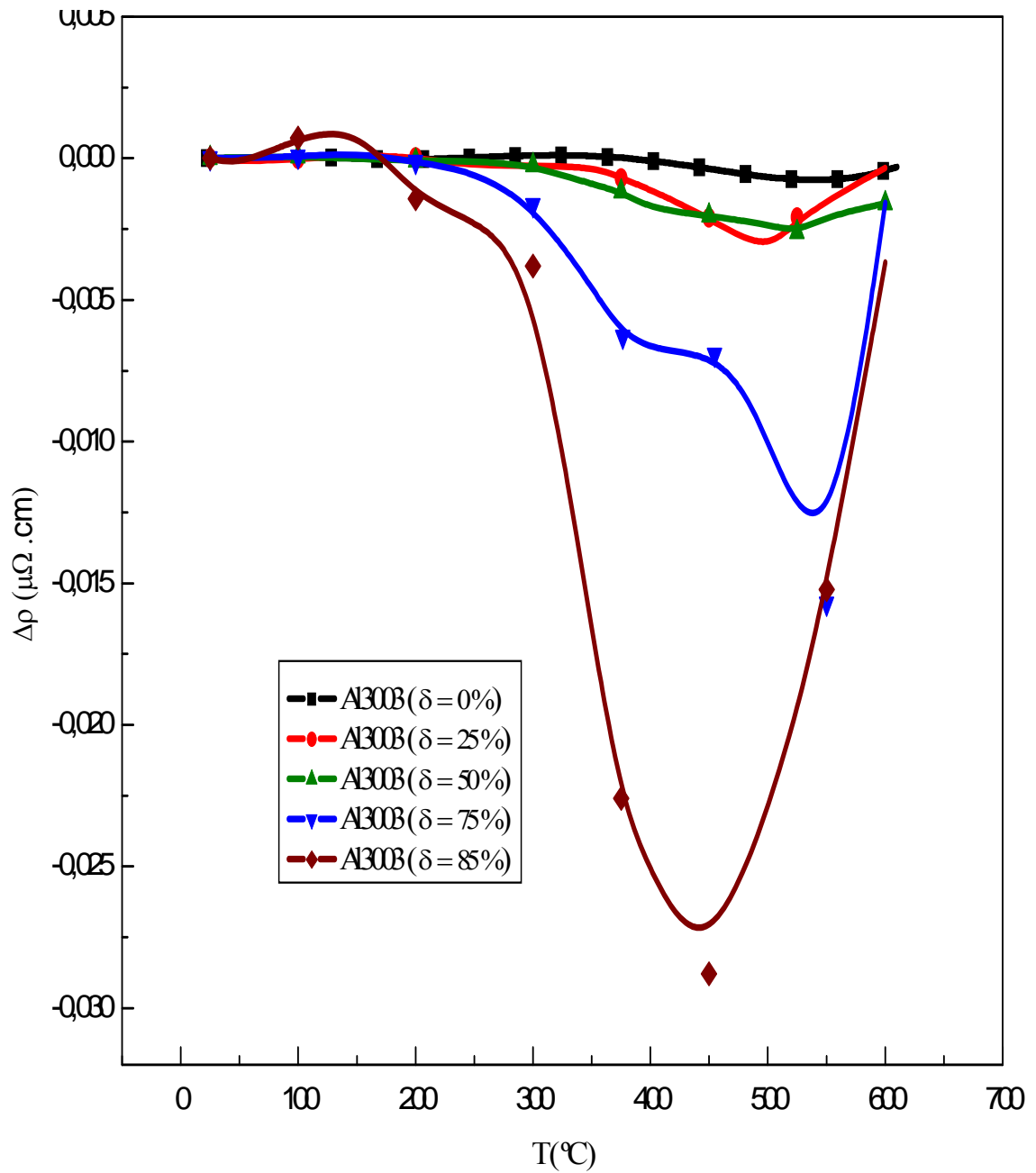


Figura 5. $\Delta\rho$ vs T para la aleación Al3003, a diferentes porcentajes de deformación (δ) durante un calentamiento no isotérmico a razón de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En la Figura 6 se muestra la variación de resistividad en función de la tasa de deformación cuando las muestras son llevadas de manera no isoterma a una razón de 10 °C/min hasta una temperatura fija. La gráfica es presentada en dos partes: a. Para temperaturas inferiores a 400°C y b. para temperaturas iguales o superiores a 400°C.

De manera general, a temperatura fija, la variación de resistividad presenta un valle para tasas de deformación cercanas a 40%, un incremento con un máximo bien definido hacia los 65% de reducción de espesor y una caída abrupta para la mayor deformación estudiada en este trabajo. La posición tanto del mínimo como del máximo depende de la temperatura a la cual se realiza la medida. Los valores extremos deducidos de esta figura son: el valle más amplio se obtiene a 500°C para $\delta=31\%$ de deformación, el máximo valor de pico se obtiene a 400°C para $\delta=65\%$, mientras el valor mínimo a 85% de deformación se logra a 450°C.

Teniendo en cuenta la baja difusibilidad del Mn y Fe en aluminio, se requiere cierto tiempo a esa temperatura para propiciar la difusión de esos elementos, de tal forma que el valle de resistividad debe corresponder a un fenómeno de precipitación asistida por las dislocaciones, existiendo una interacción directa entre la precipitación de la fase metaestable y las dislocaciones introducidas por deformación. La aparición de un máximo de resistividad implica una discontinuidad en el proceso de transformación de tal forma que la precipitación inicial que facilita el decrecimiento de resistividad bloquea su descenso y tiende a retardar la recristalización hasta que la densidad de dislocaciones es tal que permite la precipitación de la fase estable.

Note que el valor final de resistividad se incrementa negativamente hasta 450°C luego decrece hasta los 600°C donde el proceso de recristalización parece haber terminado.

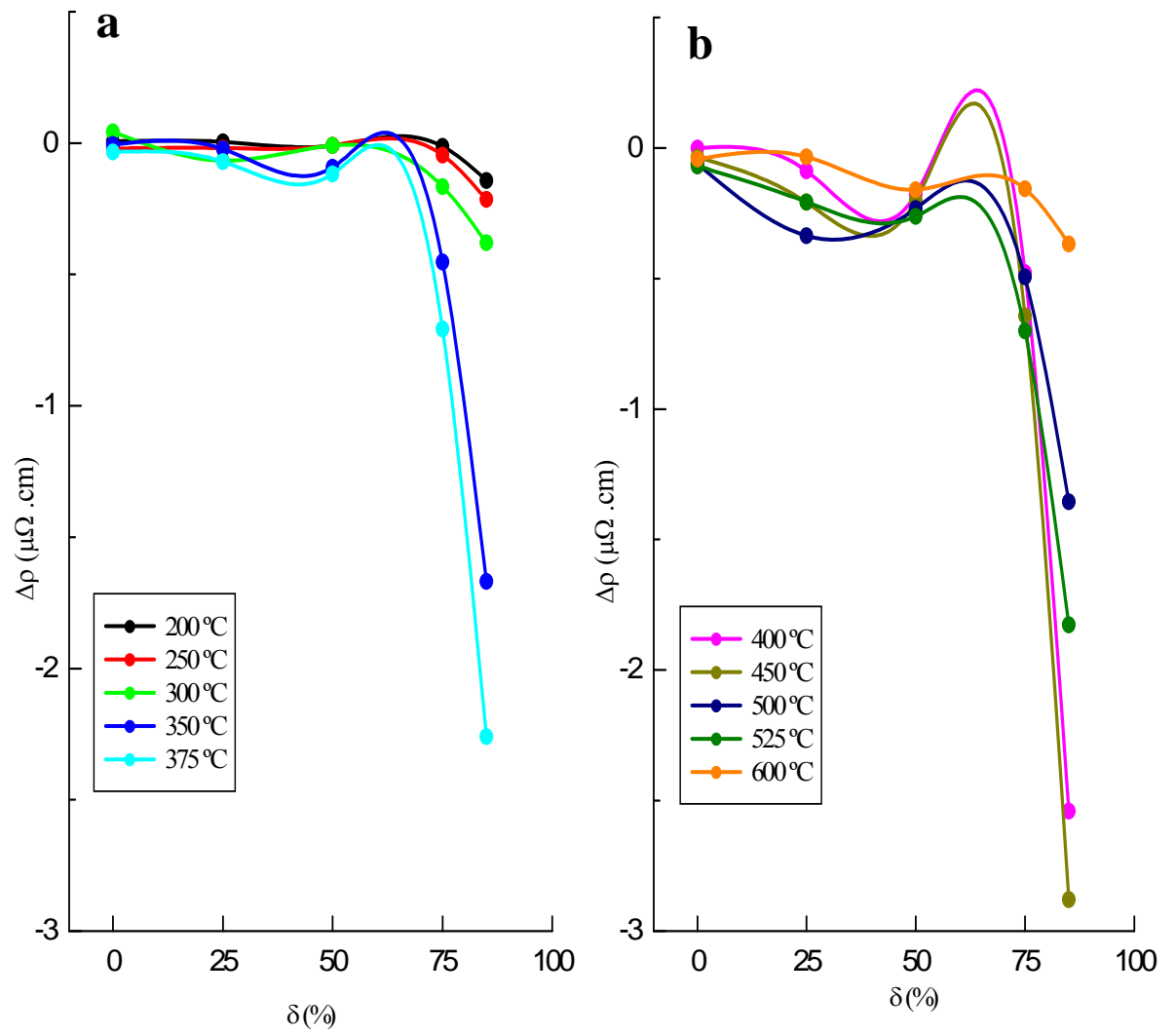


Figura 6. $\Delta\rho$ vs % δ para la aleación Al3003 llevadas hasta diferentes temperaturas mediante un calentamiento no isotérmico a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

3.1.2.1 Efecto de la razón de calentamiento sobre la microestructura.

Nuestro primer estudio de DSC va dirigido a determinar como diferentes razones de calentamiento influyen sobre los flujogramas asociados a cada una de las microestructuras generadas por los tratamientos térmicos aplicados, i.e homogeneizadas y deformadas a 25, 50, 75 y 85% de reducción de espesor.

En la Figura 7 se estudian las muestras homogeneizadas, donde se presenta el flujo de calor en función de la temperatura a razones de calentamiento de 5, 10, 20 y 40°C/min.

La presentación se hace en forma individual con la intención de rescatar los detalles de cada curva. En todos los casos hay un incremento del flujo de calor hasta cierta temperatura dependiendo de la razón de calentamiento y luego un decrecimiento de dicho flujo, dentro del cual detectamos fluctuaciones menores, las cuales nos permiten caracterizar las diferentes fases precipitadas.

A 5°C/min el decrecimiento de flujo se inicia a 125°C hasta un mínimo a 310°C. y un cambio de pendiente visible a 498°C. Un agrandamiento de esta curva pone de manifiesto ligeras fluctuaciones de flujo que corresponden a la dinámica interna de la aleación.

A 10°C/min las temperaturas características se ubican a 197°C el máximo inicial y a 330°C y 517°C los cambios de pendientes más notables. El cambio intermedio no corresponde a un mínimo como en el caso previo. Las fluctuaciones intermedias son en esta curva más importantes que en la anterior.

A 20°C/min las temperaturas características corresponden a 277, 38°C y 530°C, mientras que a 40°C/min reportamos el pico inicial a 295°C, el cambio intermedio no es claramente detectable en esta curva, mientras que el mínimo se ubica a 542°C.

El comportamiento mostrado en los flujogramas de las muestras homogenizadas evidencia, al menos, tres etapas de transformación controladas por mecanismos difusivos y que corresponden a la eliminación de lagunas de temple y reacomodo atómico debido a la difusión de elementos ligeros, impulsado por la inercia térmica ganada al aumentar la razón de calentamiento.

Los otros dos cambios importantes observados los asociamos, en principio, a la aparición de la fase metaestable a temperaturas por debajo de 400°C y la presencia de la fase estable a temperaturas por encima de 450°C.

La comparación del comportamiento mostrado del flujograma a 10°C/min con el resultado obtenido por resistividad evidencia bien la presencia de la fase estable en el mismo rango de temperatura y confirma la transición continua de la fase metaestable a la estable, presumida a partir de las medidas de resistividad.

La comparación de nuestros resultados con los de Howe^[4], quien reporta un inicio de la precipitación a 300°C para 5°C/min y a 350°C para una razón de 20°C/min y el fin de la misma entre 550 y 590°C, indica lo adecuado de nuestra investigación.

DSC para la aleación Al3003 homogeneizada

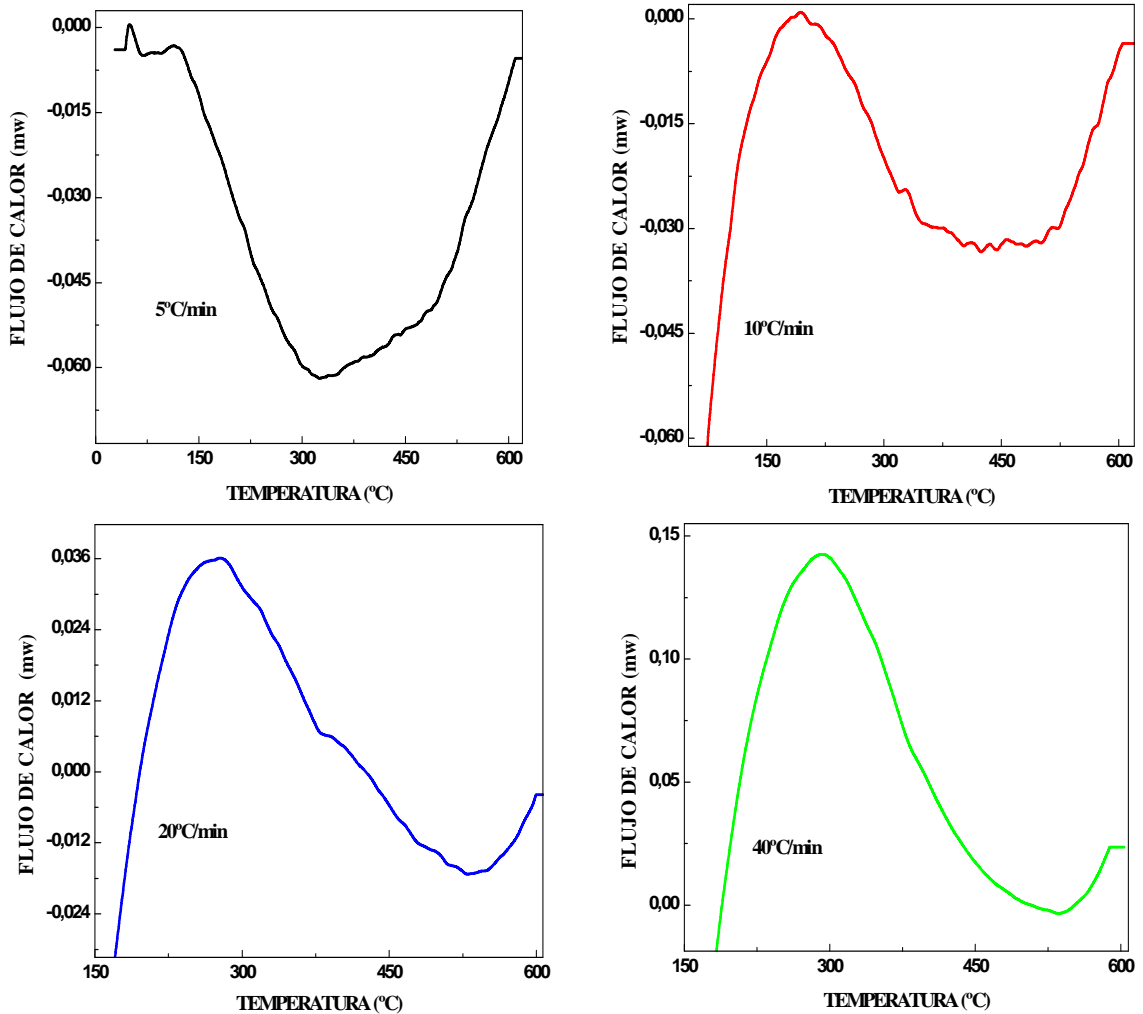


Figura 7. Flujograma de la aleación Al3003 homogeneizada a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.

En la Figura 8 se repite el mismo estudio en muestras deformadas 25%. La primera observación es la aparición del pico que marca el descenso del flujo de calor a temperaturas más bajas, lo cual es indicativo de una modificación del estado microestructural debido a la introducción de dislocaciones producto de la deformación. Luego se evidencian una serie de transformaciones para cada una de las

razones de calentamiento que se detallan a continuación. A 5°C/min ocurre una transformación endotérmica entre 337 y 367°C. La misma transformación es detectada a 10°C/min entre 369 y 427°C, mientras que a 20°C/min ésta transformación endotérmica se ubica entre 393 y 440°C.

A 40°C/min ocurre una transformación entre 512 y 550°C. Sin duda se evidencia la interacción entre el proceso de precipitación y la recristalización sin embargo a estas alturas es complicado adjudicar esta variación endotérmica a algunas de las fases conocidas. A 20°C/min también se destaca la aparición de otros dos picos endotérmicos entre 484 y 512°C y entre 520 y 544°C.

Esto nos permite adelantar una presunción respecto a la primera transformación encontrada, la cual correspondería a la fase metaestable hasta 20°C/min, mientras que la transformación entre 520 y 544°C para 20°C/min y 512 y 550°C para 40°C/min correspondería a la fase estable. Howe^[4] para muestras bajo esta condición atribuye una transformación similar a la recristalización; sin embargo el desplazamiento del pico versus la razón de calentamiento es relativamente pequeño cuando la comparamos con nuestros resultados.

En la Figura 9 se muestran los resultados para muestras deformadas 50%. Los resultados son muy similares a los anteriores, magnificados por la mayor densidad de dislocaciones presentes en este caso. Sin embargo, vale mencionar el carácter exotérmico que asume el primer valle en cada uno de los recuadros con temperaturas de 353, 370, 377 y 388°C para las razones de calentamiento de 5, 10, 20 y 40°C/min.

De igual forma para las razones de calentamiento de 5 y 10°C/min ocurren importantes cambios endotérmicos que sin duda corresponden a la misma transformación generada por difusión.

DSC para la aleación Al3003 deformada 25%

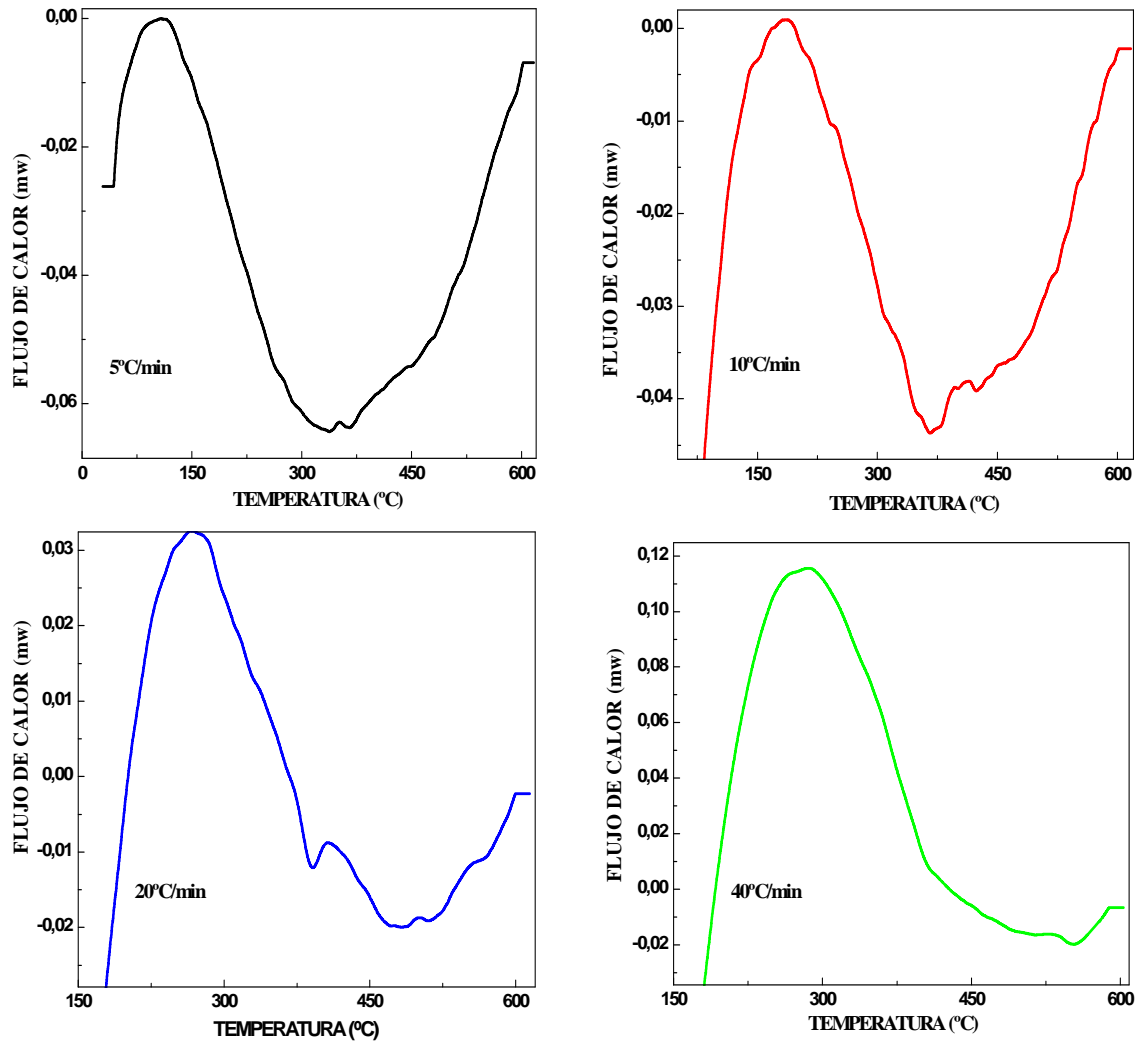


Figura 8. Flujograma de la aleación Al3003 deformada 25% a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.

DSC para la aleación Al3003 deformada 50%

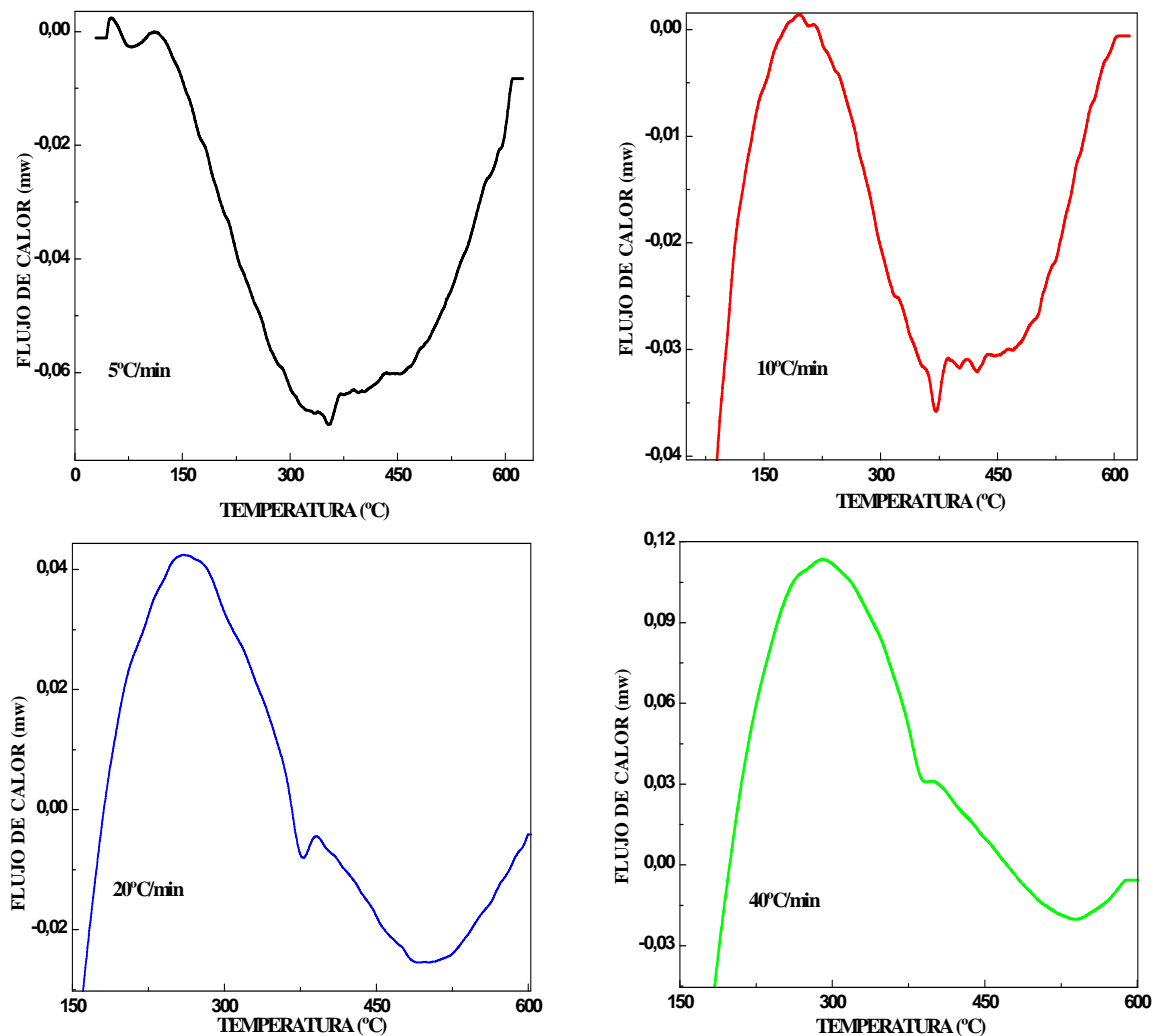


Figura 9. Flujograma de la aleación Al3003 deformada 50% a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.

La Figura 10 corresponde a muestras 75% deformadas. Allí se repite la transformación exotérmica a 363, 372, 380 y 392°C quedando la posición de estos valles muy cerca de los anteriormente reportado a 50% de deformación, lo cual implica un proceso difusivo no tan abrupto como ocurre con la precipitación.

Interesantes transformaciones endotérmicas son mostradas en estas figuras, sobre todo para una razón de calentamiento de 10°C/min.

DSC para la aleación Al3003 deformada 75%

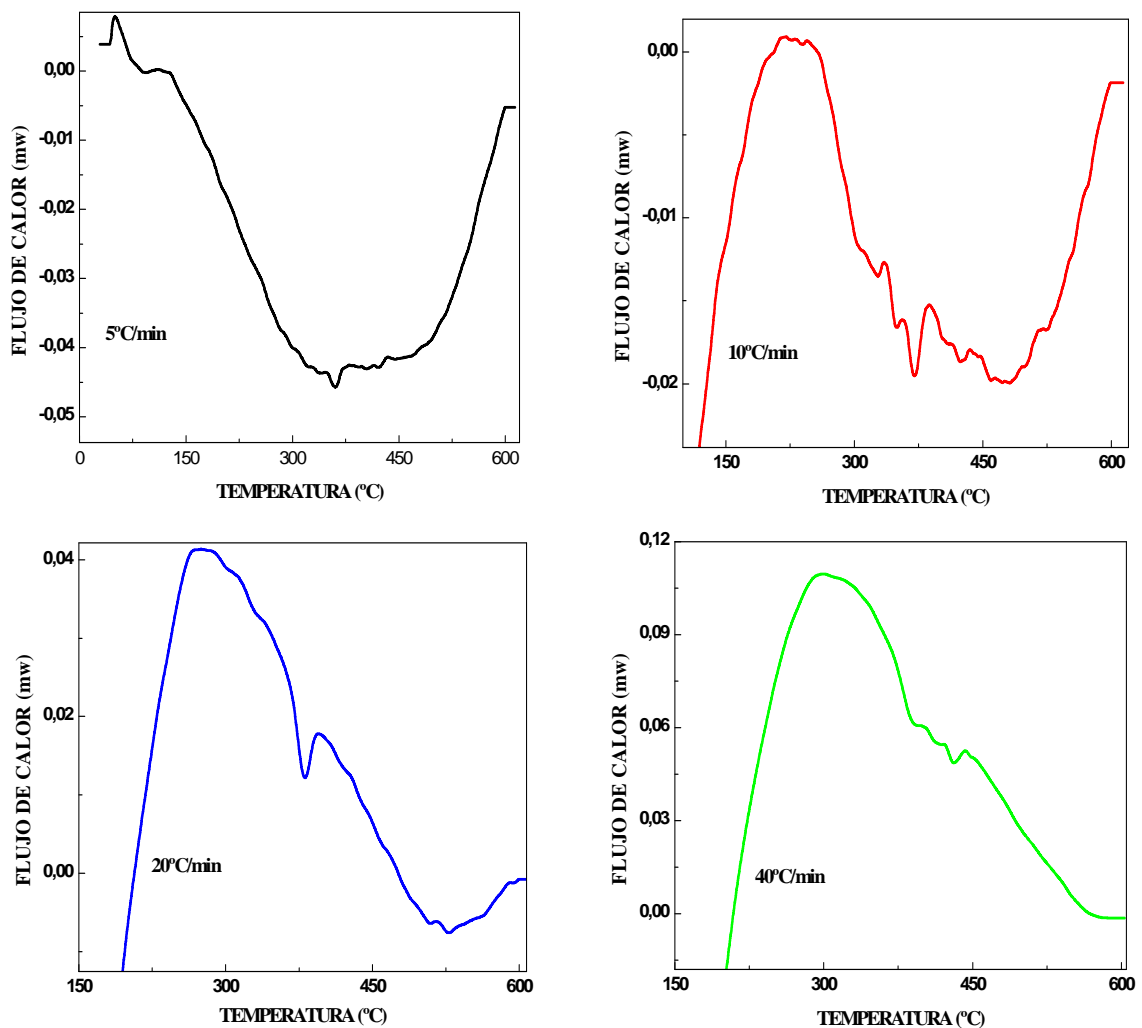


Figura 10. Flujograma de la aleación AA3003 deformada 75% a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.

Finalmente, en la Figura 11 se presentan los resultados para las muestras deformadas 85%. Nótese la gran similitud entre esta gráfica y la anterior, con diferencias introducidas debido a la mayor concentración de dislocaciones.

DSC para la aleación Al3003 deformada 85%

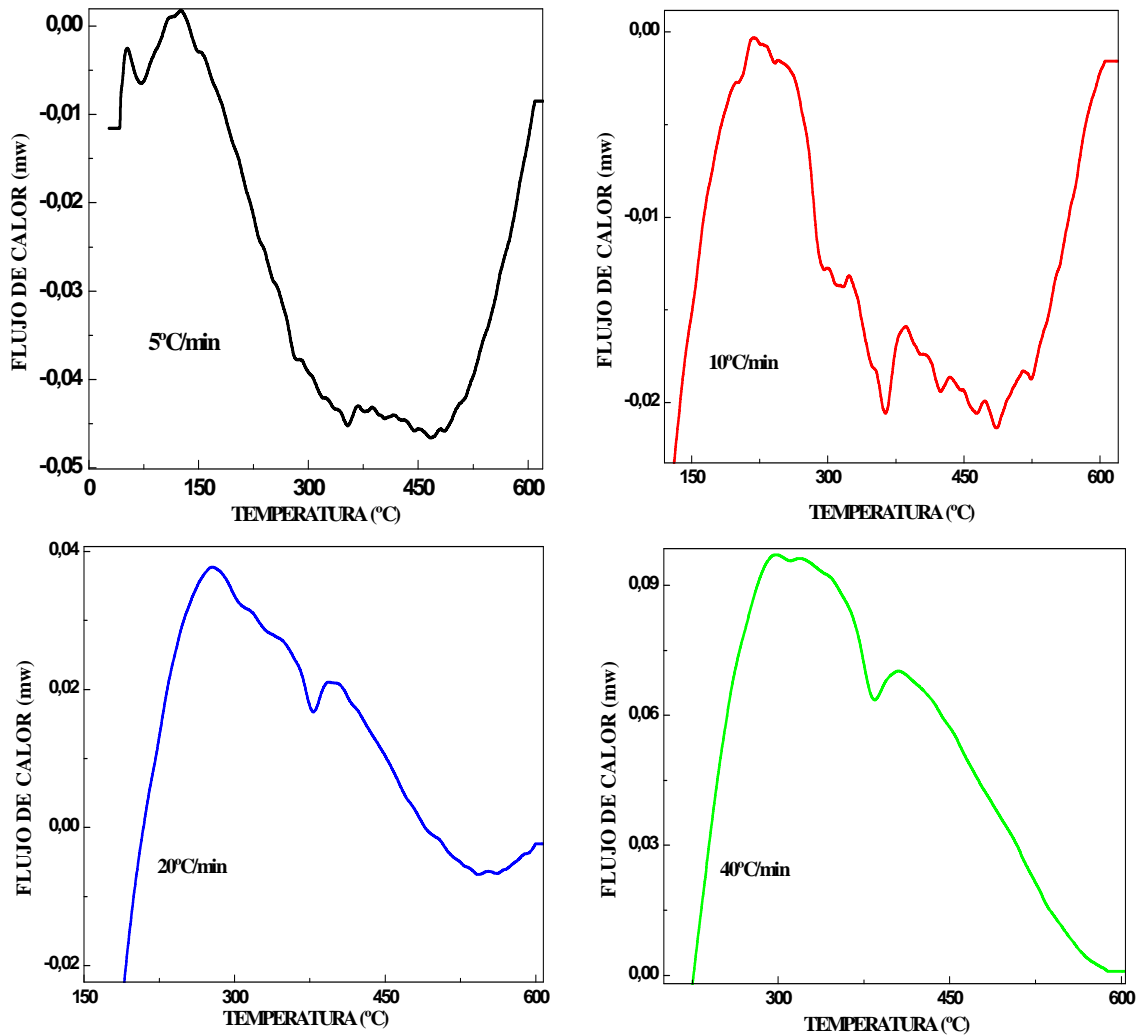


Figura 11. Flujograma de la aleación Al3003 deformada 85% a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: 5°C/min. Línea roja: 10°C/min. Línea azul: 20°C/min. Línea verde: 40°C/min.

Nuevamente si comparamos el flujograma a 5°C/min reportado por Howe^[4], quien señala el inicio de la precipitación hacia los 300°C caracterizada por un pico exotérmico, seguido de otras dos transformaciones exotérmicas correspondientes a la restauración y la recristalización, con el obtenido bajo las mismas condiciones en este trabajo, se puede notar que además de las variaciones por el señaladas aparecen otra

serie de transformaciones exotérmicas que indican una mayor sensibilidad de nuestras medidas y por supuesto una mejor definición de los procesos que allí ocurren.

3.2.1.2 Efecto de la deformación sobre la microestructura

En la Figura 12 se muestra la variación del flujo de calor en función de la temperatura a las mismas razones de calentamiento para las distintas condiciones microestructurales.

A 5°C/min se observan para temperaturas por debajo de 150°C dos transformaciones endotérmicas, la primera de ellas solo ausente en la curva correspondiente a 25% de deformación, cuya posición no es influenciada por el grado de laminado, y por estar presente aún en la muestra homogeneizada podemos asociarlo con la eliminación de vacancias térmicas. Este pico ocurre similarmente en las muestras deformadas o no y parece no depender de las dislocaciones introducidas. La segunda transformación se desplaza ligeramente con la deformación, la tendencia observada en este pico, para bajas deformaciones, es a desplazarse hacia menores temperaturas respecto a la curva homogeneizada y luego hacia temperaturas más elevadas en la medida que se incrementa el grado de deformación. Lo que significa que esta reacción en particular es acelerada cuando la tasa de deformación es baja y retardada cuando es alta, expresando que la condición microestructural en cada caso es diferente, de allí que la temperatura máxima del pico puede ser considerada como una temperatura característica para estudiar de manera referencial el proceso de transformación. La curva homogeneizada, para esta razón de calentamiento presenta dos cambios de pendientes importantes: un mínimo hacia los 320°C, asociado previamente a la precipitación de la fase metaestable y otro cambio hacia los 480°C asociada a la precipitación de la fase estable. Las curvas de muestras deformadas, además de estos cambios, dejan evidencia de una importante transformación

exotérmica hacia los 360°C, la cual asociamos directamente con la migración de dislocaciones responsables del proceso de recristalización.

A 10°C/min el impulso térmico conlleva a la eliminación de la primera transformación endotérmica del flujograma anterior, siendo superior este impulso al efecto particular generado por la eliminación de vacancias. La segunda transformación sigue presente en la vecindad de 180°C, desplazado en general hacia temperaturas superiores respecto al anterior, lo cual ratifica el carácter difusivo de esta transformación. A lo interno, el efecto de la deformación es como previamente se señaló, es decir pequeñas deformaciones aceleran la aparición de estas transformaciones mientras que elevadas deformaciones lo retardan. Nuevamente identificamos las dos transformaciones de fases anteriores hacia los 330°C y 516°C, por supuesto desplazada en temperaturas respecto al flujograma obtenido a 5°C/min. En las curvas deformadas aparece una importante transformación exotérmica hacia los 365°C seguido de otras endotérmica a 410°C y 450°C, todas estas ligadas al proceso de migración de dislocaciones bien sea por restauración o por recristalización. Para las curvas más deformadas aparecen otros efectos que no se evidencian en el flujograma de las muestras homogeneizadas.

A 20°C/min el primer pico se ubica en la vecindad de 270°C, mientras que la primera transformación endotérmica apenas perceptible se ubica hacia 360°C, mientras la segunda cercano a los 530°C. Mientras que la transformación exotérmica asociada a los procesos de recuperación y recristalización se coloca en 390°C. Nótese que para la curva a 25% de deformación el efecto de dislocaciones no es observado.

A 40°C/min se obtiene el primer pico a 285°C, siendo aun menos perceptible la primera transformación, mientras que la segunda se ubica sobre los 540°C. Como en los casos anteriores para bajas deformaciones hay una aceleración de la transformación mientras un retardo para las altas deformaciones. La transformación

exotérmica propia de las muestras deformadas se hace visible para tasas de deformación superior a 25% de reducción de espesor.

DSC de la aleación Al3003 en las distintas Microestructuras

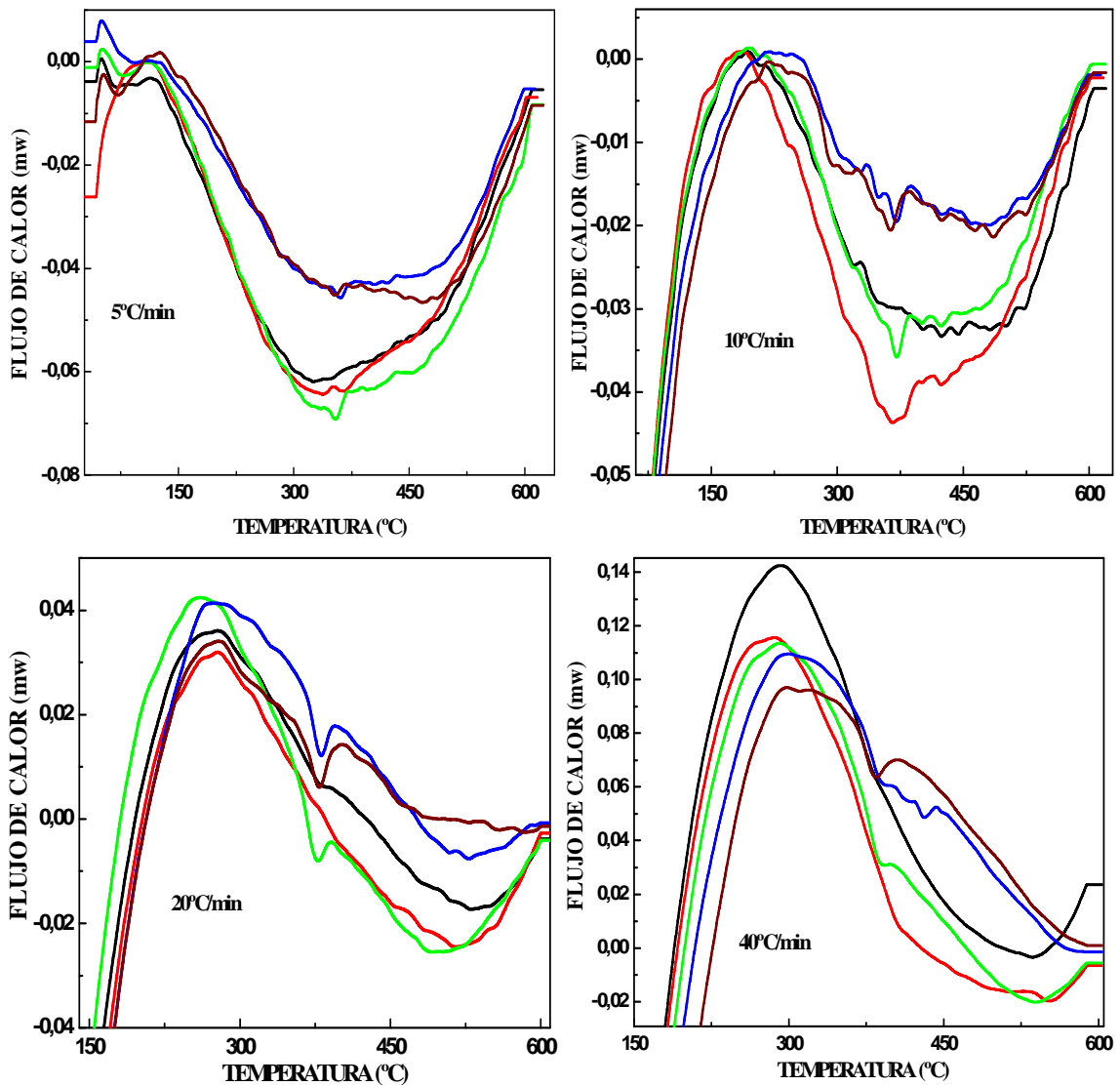


Figura 12: Flujograma de la aleación AA3003 en las distintas microestructuras a diferentes razones de calentamiento. Línea negra: homogeneizada. Línea roja: 25% deformada. Línea verde: 50% deformada. Línea azul: 75% deformada. Línea marrón: 85% deformada.

3.1.2.3 Fracción transformada o extensión de conversión.

La fracción transformada Y , o extensión de conversión, tanto en los procesos isotérmicos como no isotérmicos están relacionadas con la fracción de átomos que pasan de un estado o fase a otro. En el caso no isotérmico, generalmente la propiedad medida muestra uno o varios lóbulos (máximos o mínimos), estos son asociados al proceso completo de transformación; es decir, precipitación, recristalización y disolución de una fase.

En nuestro caso de calorimetría (DSC) Y es proporcional a la entalpía de formación H , la cual se relaciona con el flujo de calor medido con la derivada temporal de H , de tal forma que el lóbulo completo es asociada con la transformación; determinándose Y mediante la integración del flujo de calor entre los extremos del lóbulo medido, normalizada al área total del lóbulo.

Obviamente al inicio de la transformación Y será cero y al final será 1. De las curvas estudiadas las cinéticas mejores definidas corresponden a la región donde precipita la fase metastable α -(MnFe)₃ SiAl₁₂ y donde sin duda se enmascara el proceso de recristalización, por ello realizamos los cálculos de las fracciones transformadas sólo con los lóbulos pertenecientes a esa parte de la transformación, como un ejemplo de ellos mostramos en la figura 13 los valles correspondientes a las muestras deformadas 85% estudiadas a diferentes razones de calentamiento (5,10,20 y 40°C/min).

En las Figuras 14 y 15 se muestra la fracción transformada en función de la temperatura para la aleación Al3003 en sus distintas microestructuras considerando diferentes valores de Φ . El comportamiento mostrado es sigmoideal, siendo la cinética más rápida en la medida que Φ aumenta.

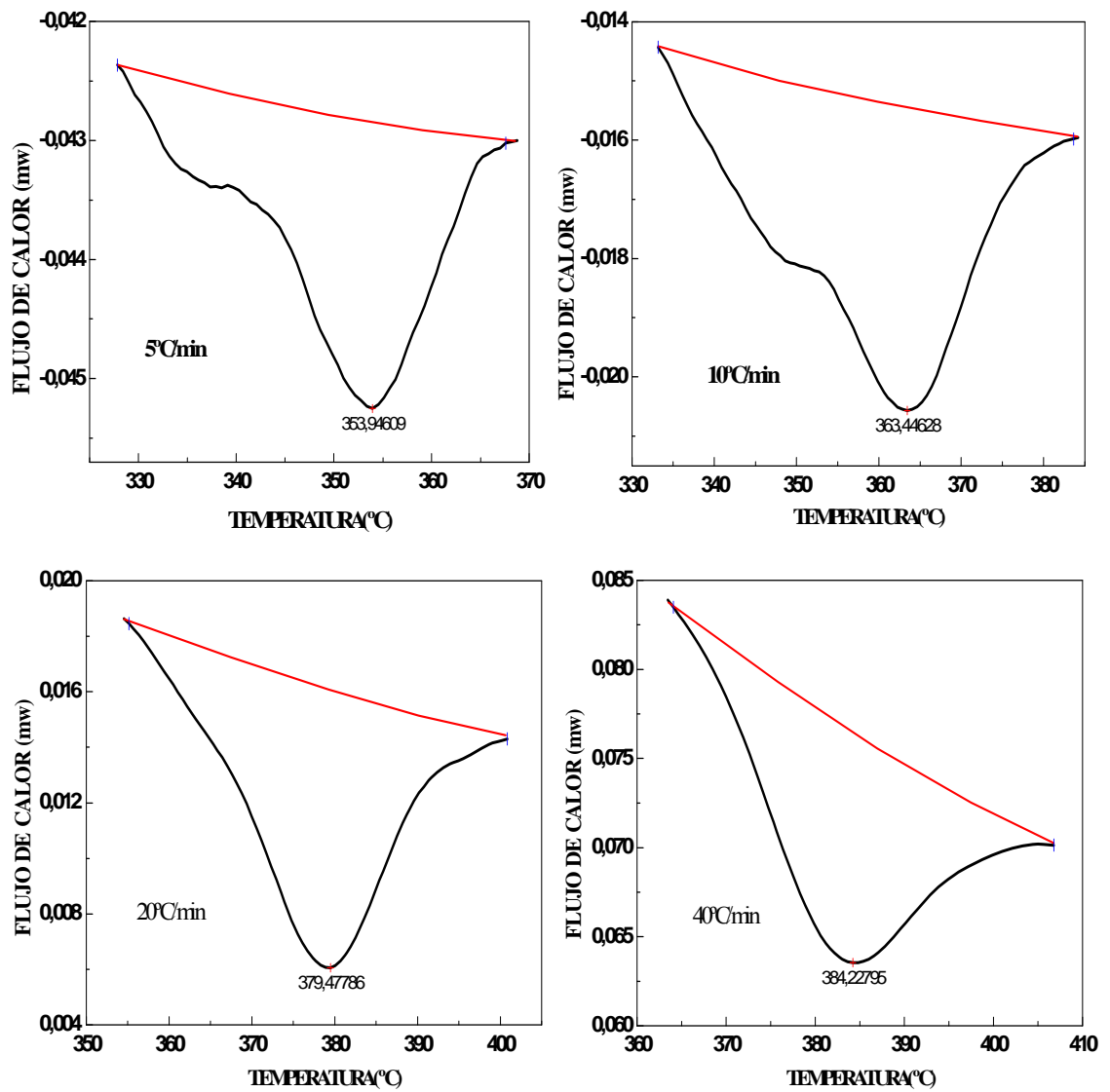


Figura13. Ejemplo de los lóbulos tomados para determinar la fracción transformada para el caso de las muestras deformada 85% estudiadas a distintas razones de calentamiento (5, 10, 20 y 40°C/min).

Fracción transformada vs Temperatura

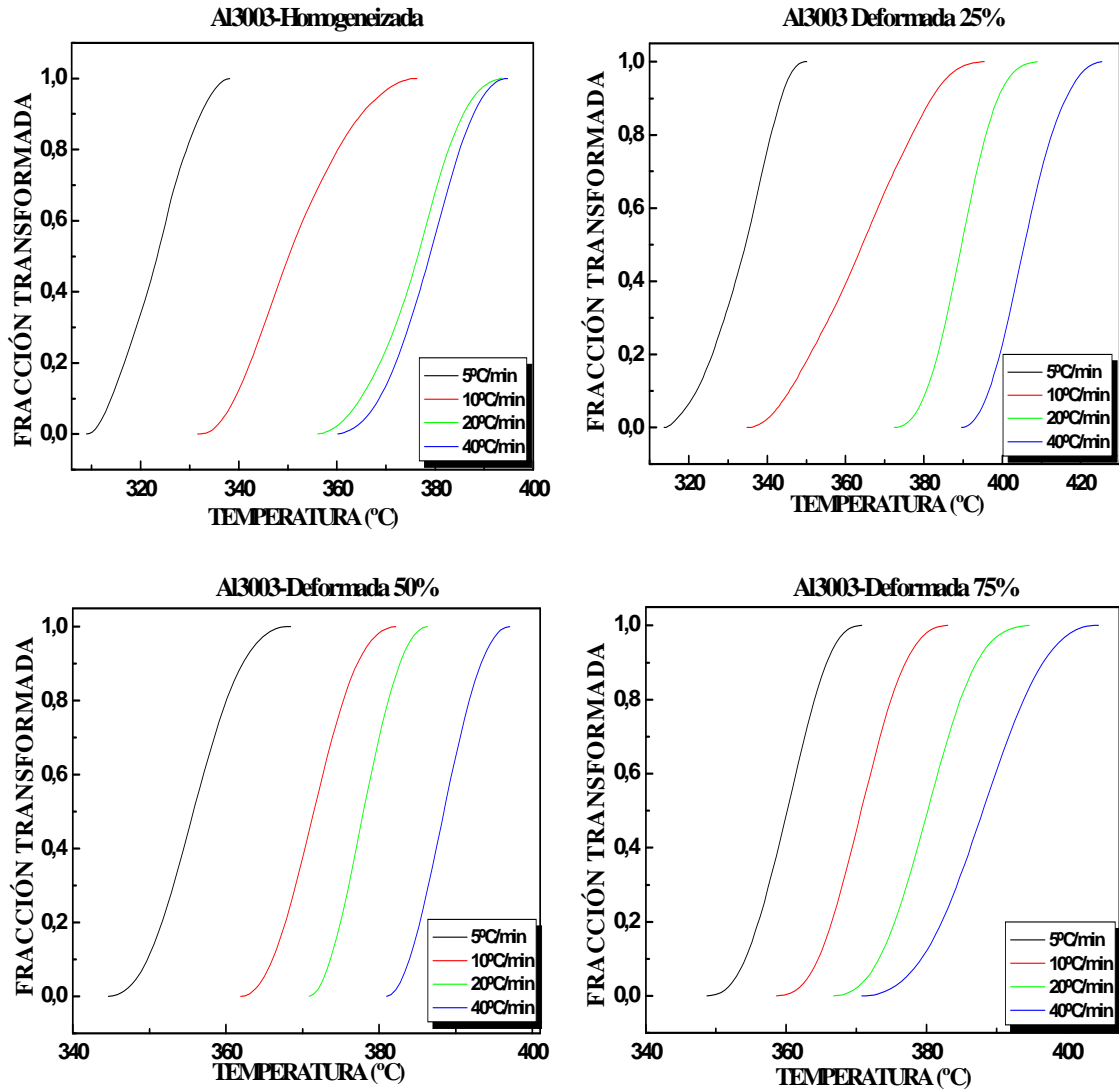


Figura 14: Fracción transformada en función de la temperatura para la aleación Al3003 en las microestructuras: homogeneizada, 25, 50 y 75% deformada.

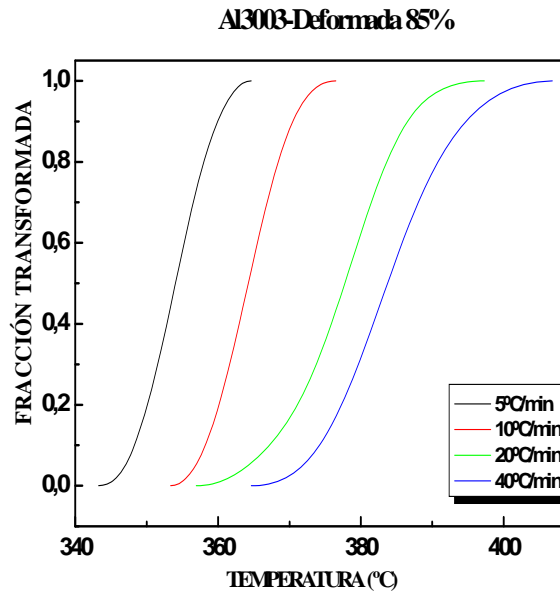


Figura 15: Fracción transformada en función de la temperatura para la aleación Al3003 en la microestructura deformada 85%.

3.1.3 Energía de activación

La energía de activación es calculada usando la ecuación (15) para diferentes valores de N y en particular para la ecuación de Kissinger^[36].

En las Figuras 16 y 17 se presenta la energía de activación en función de la fracción transformada para la aleación Al3003 en las distintas microestructuras; tomando $N = 0$; $N = 2$; $N = 5$ y $N = 10$.

Para la microestructura homogeneizada ésta energía se ubica entre 20 y 8Kcal/mol, correspondiendo las energías más bajas a mayores valores de N ; siendo en todos los casos las energías muy estables. El valor obtenido con la relación de Kissinger es cercano a los 17Kcal/mol el cual coincide con el valor isoconversional con $N = 2$ en todo el rango de Q .

Para las microestructuras deformadas la dependencia de Q con Y no es lineal, lo cual es indicativo de que durante la experiencia de precipitación inciden múltiples procesos o mecanismos, evidenciándose un incremento de sus energías de activación a medida que la deformación es mayor, exceptuando el caso de 85% deformado, donde se observa un ligero decrecimiento.

Los rangos de energías se ubican entre 24 a 9Kcal/mol para 25% deformado; 56 a 36Kcal/mol para 50% deformado; 64 a 44Kcal/mol para 75% deformado y 59 a 35Kcal/mol para 85% deformado.

En la tabla N° 2 presentamos los resultados de las Energías de activación promedio aplicando el método de isoconversión y la relación de Kissinger; en ambos casos encontramos concordancia, por ello lo acertado de nuestro método.

Energía de activación vs Fracción transformada

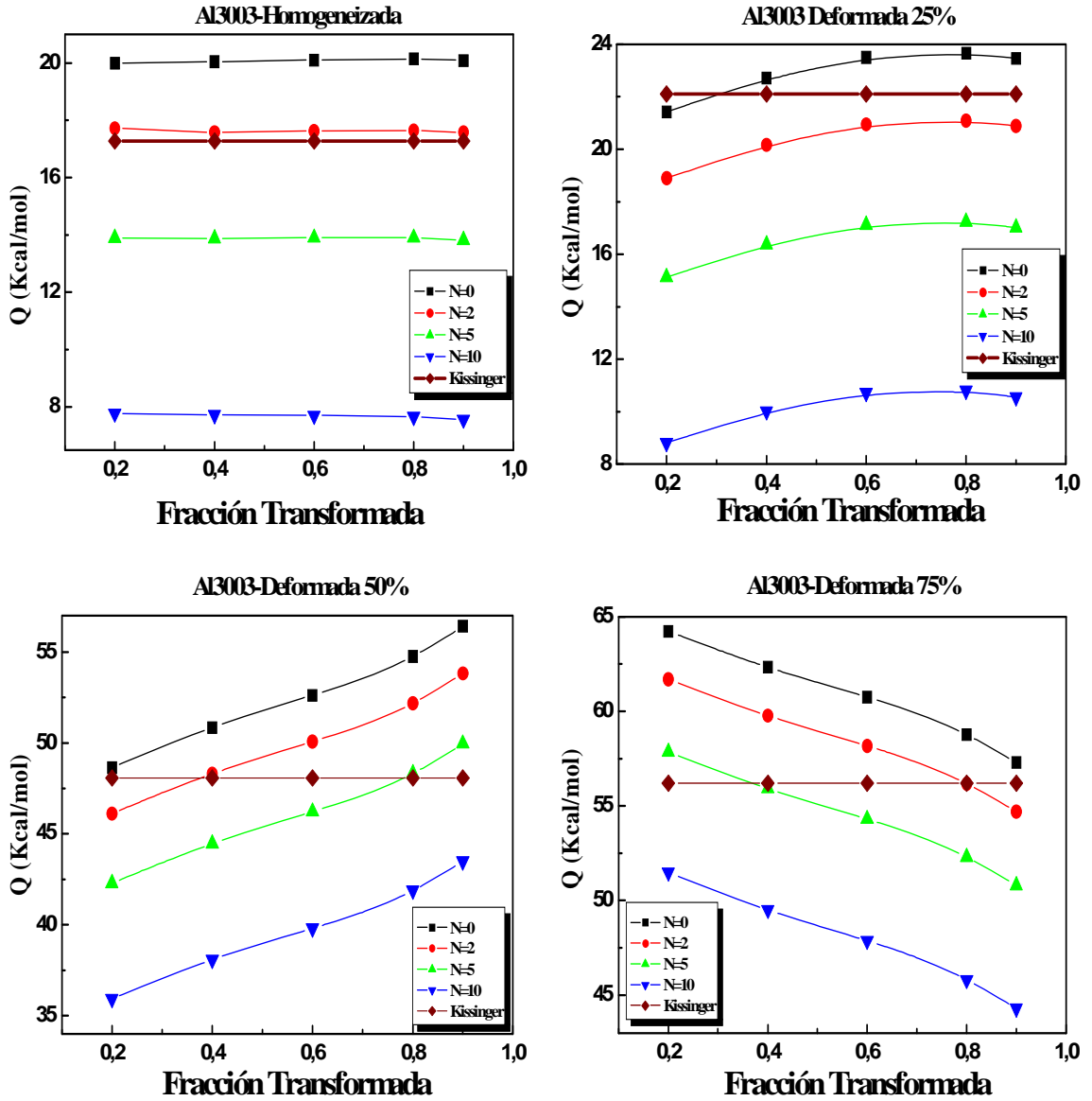


Figura16: Energía de activación vs Fracción transformada en el esquema isoconversional no isotérmico para la aleación Al3003 en las microestructuras: homogeneizada, 25, 50 y 75% deformada.

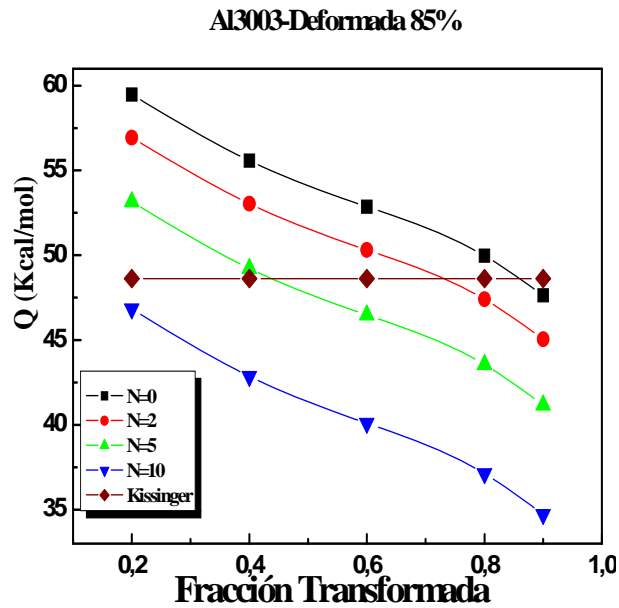


Figura17: Energía de activación vs Fracción transformada en el esquema isoconversional no isotérmico para la aleación Al3003 en la microestructura deformada 85%.

Tabla 2.- Energías de activación promedio aplicando el método de isoconversión y la relación de Kissinger.

MICROESTRUCTURAS	ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN(Kcal/mol)		
	Relación de Kissinger	Método de Isoconversión	
		N=0	N=2
Homogeneizada	17,27	20,07	17,63
Deformada 25%	22,10	22,95	20,40
Deformada 50%	48,07	52,66	50,10
Deformada 75%	56,21	60,67	58,10
Deformada 85%	48,63	53,11	50,55

Los resultados reportados en referencia^[41], obtenidos de un estudio isotérmico de poder termoeléctrico usando el modelo cinético de Jhonson-Mehl-Avrami reflejan que, en muestras homogeneizadas la energía de activación para la fase metaestable detectada es de 12,58 Kcal/mol en el rango de temperatura entre 300 y 400 °C la cual predice un valor de N en nuestro cálculo isoconversional ligeramente superior a 5 en el mismo rango de temperatura. Para muestras 50% deformadas entre 365°C y 435°C referencia^[41] reporta un valor de 41,28 Kcal/mol el cual correspondería a un punto de nuestra curva, también para un valor de N ligeramente superior a 5 en el rango de temperatura entre 340 y 400 °C.

Este análisis permite concretar nuestra idea básica sobre la interacción entre la precipitación y la restauración-recristalización. La energía de activación en las muestras homogeneizadas es asociada solo al proceso de precipitación de la fase metaestable mientras que el laminado introduce una serie de dislocaciones cuya densidad se incrementa con el aumento de la tasa de laminado justo hasta un punto de saturación entre 75 y 85% de deformación. Si bien estas dislocaciones actúan como elementos aceleradores de la precipitación, simultáneamente, promueven la restauración y recristalización del material. De tal forma que la magnificación de los picos, tanto en resistividad como DSC, característicos de la transformación es producto de ambos procesos y no de uno como algunos investigadores han propuestos. De allí que la sola suposición de aditividad de ambos procesos nos permitiría predecir la energía asociada al proceso de restauración y recristalización, la cual se incrementa hasta la saturación del material a elevada deformación. Esta energía de igual forma nos permitiría tener idea de la densidad de dislocaciones presente.

Nuestra predicción de la energía de activación asociada al proceso de restauración-recristalización es mostrada en la Figura 18 en función de la tasa de deformación, donde remarcamos su crecimiento monótono hasta un 73% de

deformación para luego iniciar una caída la cual atribuimos a la formación de bucles de dislocaciones debido a la alta concentración de las mismas y por lo tanto su disminución.

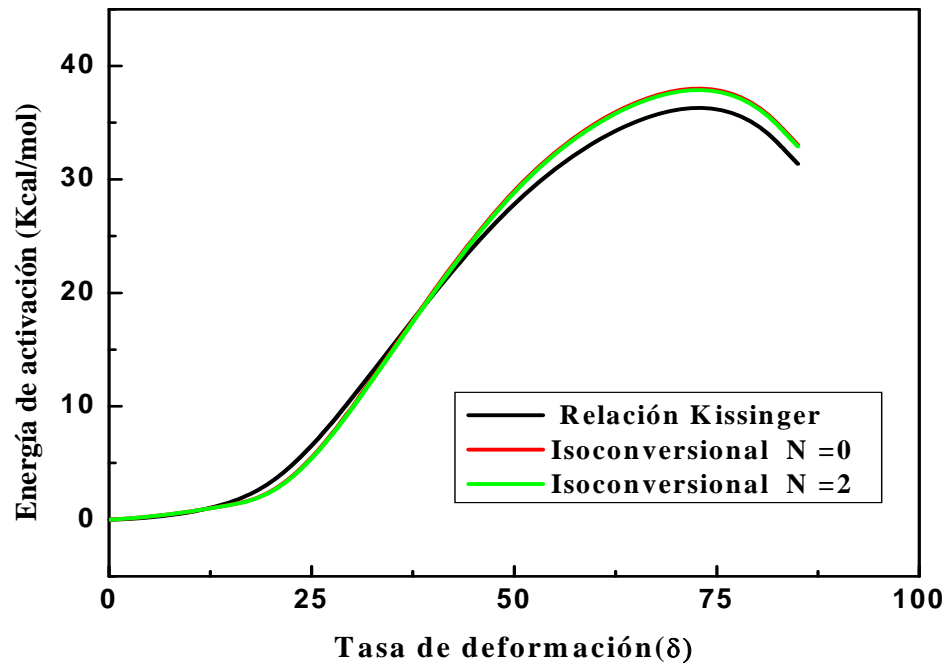


Figura 18. Energía de activación asociada al proceso de restauración-recristalización en función de la tasa de deformación.

3.1.4 Microscopía Óptica (MO)

A través de la microscopía óptica examinamos directamente la condición microestructural de la aleación bajo estudio. Intentamos reproducir el camino térmico seguido por nuestras muestras en los ensayos no-isotérmicos de resistividad y DSC.

3.1.4.1 Estado microestructural inicial

Corresponde al estado que muestra la aleación en su condición inicial antes de comenzar el proceso de calentamiento no-isotermo. En las Figuras 19 a 24 se

muestran las respectivas fotomicrografías correspondientes a las microestructuras de partida. El estado de colada se muestra en las Figuras 19 y 20, allí se exhibe el aspecto granular característico de este estado, donde se presume una elevada densidad de dislocaciones y la presencia de partículas contentivas de Mn distribuidas a lo largo de las juntas de grano.

Estado de colada

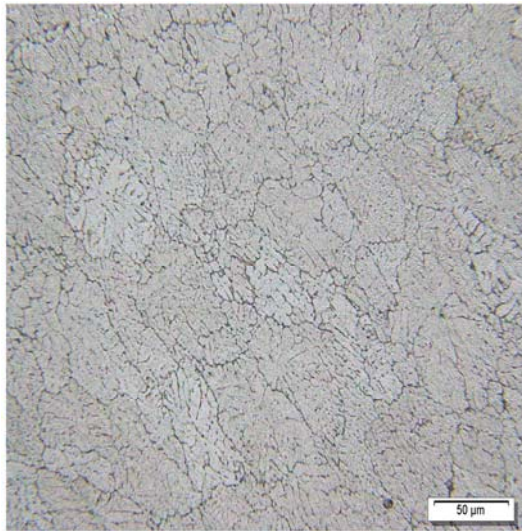


Figura 19. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada a la temperatura ambiente atacada con HF (1,5%).

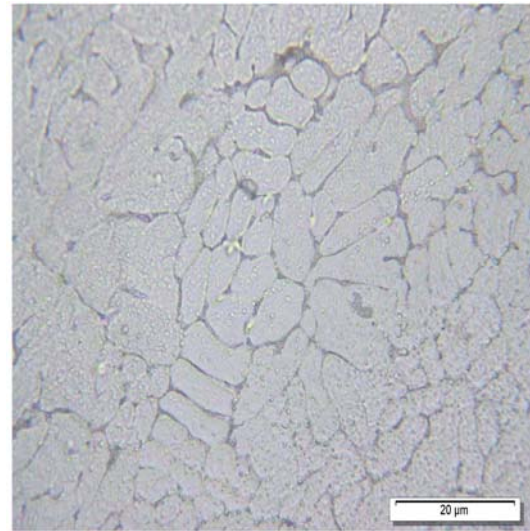


Figura 20. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada a la temperatura ambiente atacada con HF (1,5%).

En la Figura 21 se muestra la fotomicrografía de la muestra homogeneizada. La eliminación de granos dendríticos mediante este tratamiento permite claramente identificar, mediante otras técnicas de observación, una gran cantidad de partículas distribuidas en la matriz de aluminio de distintas morfologías. Las partículas claras las asociamos con la fase α con poco Mn, mientras que las oscuras de forma esférica son precipitados ricos en Mn. En la figura 22 se presenta la micrografía de la muestra deformada 25%. Note el alargamiento de las juntas de granos en la dirección del laminado y la presencia de las partículas mencionadas en el caso homogeneizado. En las figuras 23 y 24 se presenta la micrografía de la muestra deformada a 50 % y a

75% en donde se observa claramente las observaciones hechas en muestra deformada 25%, pero más pronunciado. En conclusión la microestructura de muestras laminadas deforman las juntas de granos del estado homogeneizado y adquieren morfología alargada, con posibles dislocaciones en su interior incrementándose a medida que la deformación aplicada es mayor.

Homogeneizada

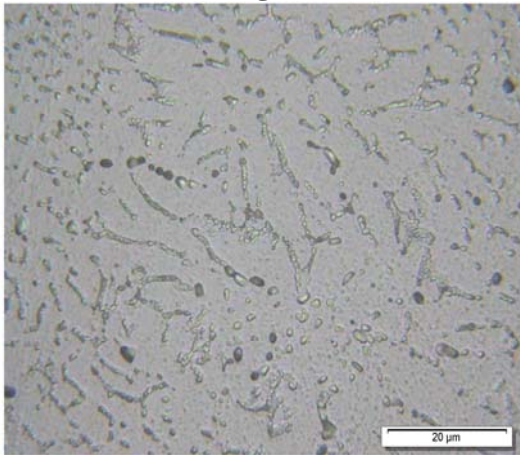


Figura 21. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).

Deformada 25%

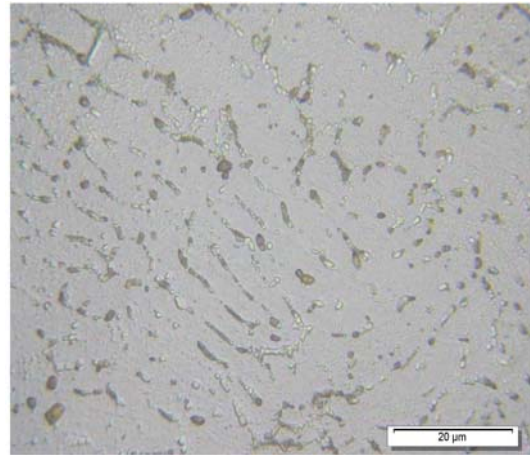


Figura 22. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).

Deformada 50%

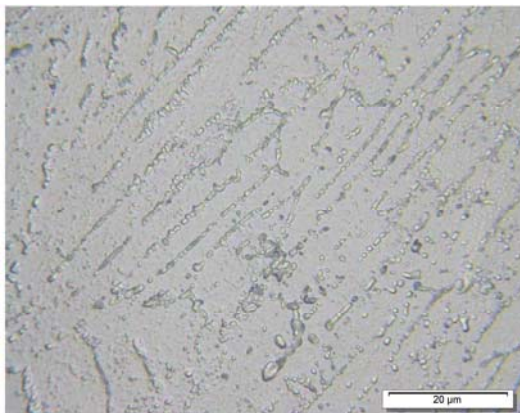


Figura 23. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).

Deformada 75%

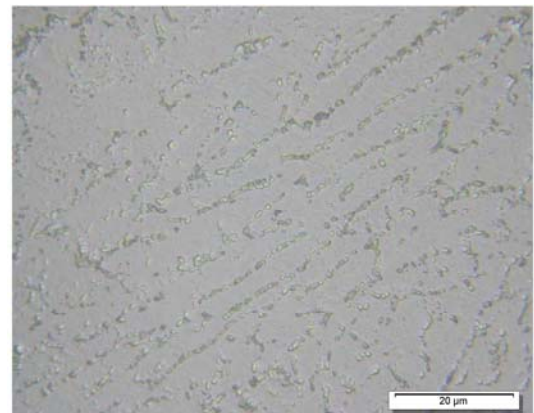


Figura 24. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 75% deformado a la temperatura ambiente atacado con HF (1,5%).

3.1.4.2 Estado microestructural a 100 °C

Corresponde a muestras que partiendo de la condición inicial previa, son sometidas a un calentamiento a una razón de 10 °C/min hasta 100 °C y templadas a temperatura ambiente. En las figuras 25 y 26 se presentan las micrografías para muestras de colada envejecidas a 100°C, con diferentes magnificaciones. Pareciera que este tratamiento disminuye ligeramente la concentración de dislocaciones, manifestándose las partículas y precipitados ya mencionados, con una mejor delimitación de los límites de granos.

Estado de colada

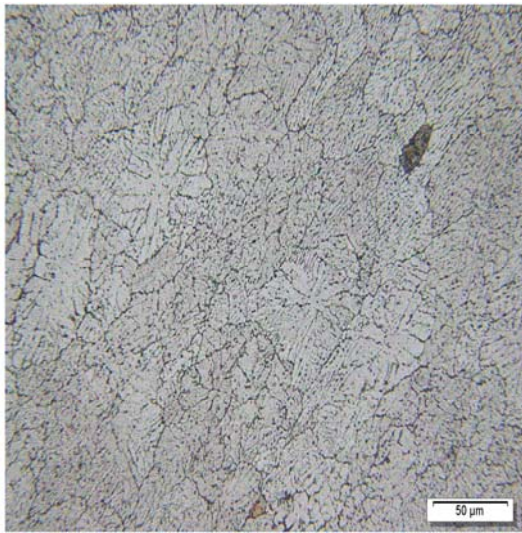


Figura 25. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).

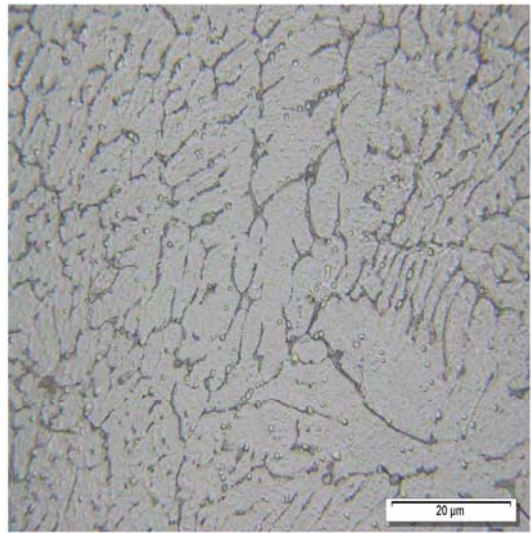


Figura 26. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).

En las Figuras 27 y 28 se presentan las micrografías de las muestras homogeneizada y deformada a 25% luego del calentamiento a 10°C/min. Note la presencia predominantemente de precipitados β alargados de diferentes morfologías y

tamaños. En la figura 28 pareciera que la deformación acelera la precipitación de las partículas mencionadas, la cual aparece en mayor cantidad que en la figura precedente.

Homogeneizada

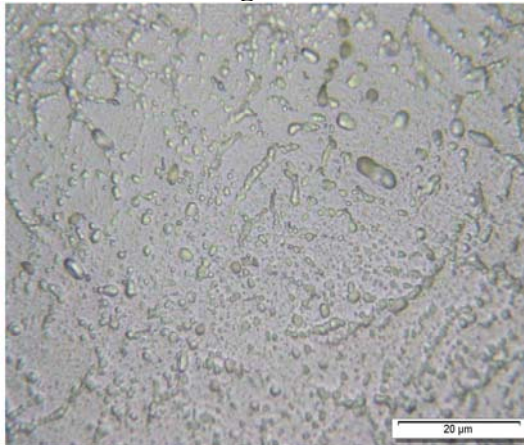


Figura 27. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 25%

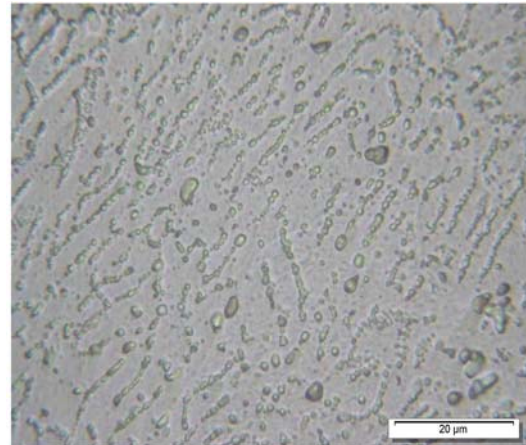


Figura 28. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 50%

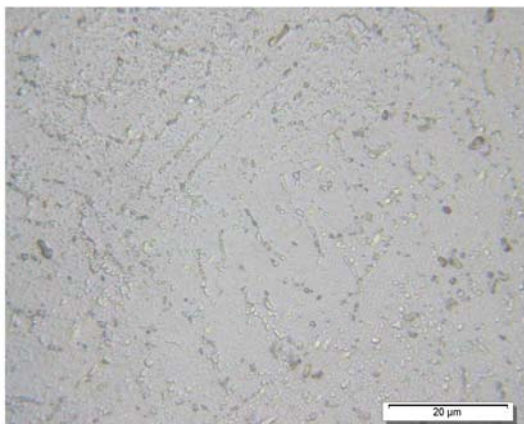


Figura 29. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 75%

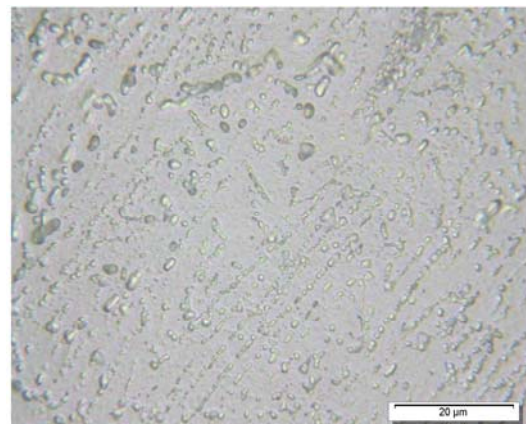


Figura 30. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 75% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 100°C atacado con HF (1,5%).

En las Figuras 29 y 30 se muestran las micrografías a 50 y 75% deformada. Ellas siguen el mismo comportamiento antes señalado, sin embargo note que la cantidad de fase α parece reducirse respecto a la deformación previa, aumentando nuevamente en la muestra más deformadas. Quizás este hecho explica la disposición de picos de DSC a temperaturas por debajo de 150 °C, donde los picos aparecen a temperaturas más bajas para bajas deformaciones y a temperaturas más elevadas para altas deformaciones.

3.1.4.3 Estado microestructural a 200 °C

En este caso las muestras son llevadas hasta 200 °C a una razón de 10 °C/min, luego templadas a temperatura ambiente. Las micrografías mostradas en las Figuras de 31 a 36 reportan dicho comportamiento.

Las micrografías del estado de colada son mostradas en las Figuras 31 y 32 con diferentes magnificaciones. Su aspecto es similar a las correspondientes calentadas hasta 100 °C. Pareciera que la cantidad de partículas de fase α es menor. Para las muestras homogeneizadas (Figura 33) se observa claramente la eliminación de dislocaciones y la presencia de precipitados ricos que contienen Mn. En la Figura 34 se muestra la micrografía de las muestras deformada 25%. Se observa el alargamiento de las partículas en la dirección de laminado y la reducción de partículas oscuras. Mientras que la micrografía mostrada en la Figura 35 muestra vestigios claro del proceso de recristalización para muestras deformadas 50% en una región de ella, mientras que en la matriz no recristalizada se observa la presencia de precipitados α . Note también la presencia de partículas de menor talla en la misma zona recristalizada. Esta micrografía sustenta nuestra idea básica de interacción entre la recristalización y la precipitación.

Estado de colada

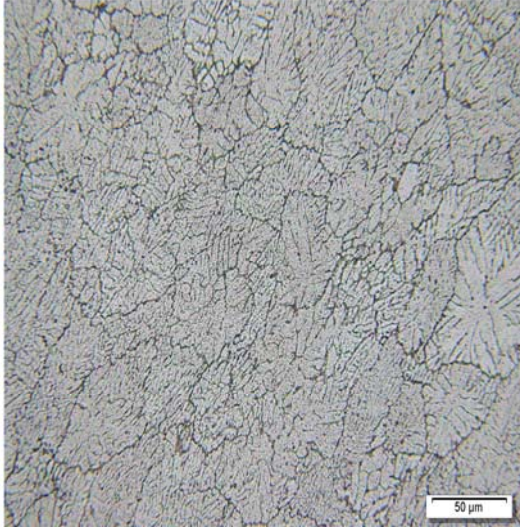


Figura 31. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).

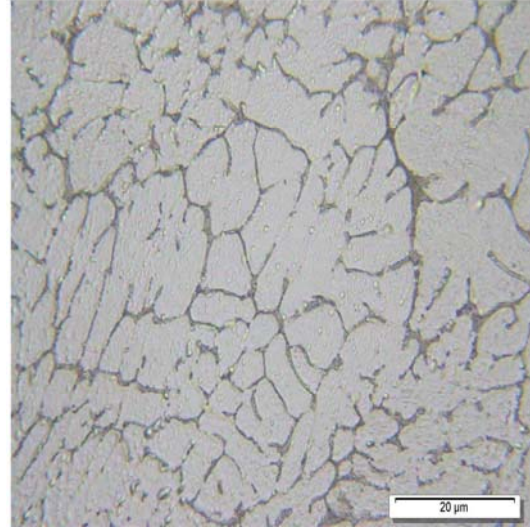


Figura 32. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).

Homogeneizada

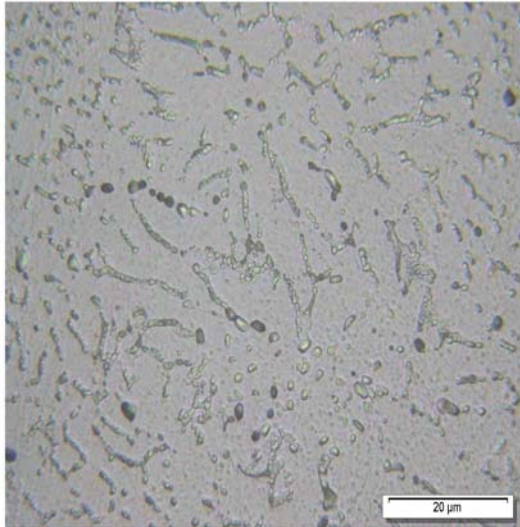


Figura 33. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 25%

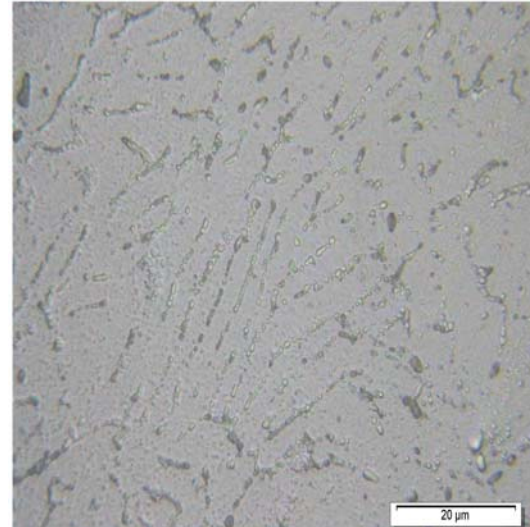


Figura 34. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 50%

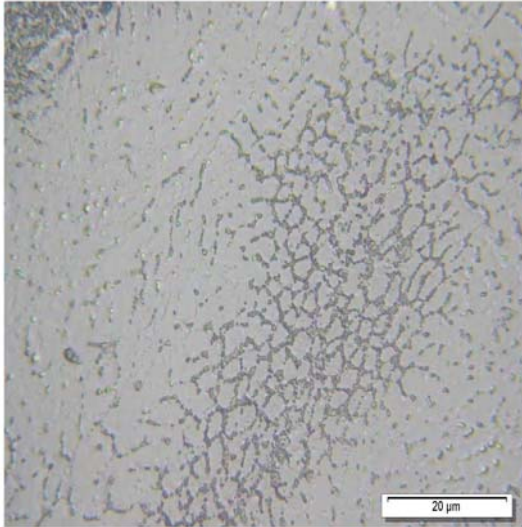


Figura 35. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 75%

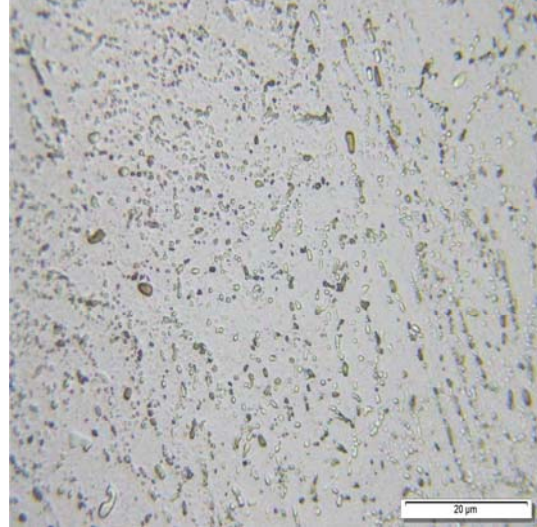


Figura 36. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 75% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 200°C atacado con HF (1,5%).

En la figura 36 se muestran las características para muestra deformada 75%, en la cual observamos una extensa precipitación de partículas α coexistiendo con otras partículas de diferentes formas y tamaños.

3.1.4.4 Estado microestructural a 300 °C

Las muestras en este caso se calientan hasta 300°C, luego son templadas a temperatura ambiente. En las Figuras 37 a 42 se presentan las respectivas micrografías. Las muestras de colada presentan una manifiesta densidad de dislocaciones menor que en los casos previos (Figura 37), mientras que cierta recrystalización es revelada en la Figura 38. La muestra homogeneizada (Figura 39) muestra una gran cantidad de partículas α de mayor tamaño que en los casos previos y algunos precipitados que contienen Mn. La deformación a 25% (Figura 40) parece reducir el número de precipitados α manteniendo casi invariable los otros.

Estado de colada

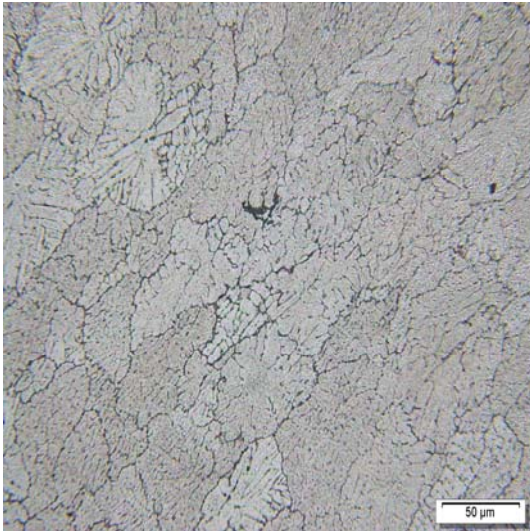


Figura 37. Fotomicrografía a 200X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).

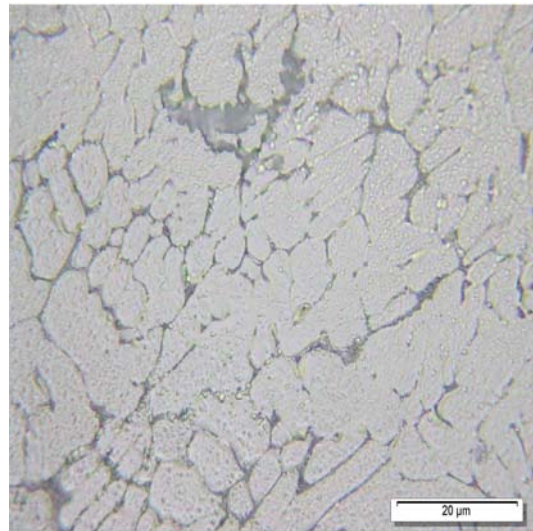


Figura 38. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado de colada calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).

Homogeneizada

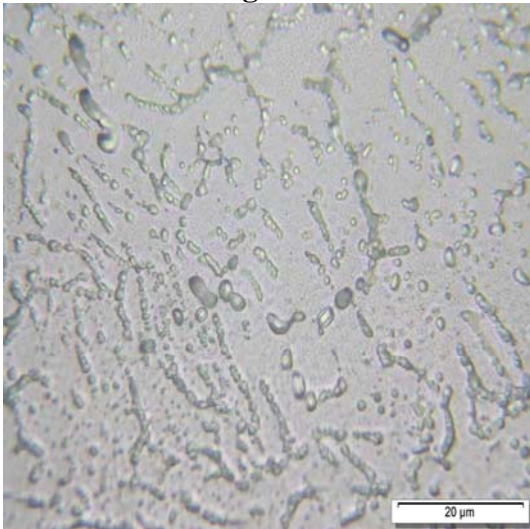


Figura 39. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado homogeneizado calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 25%

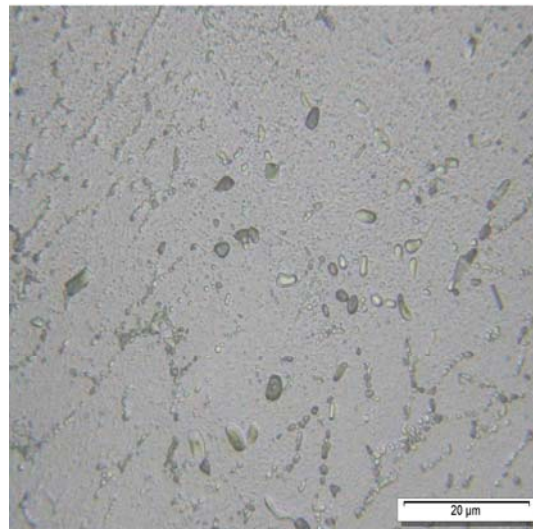


Figura 40. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 25% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).

Para las muestras deformadas 50% (Figura 41) aparece un número importante de precipitados de pequeña talla alineados en la dirección de laminación, mientras que las muestras deformadas 75% (Figura 42) reflejan una gran cantidad de precipitados definidos de forma más clara que en la anterior micrografía.

Deformada 50%

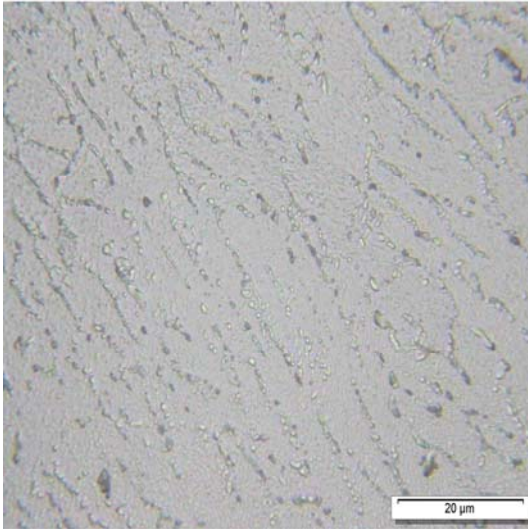


Figura 41. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado, calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%).

Deformada 75%

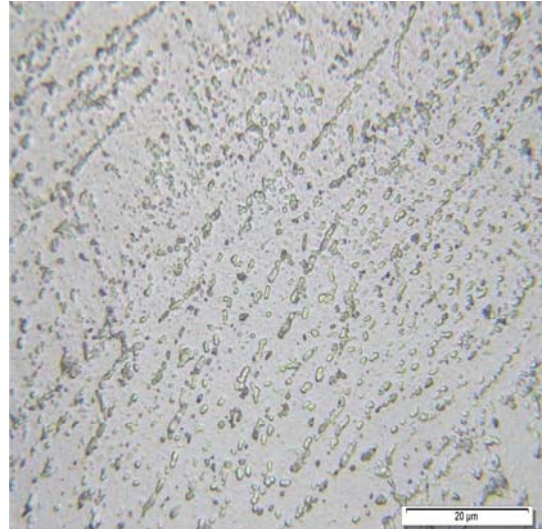


Figura 42. Fotomicrografía a 800X de la aleación Al3003 en su estado 50% deformado calentada a una razón de 10°C/min hasta 300°C atacado con HF (1,5%)

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó el estudio del efecto de la deformación sobre el proceso de transformación de fase en la aleación 3003 (Al-Mn) mediante resistividad eléctrica, calorimetría diferencial de barrido y microscopía óptica llegando a las siguientes conclusiones:

El efecto de la deformación en frío introduce variaciones importantes en los valores de resistividad eléctrica; reflejándose un incremento en la rapidez de transformación en la medida que el grado de deformación aumenta, manifestándose dicho comportamiento en la precipitación de la fase de equilibrio en mayor abundancia y a menor temperatura en la vecindad de los 550°C. Las curvas de resistividad manifiestan el efecto de la deformación no solo facilitando la precipitación de fases sino de manera explícita introduciendo variaciones de la curva ρ vs T no observadas en muestras homogeneizadas.

El análisis térmico corrobora los resultados obtenidos por resistividad, poniendo de manifiesto que, cuanto mayor es el porcentaje de deformación en frío aplicado más se acentúan los picos correspondientes a los procesos donde interactúan la recristalización y la precipitación incrementándose su energía por deformación. De igual forma, a mayor razón de calentamiento las transformaciones tanto exo como endotérmicas reciben un impulso térmico extra capaz de descomponer lo que en principio aparece como un proceso único y que descubre su carácter multi-proceso.

La transformación para una microestructura definida ocurre mediante mecanismos de difusión puesta de manifiesto en el desplazamiento de los picos característicos cuando son cambiadas las razones de calentamiento.

La energía de activación promedio obtenida para los procesos donde interactúan la recristalización y la precipitación de la fase metaestable en las distintas

microestructuras oscila entre 17 y 61 Kcal/mol tanto por la relación de Kissinger como por el método de isoconversión. Si consideramos que en la muestra homogeneizada o de laminado nulo solo precipita la fase metaestable en el rango de temperatura referido podemos inferir que el efecto extra corresponde a la participación del proceso de restauración-recristalización, lo cual es reforzado por el hecho de obtener valores de energía mayores cuando la deformación es mayor.

Se corroboró la modificación del aspecto granular del estado de colada con la temperatura de homogenización. También se pudo observar la heterogeneidad, alargamiento en la dirección de laminación y posibles fracturas del tamaño de grano de la aleación previamente deformada, estos alargamiento son más pronunciados a medida que la deformación es mayor. En particular se pudo observar como coexisten los procesos de precipitación y recristalización en muestras deformadas 50% y calentadas a 10 °C/min hasta 200°C. Este resultado soporta la premisa inicial, reflejada en la conclusión anterior, de que existe una interacción directa entre los mecanismos de precipitación y el de restauración-recristalización.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Sun, N.; Patterson, B.; Suni, J.; Simielli, E.; Weiland, H.; y Allard, L. 2005. Microstructural evolution in twin roll cast AA3105 during homogeneization. *Materials Science and Engineering*, 23: 48-54.
- 2 Nes, E.; Blindern, S.; y Slevoden, S. 1979. Casting and annealing structures in strip cast aluminium alloys. *Communication from central institute for industrial research*, 55: 313-323.
- 3 Mandolfo, L. 1976. Aluminium alloys, structures and properties. *Burker worths. USA, I*: 173-174.
- 4 Howe, J. 1986. Metallographic and diferencial scanning calorimetry analyses of precipitation and recrystallization in an Al-Mn alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 17A: 593-605.
- 5 Luiggi, N. 1997. Thermoelectric power study of non-isothermal precipitation in 3003 alloys. *Zeitschrift Fur Metallkunde*, 88: 274-277.
- 6 Luiggi, N. 1997. Isothermal precipitation of comercial 3003 Al alloys studied by thermoelectric power. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B: 125-133.
- 7 Avner, S. 1988. *Introducción a la Metalurgia Física*. Editorial McGraw-Hill, S.A. México.
- 8 Goel, E.; Furrer, P. y Warlimont, H. 1974. Precipitation characteristics of aluminium-manganese (coper, iron) alloys. *Aluminium*, 50: 511-516.
- 9 Goel, D.B; Furrer, P. y Warlimont, H. 1974. Recrystallisation and precipitation in aluminium-manganese alloys. *Aluminium*, 50: 641-646.
- 10 Morris, J. y Chen, L. 1984. The precipitation behavior of strip cast 3004 aluminium alloy. *Scripta Metallurgica*, 18: 1365-1370.
- 11 Valera, M. 2002. Efecto del Mg en una aleación Al-Mn deducido de resistividad eléctrica, poder termoeléctrico y microscopia electrónica de transmisión. Trabajo de Postgrado. Departamento de Física, Universidad de Oriente, Cumaná.

- 12 Acosta, J. 2002. Caracterización isocrona de una aleación de Al3003 por diferentes técnicas. Trabajo de Pregrado. Departamento de Física, Universidad de Oriente, Cumaná.
- 13 Cahn, R.W. 1949. A new theory of recrystallization nuclei. *Journal of Applied Physics*. 20(6):633-634.
- 14 Sandström, R.; Lehtinen, B.; Hedman, E.; Groza, I.; y Karlsson, S. 1978 Subgrain growth in Al 1% Mn during annealing. *Journal of materials science*, 13(6): 1119-1242.
- 15 Nes, E. 1995. Recovery revisited. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(6):2189-2207.
- 16 Bay, B. y Hansen, N. 1984. Recrystallization in commercially pure aluminium. *Metallurgical Transactions A*, 15A: 287-297.
- 17 Christian, J. W. 1975. *Transformations in Metals and Alloys*. Editorial Pergamon Press LTD. Oxford.
- 18 Luiggi, N. 2004. Non-Isothermal and isothermal kinetics in commercial 3003 alloys studied by electrical resistivity. *CIENCIA*, 12(1): 32-44.
- 19 Moricz, I.; Zsabo, I. A.; Hordóz, M.; Beke, D. L. y Kedves, F. J. 1990. The effect of Fe and Si on the precipitation behaviour of Mn in Aluminium. *Engineering Materials*, 44-45: 265-270.
- 20 García-Cordovilla, C. y Louis, E. 1986. A differential scanning calorimetry study of recrystallization and its interaction with precipitation in Al-Fe-Si comercial alloys (AA1145 an AA8011). *Journal of Materials Science*, 21: 971-979.
- 21 Nagahama, K. y Miki, I. 1974. Precipitation during recrystallization in Al-Mn and Al-Cr alloys. *Trans. JIM*, 15: 185-192.
- 22 Diallo, C. ; Mondino, M. ; y Benoit, W. 1981. Precipitation and recrystallization in Al-Mn alloys. *Journal de Physique*, 42,S10, C5 : 957-961.
- 23 Kiss, S.; Kedves, F.J.; y Harangozo, I. Z. 1981. Grain boundary and precipitation effects in different Al-Mn alloys. *Journal de Physique*, 42, S10, C5: 963-968.

- 24 Doherty, R.D. y Marin, J.W. 1962. The effect of a dispersed second phase on the recrystallization of aluminium-copper alloys. *Journal of the Institute of Metals*, 3: 332-338.
- 25 Burke, J. 1968. *La cinética des changements de phase dans les Métaux*. Masson et Cie Éditeurs. Francia.
- 26 Luiggi, N. y Emily, C. 1987. Effect of spinodal decomposition on a resistivity anomaly in a binary alloy. *Physical review B*, 36(18): 9528-9534.
- 27 Lajtin, Y. 1986. *Metalografía y tratamiento térmico de los metales*. Editorial Mir. Moscú.
- 28 Hansen, P. 1958. *Constitución of binary alloys*. Editorial McGraw-Hill, S.A. Chicago.
- 29 Verhoven, J. 1987. *Fundamentos de Metalurgia Física*. Editorial LIMUSA, S.A. México.
- 30 Rios, P.; Siciliano, Jr.F.; Zschommler, H. R.; Plaut, R. L.; Padilla, A. F. 2005. Nucleation and growth during recrystallization. *Materials Research*, 8(3): 225-238.
- 31 Kittel, C. 1975. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Editorial REVERTÉ, S.A. España.
- 32 Luiggi, N. y Betancourt, A. 1994. Multiphase Precipitation of carbides in Fe-C systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25B: 917.
- 33 Luiggi, N. y Betancourt, A. 1997. Kinetics of simultaneous two phase precipitation in the Fe-C system. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B: 161.
- 34 Luiggi, N. 2003. Comments on the analysis of experimental data in non-isothermal kinetics. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34A: 2679-2682.
- 35 Osawa, T. 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 38: 1881-1886.
- 36 Kissinger, H. 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 57: 217-222.

- 37 Satava, V. 1971. Mechanism and kinetic from non-isothermal TG traces. *Thermochimica Acta*, 2: 423-428.
- 38 Kovác-Csetényi, E.; Griger, A.; Turmezey, T. y Suchanek, V. 1990. Change of structure and some mechanical properties during processing of AlMn(Fe,Si) alloys. *Eng. Materials*, 44-45: 271-284.
- 39 Luiggi, N. 2005. Isochronal study of Al-Mg, Al-Mn and Al-Mn-Mg alloys using electrical resistivity and thermoelectric power. *Materials Research*, 8(1): 31-37.
- 40 Valera, M.; Luiggi, N. y Prin, J. 2006. Estudio del efecto del Mg sobre la cinética isotérmica y no isotérmica de una aleación AA3003 por diferentes técnicas de medidas. *Rev. Mex. Fis*, S 52(3): 170-173.
- 41 Luiggi, N. 1997. Análisis of thermoelectric power measurements in the study of precipitation kinetics in 3003 Al alloy. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 28B: 149-159.

Hoja de Metadatos

Título	Efecto de la Deformación sobre el Proceso de Transformación de Fase en la Aleación Comercial 3003 (Al-Mn).
---------------	---

Autor

Apellidos y Nombres		
MARCANO GONZÁLEZ, FRANCISCO JOSÉ	CVLAC	15.113.857
	e-mail	Fmfranciscom12@gmail.com

Palabras o frases claves:

Transformaciones de fases
Recristalización
Deformación Plástica
Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)
Microscopía óptica
Resistividad eléctrica

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
FÍSICA	FÍSICA DE METALES

Resumen (abstract):

Se estudió, por Resistividad Eléctrica (ρ), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopía Óptica (MO), la cinética de transformación no isotérmica de una aleación 1,1% peso Mn (Al3003), deformada bajo condiciones de trabajo en frío. El material suministrado por Aluminios del Caroní S.A. (ALCASA), en estado de colada, se le aplicó un tratamiento de homogeneización a 600°C durante 5 horas seguido de un temple en agua a 3°C, luego fue sometido a un proceso de laminado que varió desde el grado de deformación nula o estado homogeneizado, hasta un 85% de reducción de espesor. Las muestras fueron posteriormente calentadas a una razón de calentamiento Φ fija de 5, 10, 20 y 40°C/min para DSC y 10°C/min en el caso de resistividad y microscopía óptica, variando en todos los casos la temperatura entre 25 y 600°C. Las medidas de resistividad eléctrica reflejan un incremento en la tasa de transformación en la medida que el grado de deformación se incrementa, manifestándose dicho comportamiento en la precipitación de la fase de equilibrio en la vecindad de los 550°C, la cual será más abundante y aparecerá a menor temperatura para mayores deformaciones. Las medidas de DSC evidencian de igual forma diferentes transformaciones exotérmicas y endotérmicas las cuales se desplazan con el grado de deformación. La microscopía óptica permite visualizar el estado granular de las muestras y su evolución microestructural según el grado de laminado. Se corroboró la modificación del aspecto granular característico del estado de colada, con la temperatura de homogeneización; además, se pone en evidencia la aparición del proceso de recristalización producto de los nuevos granos libres de deformación en muestra deformada 50%. Las energías de activación asociada a la fase metaestable precipitada son calculadas, atribuyéndole la diferencia de energía entre el estado homogeneizado y laminado a la contribución de las dislocaciones.

Contribuidores:

Apellidos y Nombres			
	ROL		A S X
	CVLA C	4.029.742	
	e-mail	nluiggi51@gmail.com	
	ROL		JU X
	CVLA C	19.738.638	
	e-mail	bhidalgo@sucre.udo.edu.ve	
	ROL		JU X
	CVLA C	5.696.958	
e-mail	Betamirna@gmail.com		

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2009	03	26

Lenguaje: Español

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS_FJMC	.DOC

Alcance:

Espacial : _____ (Opcional)

Temporal: _____ (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo: MAGÍSTER SCIENTIARUM EN FÍSICA

Nivel Asociado con el Trabajo: LICENCIADO

Área de Estudio: FÍSICA EN LA MATERIA CONDENSADA

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

