

Índex

MEMÒRIA	3
1. INTRODUCCIÓ	3
1.1. ANTECEDENTS	3
1.2. OBJECTE	3
1.3. ESPECIFICACIONS I ABAST	4
2. CONCEPTES PRELIMINARS	5
2.1. DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS DE RECRISTAL·LITZACIÓ I DE LA SEVA CINÈTICA. INTERÈS EN EL PROCESSAT DE METALLS	5
2.1.1. <i>El procés de recristal·lització</i>	5
2.1.2. <i>Cinètica de la recristal·lització</i>	10
2.1.3. <i>Model cinètic de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)</i>	13
2.2. TÈCNIQUES I PREPARACIÓ DE LES MOSTRES	17
2.2.1. <i>DSC</i>	17
2.2.2. <i>Tracció i compressió</i>	22
2.2.3. <i>Duresa</i>	24
2.2.4. <i>Microscòpia òptica</i>	25
2.3. EXTRACCIÓ DELS PARÀMETRES CINÈTICS A PARTIR DELS TERMOGRAMES	25
2.3.1. <i>Representació normalitzada</i>	26
2.3.2. <i>Correcció dels termogrames; τ_{LAG} i τ_{SIGNAL}</i>	27
2.3.3. <i>Obtenció dels paràmetres n i K d'Avrami</i>	30
2.4. ORIGEN I DESCRIPCIÓ DEL MATERIAL UTILITZAT	31
3. PROCÉS EXPERIMENTAL	32
3.1. RESULTATS PRELIMINARS	32
3.1.1. <i>Deformació a tracció del fil de coure</i>	32
3.1.2. <i>Deformació a tracció del fil de coure recuit</i>	40
3.1.3. <i>Conclusions preliminars</i>	45
3.2. ANÀLISI CALORIMÈTRICA DE LA RECRISTAL·LITZACIÓ DE PROVETES A COMPRESSIÓ ..	46
3.2.1. <i>Senyal a compressió vs. senyal a tracció</i>	46

Estudi per calorimetria del recuit i la recristal·lització de coure trefilat	Memòria
3.2.2. <i>Compressió segons el grau de deformació</i>	48
3.2.3. <i>Normalització i correcció de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL}</i>	49
3.2.4. <i>Experiments a diferents velocitats d'escalfament</i>	51
3.2.5. <i>Determinació dels paràmetres cinètics d'Avrami</i>	54
3.2.6. <i>Conclusions parcials</i>	59
3.3. RECUITS DE CRISTAL·LITZACIÓ EN CONDICIONS ISOTERMES	60
3.3.1. <i>Predicció de la cristal·lització isoterma a temperatura baixa</i>	60
3.3.2. <i>Anàlisi de la recristal·lització isoterma a partir de la duresa</i>	62
3.3.3. <i>Predicció de la cristal·lització isoterma a temperatura elevada</i>	64
3.3.4. <i>Conclusions parcials</i>	65
3.4. ANÀLISI MICROSCÒPICA.....	66
4. RESUM DEL PRESSUPOST.....	70
5. CONCLUSIONS GENERALS I PERSPECTIVES DE FUTUR.....	71
6. BIBLIOGRAFIA	73
A. TERMOGRAMES.....	74
A.1. COURE COMERCIAL DEFORMAT A TRACCIÓ I RECUIT A B CONSTANT	74
A.2. COURE RECUIT DEFORMAT A TRACCIÓ I RECUIT A B CONSTANT	77
A.3. COURE COMERCIAL DEFORMAT A COMPRESSIÓ I RECUIT A B CONSTANT	79
A.4. COURE COMERCIAL DEFORMAT A COMPRESSIÓ I RECUIT A T CONSTANT.....	83
B. PRESSUPOST.....	86

Memòria

1. Introducció

1.1. Antecedents

A la indústria de trefilatge de coure, el fil elèctric es fabrica per deformació en fred d'un alambro de secció considerable (uns 5 mm de diàmetre). Per tal d'aconseguir calibres inferiors al mm són necessaris múltiples passos per sengles fileres on el gruix es redueix progressivament. La deformació plàstica en fred comporta una reducció de la ductilitat de tal manera que més enllà d'una determinada reducció de secció el fil es trencaria. Per això, és necessari un recuit tèrmic amb el qual es recupera la ductilitat inicial. El procés microscòpic principal que explica el canvi de ductilitat és la recristal·lització de l'estructura deformada. L'optimització del procés requereix controlar la temperatura i la durada del recuit. Una tècnica que permet monitoritzar la recristal·lització és la calorimetria, ja que durant el recuit es desprèn calor.

1.2. Objecte

En aquest projecte ens proposem:

- a) Caracteritzar, per calorimetria diferencial, la cinètica de la recristal·lització de fil de coure deformat a tracció amb experiments realitzats amb velocitat d'escalfament constant.
- b) Deduir, a partir dels experiments anteriors, els paràmetres cinètics que controlen la recristal·lització en condicions isoterms.
- c) Predir el temps necessari per a la recristal·lització a varies temperatures i la verificació experimental a partir d'observacions per microscòpia òptica i de la duresa del material recuit.

1.3. Especificacions i abast

Les especificacions s'han citat al subapartat anterior, ja que formen part dels objectius. El treball fa referència a les indústries de trefilat de coure, concretament al procés industrial de recuit i recristal·lització per tal de recuperar-ne la ductilitat.

2. Conceptes preliminars

2.1. Descripció dels processos de recristal·lització i de la seva cinètica. Interès en el processat de metalls

2.1.1. El procés de recristal·lització

L'evolució de l'estructura durant el recuit es pot observar a la Figura 1. Es parteix de l'estructura agra, és a dir, l'estructura deformada plàsticament, on els grans són allargats, es troben defectes puntuals, i apareixen dislocacions. En l'etapa de recuperació es recombinen els defectes puntuals i es troben subgrans. En la de recristal·lització nucleen nous grans lliures de defectes, gràcies a la disminució de la quantitat de dislocacions. La matriu treballada en fred es consumeix per donar pas, finalment, al creixement dels grans.

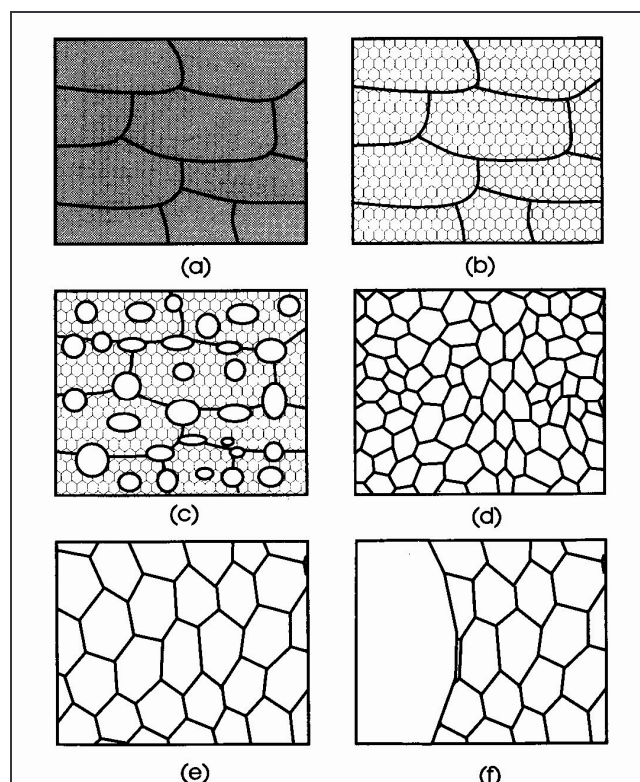


Figura 1. Diagrama dels principals processos del recuit.
a) estat deformat; b) recuperació; c) recristal·lització parcial;
d) recristal·lització total; e) creixement de gra; f) creixement
irregular de gra. [2]

Tal i com s'ha explicat en l'apartat 1.1., el procés de trefilatge del coure requereix la recuperació de la ductilitat perduda durant la deformació plàstica en fred, doncs la manca de ductilitat comporta el trencament del material. El procés necessari per tal de recuperar-la és la recristal·lització de l'estructura deformada, que té lloc durant el recuit del material.

El seguiment de l'evolució estructural durant el recuit es pot realitzar per microscòpia, per mesura de propietats mecàniques o per calorimetria.

La microscòpia òptica i l'electrònica de SEM permeten veure els grans, la fracció cristal·litzada, els twins ... L'electrònica TEM mostra les dislocacions, les falles d'apilament, els subgrans ... A la Figura 2 s'observa el procés de recuit després de la deformació, al microscopi òptic.

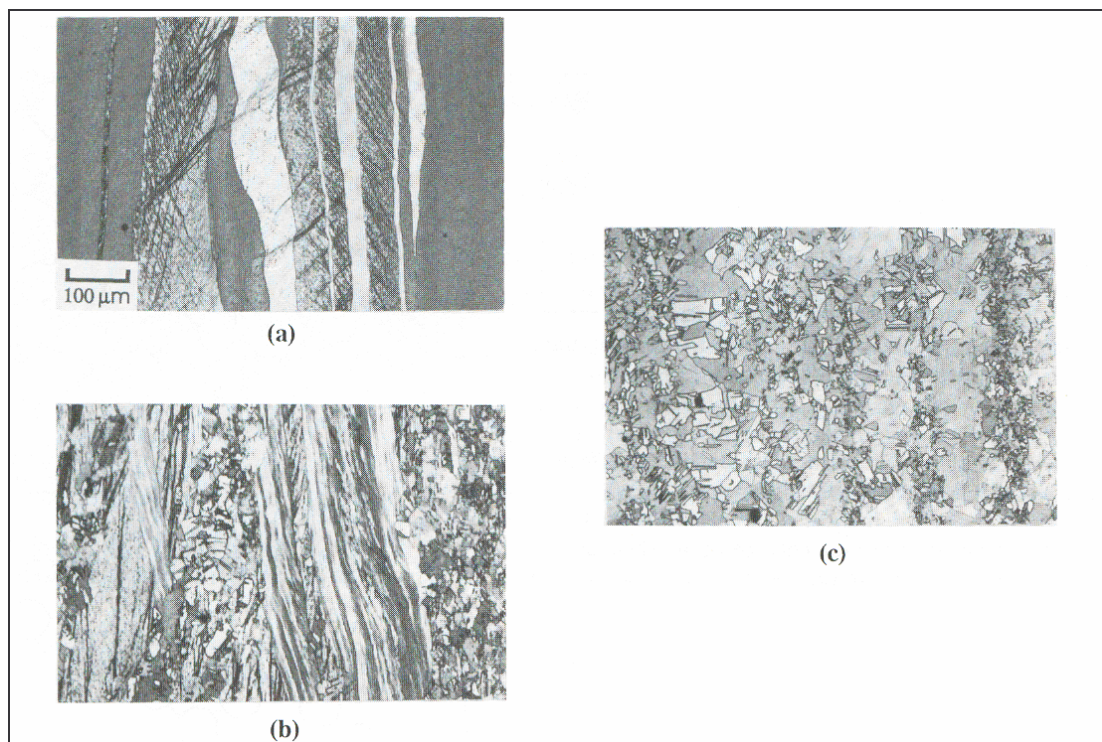


Figura 2. Deformació del 75 % en fred i recristal·lització a 250 °C. a) deformat; b) 6 min. a 250 °C; c) 24 h a 250 °C. [2]

Però la microscòpia té dos inconvenients importants. El primer, la necessitat d'aparells específics i de personal qualificat. El segon, la important demanda de temps que requereix la tècnica.

De les propietats mecàniques, la duresa, la resistència i la ductilitat varien en totes les etapes del recuit. No obstant, la més fàcilment mesurable és la duresa. La deformació comporta enduriment, i el recuit retorna la duresa inicial al metall, tal i com s'aprecia a les Figures 3 i 4.

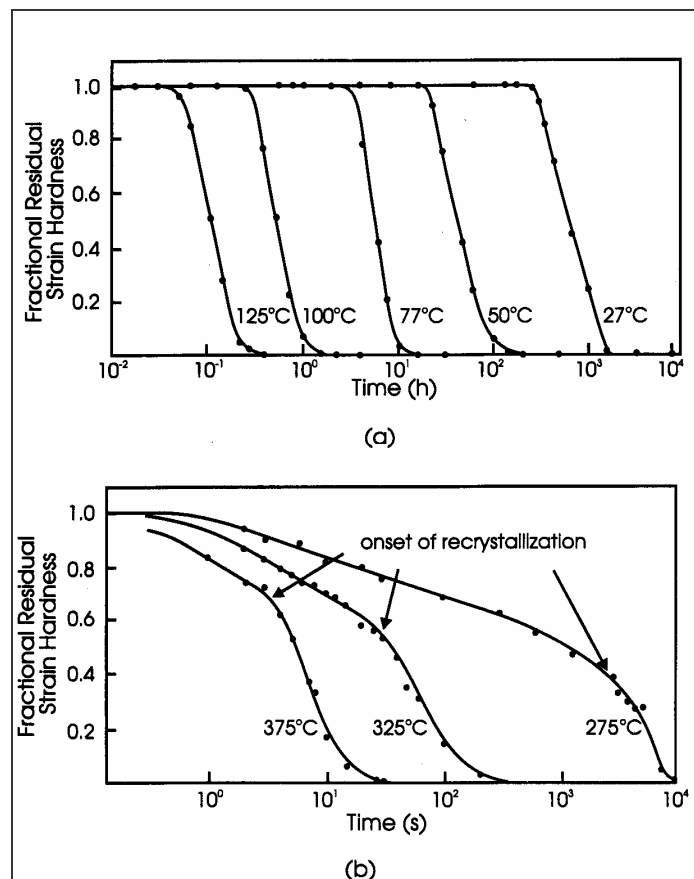


Figura 3. Variació de la tensió residual durant el recuit pel coure deformat en fred (a) i l'alumini de puresa comercial (b). [2]

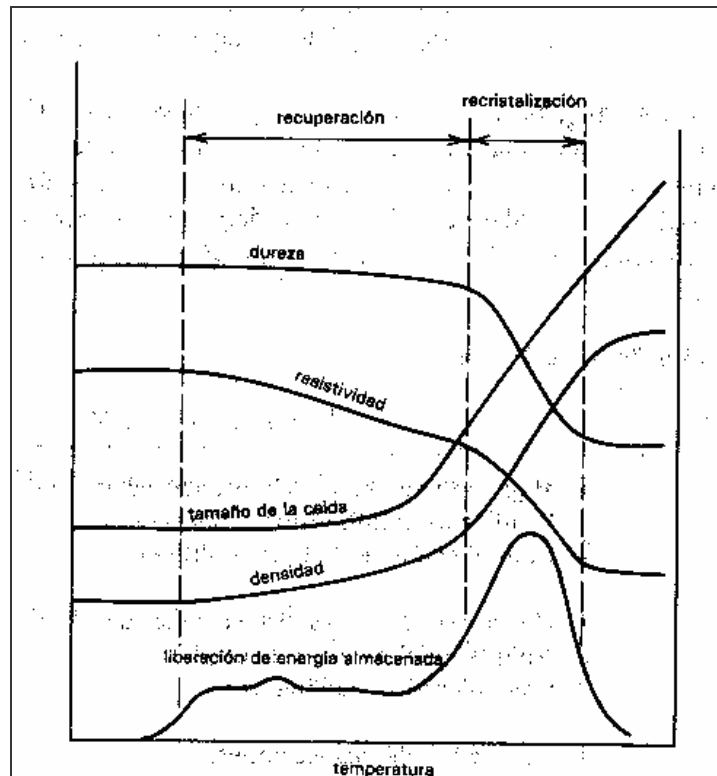


Figura 4. Variació de les propietats físiques durant la recuperació i la recrystal·lització. [6]

Aquesta forma de realitzar el seguiment dels canvis estructurals requereix, en provetes de secció petita, una escala de mesura de petjada petita, amb penetrador i càrregues baixes. A més, la microdureza no és útil per tal d'avaluar l'estat conjunt del material, només serveix per l'estat local.

Tots els processos que es donen durant el recuit són exotèrmics. Per tant, haurien de ser mesurables per calorimetria diferencial. En el cas del coure, l'estructura de les dislocacions és gairebé invariable durant la recuperació. Així que la banda exotèrmica de la recuperació no s'observa. Però sí la de recrystal·lització. A la Figura 5 es pot veure la comparació amb un altre metall, l'alumini. Pel que fa al creixement de gra, no és observable per DSC, doncs l'energia involucrada és molt baixa.

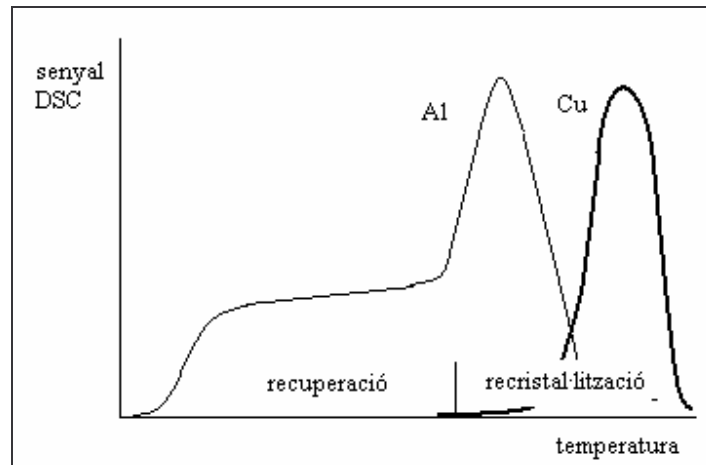


Figura 5. Processos de recuperació i recristal·lització
per l'alumini i pel coure. [4]

El treball mecànic realitzat durant la deformació plàstica és dissipat en forma de calor. Només una petita part, al voltant de l'1 %, resta com a energia interna en forma de defectes. Com ja s'ha vist, durant la recristal·lització creixen grans lliures de defectes. Per tant, en una primera aproximació, es pot calcular la fracció recristal·litzada a partir de la calor despesa.

Però resulta que l'entalpia de cristal·lització no és constant durant tot el procés de recuit, degut a la recuperació simultània amb la recristal·lització i a la deformació inhomogènia del metall.

Encara que l'efecte és poc important en el coure, la fase agra es va recuperant mentre no cristal·litza, de tal manera que disminueix l'energia interna. Així, en avançar la cristal·lització, l'entalpia despesa per unitat de volum disminueix.

Un efecte més important és el de la inhomogeneïtat. L'energia acumulada als grans deformats depèn de l'orientació cristal·logràfica respecte la direcció de cristal·lització. Els punts de major energia interna cristal·litzen abans. Així, l'entalpia de cristal·lització per unitat de volum disminueix en avançar la cristal·lització.

Per tant, per calorimetria no es pot obtenir una mesura fiable de la fracció recristal·litzada al llarg del temps.

2.1.2. Cinètica de la recristal·lització

Al llarg d'aquest estudi es poden comprovar la majoria de les lleis qualitatives generals que regeixen la cinètica de la recristal·lització. Aquestes lleis qualitatives generals són les següents:

- a) La inicialització de la recristal·lització requereix d'una deformació mínima.
- b) La velocitat de recristal·lització augmenta amb la temperatura.
- c) El gra recristal·litzat és menor quan la deformació és més gran.
- d) La temperatura de recristal·lització és més baixa quan la deformació és major.
- e) La temperatura de recristal·lització és més elevada quan el gra inicial és més gran i quan la temperatura de deformació és més elevada.

La cinètica de la recristal·lització s'explica a partir de dos paràmetres cinètics: la velocitat de nucleació ($\dot{N}$) i la velocitat de creixement ($\dot{G}$), definides segons les Equacions 1 i 2.

$$\dot{N} = \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\dot{G} = \frac{dR}{dt} \quad (\text{Eq. 2})$$

on n són els nuclis per unitat de volum i R és el radi d'aquests nuclis.

En els canvis de fase tals com la solidificació, la precipitació de solut, o la cristal·lització de materials amorfs, el procés de nucleació es troba termodinàmicament ben caracteritzat. Per a la formació d'un nucli s'ha de vèncer la barrera d'energia lliure lligada amb la tensió superficial de la interfície entre la fase nova i la vella.

Però, en el cas de la recristal·lització no es pot parlar d'una interfície ben definida entre el nucli i el material agre. La transformació d'una zona microscòpica en nucli depèn més de consideracions cinètiques que de termodinàmiques.

La determinació experimental i l'obtenció de models teòrics fiables que prediguin l'evolució de la velocitat de nucleació amb el temps és difícil. En la cinètica de la recristal·lització es pot considerar que la velocitat de nucleació disminueix amb el temps a partir d'un cert temps d'incubació. Sovint es dona el cas extrem de la “saturació de la nucleació”, on els nuclis apareixen tan ràpidament que es pot considerar la velocitat nul·la per $t > 0$. O sigui, es considera que els nuclis són preexistents al tractament tèrmic.

El procés de creixement està molt més ben estudiat. Es considera que G és igual al producte de la mobilitat de la interfície, M , i de la pressió, P , com s'observa en l'Equació 3.

$$G = M \cdot P \quad (\text{Eq. 3})$$

Així, la pressió P és igual a la variació d'energia lliure per unitat de volum deguda a la recristal·lització, tal i com s'expressa en l'Equació 4 acompanyada de la Figura 6. Per tant, es pot veure clarament que G serà major en un metall més deformat, doncs P serà superior. En una primera aproximació, G seria proporcional a l'entalpia de recristal·lització.

$$P \equiv \frac{1}{A} \cdot \frac{\delta G}{\delta x} \quad (\text{Eq. 4})$$

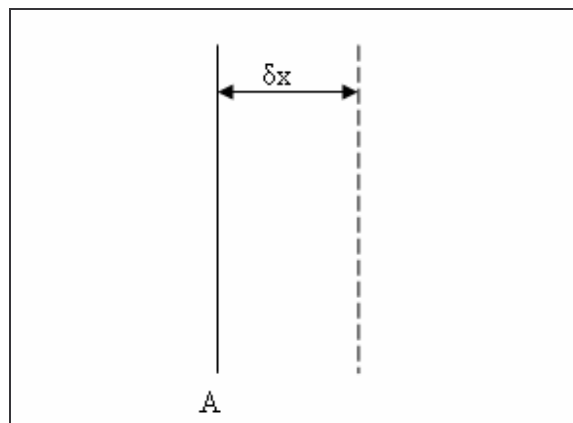


Figura 6. Representació gràfica de l'increment de gruix degut a la recristal·lització. [4]

La mobilitat conté tots els mecanismes microscòpics que fan possible que els àtoms passin d'un costat a l'altre de la interfície. Aquests són processos activats tèrmicament, on l'activació tèrmica de G prové del límit de mobilitat M , seguint l'Equació 5.

$$M \propto e^{-E_G/k \cdot T} \quad (\text{Eq. 5})$$

Així, no és d'esperar una dependència significativa entre E_G i el grau de deformació. E_G sol ser similar a l'energia d'activació de la difusió a través d'una frontera de gra.

En els metalls de "puresa comercial", la presència d'àtoms de solut pot retardar el moviment de la interfície, fet que mostra la Figura 7. Com que la solubilitat és superior prop de la frontera de gra, quan aquesta es mou, ha d'arrossegar els àtoms de solut.

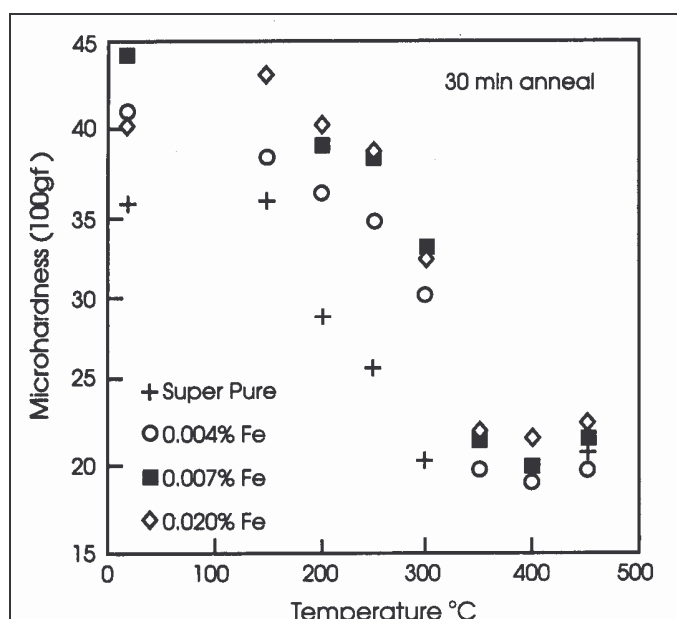


Figura 7. Efecte de les impureses de ferro en solució sòlida en el procés de recuit d'alumini després de deformat en fred. [2]

D'aquesta forma, la relació entre G i P queda modificada segons l'Equació 6, essent C_0 la concentració de solut.

$$P = \frac{G}{M} + \alpha \cdot C_0 \cdot G \quad (\text{Eq. 6})$$

Per a velocitats petites i moderades, l'efecte creix amb G , doncs es pot definir una mobilitat modificada per la concentració de solut, seguint l'Equació 7.

$$G = \frac{M}{1 + \alpha \cdot C_0 \cdot M} \cdot P \quad (\text{Eq. 7})$$

Quan la velocitat és elevada, el solut no pot seguir la interfície i es recupera la mobilitat del metall pur. A temperatures elevades, l'agitació tèrmica “evapora” els àtoms de solut propers a la interfície i també es recupera la mobilitat del metall pur.

En les condicions habituals de recristal·lització, la disminució de G deguda a les impureses és considerable.

2.1.3. Model cinètic de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK)

Les reaccions en estat sòlid acostumen a descriure's seguint l'Equació 8, coneguda com a equació d'Avrami, on “ X_r ” és la fracció transformada, “ k ” un paràmetre cinètic activat tèrmicament i “ n ” la constant d'Avrami.

$$X_r = 1 - e^{-k \cdot t^n} \quad (\text{Eq. 7})$$

Aquesta llei s'obté de la suposició de N i G constants en el temps, de tal manera que $k \propto \dot{N} \cdot G^3$ i $n=4$, és a dir, el creixement es dona en les tres dimensions de l'espai, i nucleació aleatòria. Tot i que la teoria fa esperar valors del coeficient d'Avrami de 4, l'obtenció real és de valors menors (arribant a 1 i 2) i, a més, s'acostuma a observar una desviació sistemàtica respecte de l'equació d'Avrami per a X_r proper a 1; la transformació és més lenta de l'esperat, tal i com s'observa en la Figura 8.

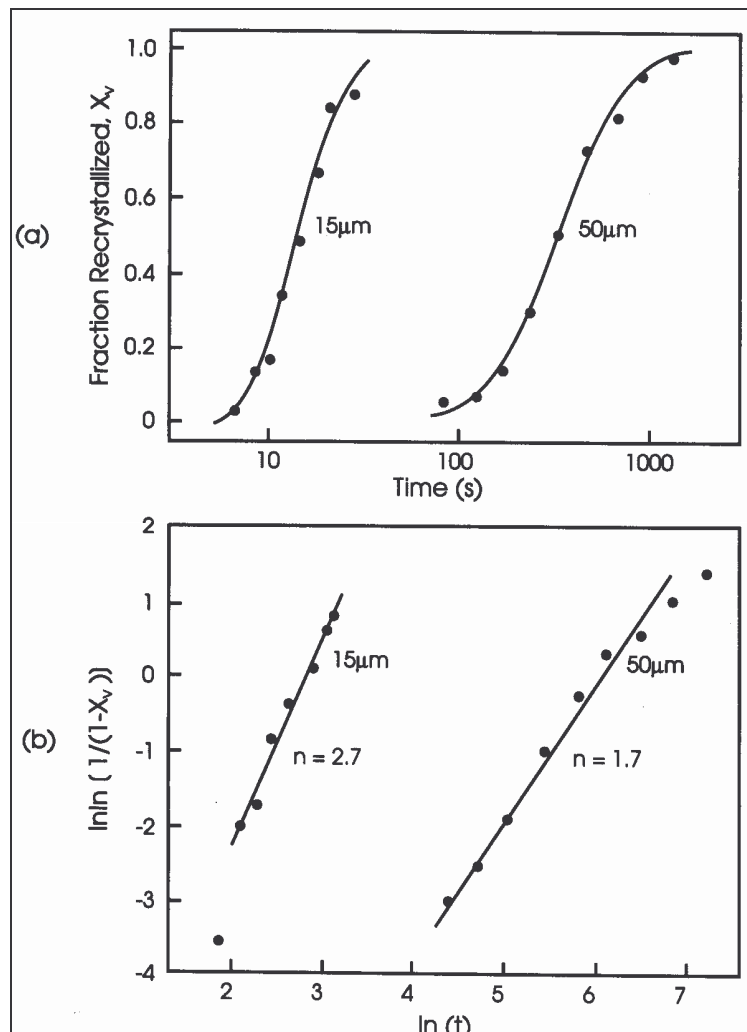


Figura 8. Cinètica de recristal·lització a 225 °C del coure amb diferents mides de gra inicial. a) fracció recristal·litzada; b) representació de JMAK. [2]

Les desviacions es poden explicar pel comportament no-ideal de N i de G.

- Nucleació no aleatòria.

Els nuclis tendeixen a aparèixer a les fronteres de gra dels grans inicials. Aquesta observació permet entendre fàcilment que la nucleació és menys aleatòria quan el gra inicial és gran i quan la deformació és petita, tal i com es pot observar a la Figura 9.

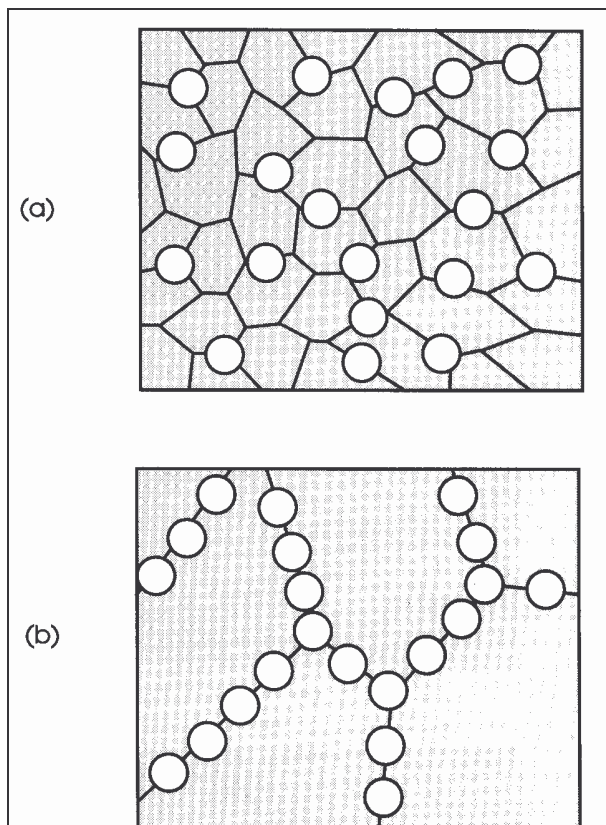


Figura 9. Representació esquemàtica de l'efecte de la mida del gra inicial en l'heterogeneïtat de la nucleació. [2]

En aquesta consideració, la teoria d'Avrami és errònia.

- N dependent del temps.

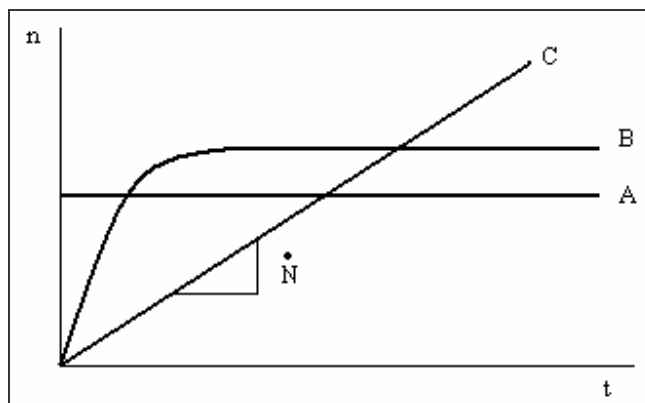


Figura 10. Casos d'evolució de la velocitat de nucleació. [4]

A la Figura 10 s'observen tres casos diferents.

- Cas A: $n = \text{constant}$, saturació de la nucleació. La cinètica ve controlada sols pel creixement, $n = 3$.
 - Cas B: $dN/dt < 0$, cas molt freqüent. $3 < n < 4$. Si $N = 0$ abans d'un creixement significatiu, s'obté $n = 3$.
 - Cas C: $N = \text{constant}$, cas ideal de nucleació i creixement. $n = 4$.
- G disminueix degut a la relaxació estructural (procés de recuperació).

Aquest efecte sol donar una dependència típica descrita a l'Equació 8.

$$\dot{G} = \frac{A}{1 + B \cdot t^r} \quad (\text{Eq. 8})$$

que, per a temps suficientment llargs, es converteix en l'Equació 9.

$$\dot{G} = \frac{t^{-r}}{B} \quad (\text{Eq. 9})$$

Aquest fenomen explica els valors del coeficient d'Avrami inferiors a 3. Si la situació és de saturació de la nucleació, l'Equació 10 és la que s'ajusta millor.

$$n = 3 - 3 \cdot r \quad (\text{Eq. 10})$$

- Inhomogeneïtats estructurals.

Pels materials que gairebé no recuperen, com és el cas del coure, l'explicació anterior no és vàlida. En aquests materials, l'explicació correcta és la més general, que diu que primer cristal·litzen les zones amb més defectes acumulats (les que tenen més energia)

i queden aquelles amb menys defectes (on $\dot{G}$ és menor) pel final.

2.2. Tècniques i preparació de les mostres

2.2.1. DSC

Les tècniques d'anàlisi tèrmica extreuen informació del material tot sotmetent-lo a canvis de temperatura i mesurant un senyal (calor absorbida o despesa) generat per una excitació (la temperatura). D'entre aquestes tècniques, en el present projecte és útil la mesura de la calor intercanviada durant els canvis estructurals (recristal·lització) que pateix el material, és a dir, el DSC (*Differential Scanning Calorimetry*).

El calorímetre mesura la calor intercanviada entre el forn i una mostra en contacte. La calor intercanviada $\dot{Q}(t)$ correspon a la generada o absorbida per la mostra sota una seqüència tèrmica programada $T_f(t)$, tal i com s'observa a la Figura 11.

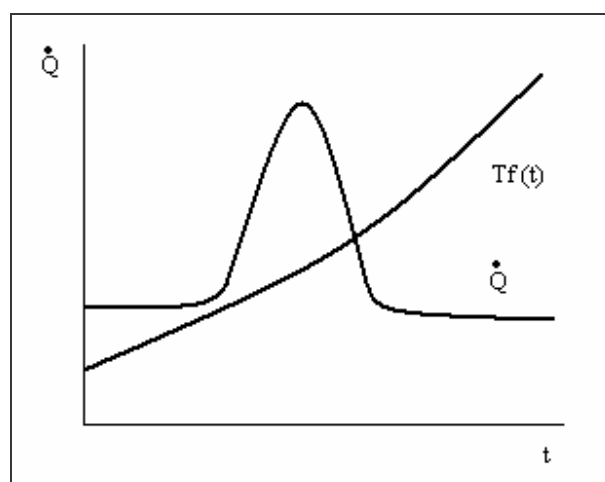


Figura 11. Definició de termograma; calor intercanviada sota una seqüència tèrmica programada. [4]

Les corbes del senyal $\dot{Q}(t)$ o $\dot{Q}(T)$ s'anomenen termogrames. Aporten informació sobre transformacions controlades per la temperatura:

- La capacitat calorífica de la mostra. Per a transformacions relacionades amb la temperatura.

- b. Els canvis de fase que tenen lloc a temperatura constant. Per a fusió d'una substància pura, solidificació i canvis de fase al·lotròpics en substàncies pures.
- c. Els canvis de fase sobre una distribució de temperatures. Per a fusió de polímers cristal·lins i líquids confinats en materials porosos.

En tots aquests casos, es requereix la programació d'una rampa d'escalfament o de refredament, on la velocitat s'anomena β i ve determinada per la variació de la temperatura amb el temps. La forma del termograma en experiments estacionaris ($\beta = \text{constant}$) no depèn de β i la posició del màxim del pic o la seva amplada no varien.

Però també aporten informació sobre reaccions activades tèrmicament. La majoria de les reaccions químiques i una part important de les transformacions de l'estat sòlid es consideren dins d'aquesta categoria. La reacció es pot produir, en principi, a qualsevol temperatura. Però els paràmetres cinètics que governen la reacció depenen de la temperatura. Dins aquesta categoria es troben, entre d'altres:

- a. Reaccions d'ordre "r". Reaccions químiques homogènies, recuit de recuperació de metalls treballats en fred, transformacions de descomposició en sòlids ... L'Equació 11 és la que segueixen aquestes reaccions.

$$\dot{X} \equiv \frac{dX}{dt} = -A \cdot X^r \quad (\text{Eq. 11})$$

on "r" és l'ordre de la reacció, "X" és la quantitat de reactiu o fracció del material que queda per transformar, i "A" és una constant cinètica depenent de l'energia d'activació.

- b. Reaccions tipus Avrami. Cristal·lització de vidres i materials amorfs en general, recristal·lització de metalls deformats en fred ... Segueixen l'Equació 7.

En calorimetria es mesura un senyal proporcional a la velocitat de reacció. Per tant, l'Equació 12 és l'adequada per a l'anàlisi dels termogrames. Aquesta resulta de la derivació i transformació algebraica del resultat.

$$\dot{X} = \frac{dX}{dt} = -A \cdot t^{n-1} \cdot X = -\frac{A}{k^{n-1/n}} \cdot \left(\ln^{n-1/n} \cdot \frac{1}{X} \right) \cdot X \quad (\text{Eq. 12})$$

on $A \equiv n \cdot k$ i $X \equiv 1 - X_r$.

Per tant, en el present projecte, és interessant la informació aportada pel DSC seguint una cinètica d'Avrami.

En el cas de les reaccions controlades per la temperatura, els processos no es completen a temperatura constant. En canvi, les reaccions activades tèrmicament es poden completar en un temps finit tot mantenint la temperatura constant ($\beta = 0$). Així, es poden analitzar els termogrames isoterms i els estacionaris.

A partir de l'anàlisi de les corbes dels termogrames isoterms s'extreuen els paràmetres cinètics característics a la temperatura definida T. En canvi, l'energia d'activació només es pot obtenir a partir de termogrames a diferents temperatures.

Dels termogrames estacionaris se n'extreu, correntment, una "energia d'activació" de la posició del pic amb una construcció del tipus Arrhenius. No obstant, el significat d'aquesta energia no és clar per la majoria de reaccions (a excepció de les d'ordre "r"). Així, l'obtenció de l'energia d'activació i dels paràmetres energètics en general és una tasca complicada.

L'anàlisi matemàtica més senzilla correspon als termogrames isoterms. Però la mesura experimental precisa d'aquests acostuma a resultar problemàtica en els calorímetres "reals".

Les entalpies de reacció s'obtenen molt fàcilment de qualsevol termograma (sigui isoterm, sigui estacionari). Sols és necessari sostreure adequadament la contribució de la capacitat calorífica al senyal. I correspon a l'àrea sota la corba, tal i com expressa l'Equació 13.

$$\Delta H = \int_{T_{ref}}^{T_M} \dot{Q} dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_{ref}}^{T_M} \dot{Q} dT \quad (\text{Eq. 13})$$

Al DSC convencional es situen la mostra i la referència sobre un disc ceràmic que es troba per damunt d'un suport metàl·lic d'elevada conductivitat (fet de plata), com s'aprecia a la Figura 12. Mostra i referència aniran dins de gresols segons el tipus i característiques del material. En el cas del fil de coure, no s'ha fet ús de gresols.

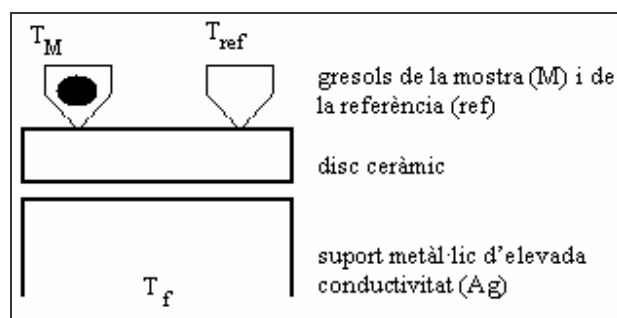


Figura 12. Esquema elemental d'un DSC convencional. [4]

Llavors, es mesura la temperatura del forn T_f i la diferència de temperatura entre la mostra i la referència, $T_M - T_{ref}$. La calor per unitat de temps que prové de la referència ve donada per l'Equació 14.

$$\dot{Q}_{ref} = \frac{T_{ref} - T_f}{R} \quad (\text{Eq. 14})$$

on "R" és la resistència tèrmica existent entre el forn i el gresol.

De la mateixa manera, la calor per unitat de temps que prové de la mostra ve donada per l'Equació 15.

$$\dot{Q}_M = \frac{T_M - T_f}{R} \quad (\text{Eq. 15})$$

La diferència entre les equacions correspon, aproximadament, a la calor generada per la mostra, com queda palès a l'Equació 16, i és el senyal que dona el DSC.

$$\dot{Q} \approx \dot{Q}_M - \dot{Q}_{ref} = \frac{T_M - T_{ref}}{R} \quad (\text{Eq. 16})$$

Les consideracions preses en parlar d'un model simple de calorímetre diferencial són:

- a. Els gresols “mostra” i “referència” són idèntics i amb igual capacitat calorífica.
- b. El sensor és perfectament simètric; R és idèntica pels dos gresols.
- c. El possible intercanvi de calor entre el gresol de la mostra i el de la referència és negligible.
- d. La capacitat calorífica del sensor és negligible.
- e. Gresols i mostra són puntiformes, de tal manera que no s'hi desenvolupen gradients tèrmics.

En aquestes condicions ideals, es caracteritza el calorímetre amb tres paràmetres:

- R: resistència tèrmica.
- C_{ref} : capacitat calorífica dels gresols.
- C_M : capacitat calorífica de la mostra.

Pel que fa a les mostres analitzades, cal tenir en compte:

- Les cares han de ser planes, per a obtenir el millor contacte possible.
- La massa ha de ser suficient per a obtenir un senyal analitzable.
- La referència ha de ser una mostra inert, és a dir, ja tractada tèrmicament.

2.2.2. Tracció i compressió

Per tal d'acumular energia en forma de dislocacions en les mostres, s'han preparat mostres deformades en fred a tracció, ajustant-se a la realitat de les indústries de trefilatge del coure. També s'han preparat mostres deformades en fred a compressió, que poden acumular més energia per unitat de massa.

Les tècniques de deformació en fred a tracció i compressió s'han dut a terme en diferents màquines d'assaig universal. Mentre que la tracció s'ha realitzat en una màquina automatitzada i informatitzada, la compressió s'ha realitzat en una de manual. La primera ha facilitat el control de la deformació, mentre que la segona ha permès més proves de materials lubricants i major disponibilitat i flexibilitat.

La tècnica a tracció consta dels següents passos:

1. Tallar amb unes tenalles la longitud necessària de fil de coure (al voltant de 15 cm).
2. Amb retolador permanent, realitzar marques cada 5 mm, per tal de poder comprovar la deformació final i la seva homogeneïtat.
3. Fixar la mostra amb les mordasses.
4. Introduir les dades a l'ordinador: longitud a deformar, precàrrega, velocitat de deformació, material, forma geomètrica ...
5. Realitzar l'assaig.
6. Obtenir la corba corresponent, on es donen els valors de força i deformació màximes.
7. Comprovar aproximadament la deformació i la seva homogeneïtat, amb un regle.

Un cop el fil ha estat deformat i comprovat, cal tallar-ne les mostres que s'empraran en els experiments. La serra de precisió amb disc abrasiu permet el tall del fil de coure. S'han seguit els passos següents:

1. Preparació de l'oli lubrificant per evitar el desgast excessiu del disc abrasiu.
2. Ajust dels pesos i de la velocitat de gir del disc.
3. Fixació de la mostra per mitjà dels diferents accessoris de la serra.
4. Eliminació de la punta del fil, posant la serra en marxa.
5. Desplaçament de la mostra la distància que es desitgi.
6. Tall de la mostra.
7. Neteja i assecat de la mostra amb paper.
8. Un cop tallades totes les mostres, neteja i assecat de tots els components de la serra.

Tot i que la precisió del tall no és gaire bona, l'important pel DSC és la massa de cada mostra. El tall amb la serra comporta l'aparició de rebaves a la mostra, que han de ser eliminades amb una llima o paper de vidre, per tal d'obtenir un bon contacte de les cares en els diferents experiments a realitzar.

La tècnica a compressió s'inicia amb el tall del fil de coure amb la serra de precisió, seguint el mateix procediment emprat en les provetes deformades a tracció. A partir de les mostres tallades, es procedeix a la deformació en fred a compressió. Es segueixen els següents passos:

1. Mesura del gruix de la mostra i marcat dels perímetres superiors i inferiors per a estudiar la forma de barril típica de la deformació a compressió.
2. Situació de la mostra entre plaques d'acer recobertes, en la zona on va la mostra, per cinta de PTFE (Teflon®), per tal d'afavorir el lliscament.
3. Col·locació del peu de rei per mesurar el desplaçament de la màquina.

4. Càlcul de la longitud final, per a obtenir la deformació desitjada, i del que ha d'indicar el peu de rei.
5. Aproximació a velocitat mitja (4 o 5). Posada a zero del peu de rei.
6. Assaig a velocitat 1 fins a valor desitjat al peu de rei.
7. Obertura de la vàlvula hidràulica.
8. Extracció de la mostra i eliminació de les restes de lubricant.
9. Mesura de la mostra deformada i comprovació de les marques.

2.2.3. Duresa

Com ja s'ha comentat, la duresa varia durant la deformació i el recuit, de manera que es pot comprovar l'estat d'una mostra a partir de la mesura de la seva duresa.

En tractar-se de mostres massa petites, s'ha usat una escala basada en la duresa Rockwell, però fora de la norma. No obstant, és útil per comparar unes mostres amb altres. La determinació de la duresa segueix el següent procediment:

1. Col·locar la punta cònica de 120° i la pesa de 31,25 kg (la més lleugera), que comporta una precàrrega de 10 kg i una càrrega de 21,25 kg.
2. Centrar la mostra a la plataforma.
3. Aproximar-la al con fins que l'agulla petita es situï al punt vermell, corresponent a la precàrrega.
4. Posar l'indicador a zero.
5. Carregar.
6. Descarregar.
7. Llegir el valor de la duresa a l'escala interior.

2.2.4. Microscòpia òptica

L'observació al microscopi òptic de les mostres dóna informació estructural: mida de gra, orientació dels grans, ... segons la deformació i/o els tractaments tèrmics soferts. Per tal de poder emprar les mostres, s'han de preparar. Primer cal encapsular-les, després desbastar-les i polir-les i, finalment, atacar-les químicament (per tal de revelar-ne l'estructura).

Per tal d'encapsular les mostres, es prepara resina epoxi mesclant reïna i catalitzador en proporció 25/10 en massa. Cal pesar-ho amb vareta per tal que no vessi i mai s'han de sobrepassar els 80 g de reïna. Un cop ben mesclat, es volca dins els motlles on s'han col·locat les mostres. Es cobreixen amb compte que no es desplacin i s'introdueix un paper al cim on s'identifica, en llapis, la mostra. Cal deixar-ho curar durant un dia.

Un cop curades i desemmotllades, les mostres s'han de desbastar (en el cas que interressi l'observació longitudinal de la mostra) i polir. El desbast es realitza amb paper de vidre de 80 i 150 grans/polzada². I el polit amb els de 240, 400, 800, 1200 i 2000 grans/polzada². En canviar els papers cal netejar la polidora, per tal d'eliminar totes les partícules que hi restin, de forma que no ratllin la mostra. Un cop polides, es passen pels panys d'alúmina de 9, 3 i 1 μm , amb les respectives solucions, per acabar de donar lluentor a la mostra. Finalment, un bany d'ultrasons elimina les partícules que quedin unides a la càpsula.

Ja es poden observar al microscopi, però per tal de poder veure'n la microestructura cal un atac químic previ consistent en una immersió de 10 a 15 segons en una solució d'amoníac, H_2O_2 al 3 % i aigua destil·lada a volums iguals.

2.3. Extracció dels paràmetres cinètics a partir dels termogrames

Tal i com s'ha comentat a l'apartat 2.2.1, a partir dels termogrames es troben els paràmetres cinètics. Però les dades obtingudes del DSC requereixen de tractaments previs a l'extracció d'aquests paràmetres. Cal normalitzar les representacions i fer les correccions de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} .

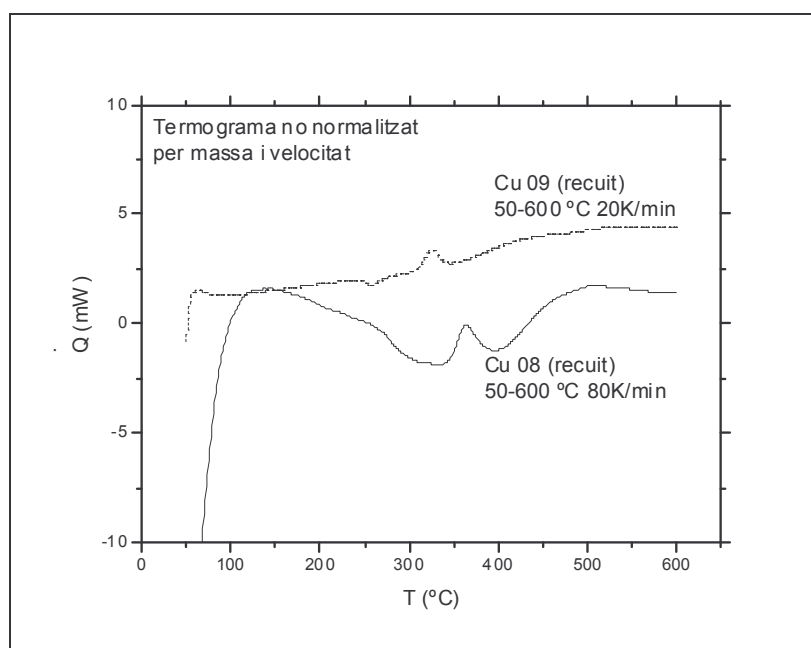
2.3.1. Representació normalitzada

Hi ha dos factors que impedeixen la comparació de termogrames: la massa m de la mostra i la velocitat d'escalfament β . Per tal de normalitzar els termogrames i fer-los comparables, les dades extretes del DSC es corregeixen segons l'Equació 17.

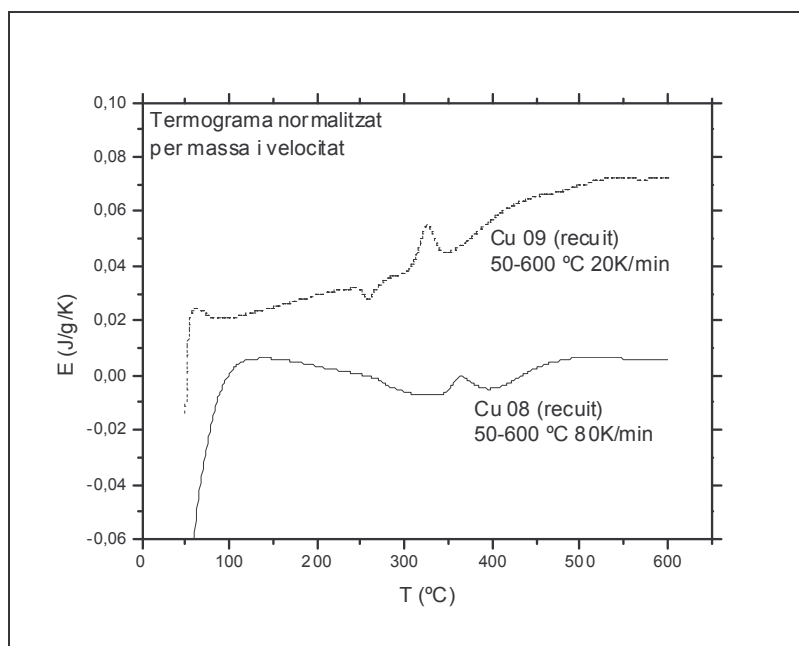
$$\dot{Q}_{normalitzada} = \frac{\dot{Q}}{m \cdot \frac{\beta}{60}} \quad (\text{Eq. 17})$$

on $\dot{Q}$ correspon a la potència indicada pel DSC, en mW, m és la massa de la mostra, en mg, i β és la velocitat d'escalfament, en K/min (d'aquí el factor de correcció d'unitats "60").

Amb aquest tractament de dades s'aconsegueix fer comparables els termogrames, independentment de la massa de les mostres i de la velocitat d'escalfament, factibilitzant el tractament per l'obtenció dels paràmetres cinètics, com es mostra als Gràfics 1 i 2.



Gràfic 1. Termogrames no normalitzats, que dificulten la comparació.



Gràfic 2. Termograma normalitzat per a possibilitar la comparació.

2.3.2. Correcció dels termogrames; τ_{LAG} i τ_{SIGNAL}

El termograma convencional (no corregit) representa el senyal del DSC en funció de la temperatura de la referència. El senyal DSC, és a dir, l'eix de les Y és mesurat directament pel calorímetre amb la diferència de temperatures $\frac{T_M - T_{ref}}{R}$. Però l'eix de les X cal calcular-lo.

Per a tot instant, la diferència de temperatura entre els gresols ha de ser tal que la potència subministrada permeti l'escalfament d'aquests. Així, per a la referència es té l'Equació 18 que, aïllada, dóna l'Equació 19, d'on es treu el concepte de τ_{LAG} .

$$\dot{Q}_{ref} = \frac{T_f - T_{ref}}{R} = c_{ref} \cdot \frac{dT}{dt} \equiv c_{ref} \cdot \beta \quad (\text{Eq. 18})$$

$$T_{ref} = T_f - c_{ref} \cdot R \cdot \beta \equiv T_f - \tau_{LAG} \cdot \beta \quad (\text{Eq. 19})$$

τ_{LAG} és el retard temporal de la temperatura de la referència respecte de la del forn quan s'escalfa a velocitat β constant. El seu valor es determina a partir de la mesura de la fusió de substàncies conegudes, escalfant a vàries velocitats β . Aquest paràmetre és propi del calorímetre, i aquest ja el corregeix. Ara bé, les mostres de fil de coure emprades són de massa considerable, amb la qual cosa cal reajustar el valor de τ_{LAG} .

La temperatura de la mostra no es correspon amb la de la referència. En escalfament a velocitat constant, i en absència de reacció química, es pot calcular la temperatura de la mostra a partir de l'Equació 21, que deriva de l'Equació 20.

$$\dot{Q}_M = \frac{T_f - T_M}{R} = (c_{ref} + c_p) \beta \quad (\text{Eq. 20})$$

$$T_M = T_f - (c_{ref} + c_p) R \cdot \beta \equiv T_f - \tau_{SIGNAL} \cdot \beta \quad (\text{Eq. 21})$$

El transitori de termalització de la mostra està governat per la constant de temps τ_{SIGNAL} . Aquesta constant canvia d'una mostra a una altra, no és un paràmetre propi del calorímetre.

S'ha de tenir en compte que el senyal del DSC correspon exactament a $\dot{Q}$ sempre que la velocitat d'escalfament sigui constant i no tinguin lloc reaccions químiques.

Com s'ha dit, la correcció de τ_{LAG} realitzada per l'aparell no és suficient en el cas de les mostres de fil de coure. Per tant, cal calcular l'error a partir de la temperatura on s'inicia el pic, T_{ONSET} , i de la temperatura de fusió d'una perla d'indi, com es constata a l'Equació 22. El procediment experimental consisteix en fondre un metall patró (una perla d'indi) col·locat sobre una mostra de coure.

$$T_{ONSET} = T_F + \tau \cdot \beta \quad (\text{Eq. 22})$$

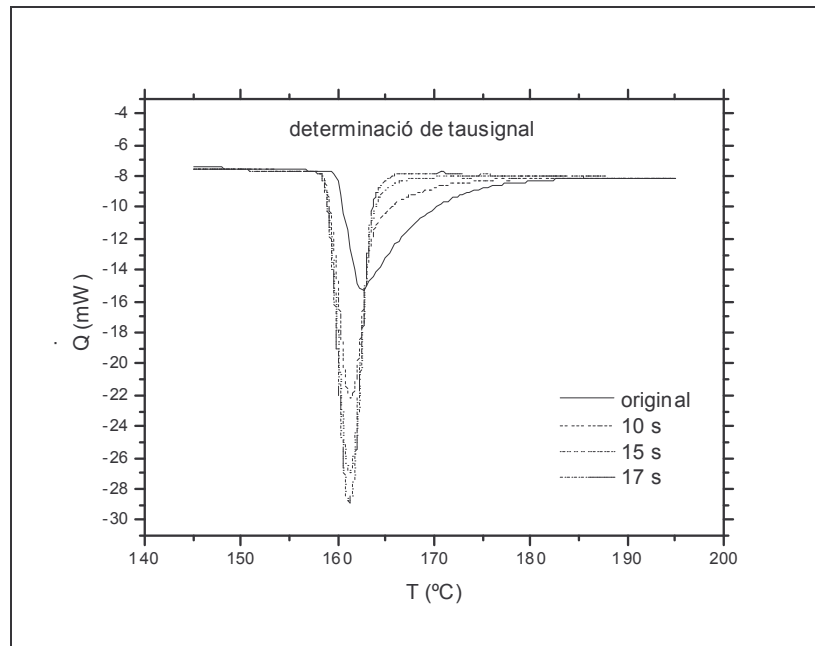
Ajustant els punts de T_{ONSET} i β a una recta, s'obté el valor de τ . Llavors, el valor real de τ_{LAG} correspon al de l'Equació 23.

$$\tau_{LAG}(Cu) = \tau_{LAG} + \tau \quad (\text{Eq. 23})$$

El valor de τ comporta un increment de temperatura, diferent per a cada β , que s'ha d'aplicar a les dades del termograma.

El procediment operatiu per a la correcció de τ_{SIGNAL} es basa en la identificació d'algun transitori, degut exclusivament a aquesta constant de temps, en el termograma. Aplicant l'Equació 24, es proven valors fins a la desaparició del transitori, tal i com es pot observar a la Gràfica 3.

$$\dot{Q} = DSC + \tau \cdot \frac{dDSC}{dt} \quad (\text{Eq. 24})$$



Gràfic 3. Procés de determinació de τ_{SIGNAL} . Consisteix en provar diferents valors fins a la desaparició del transitori.

2.3.3. Obtenció dels paràmetres n i K d'Avrami

Per tal d'obtenir els paràmetres n i K d'Avrami, és necessari aplicar, primerament, el mètode de Kissinger, que parteix de termogrames a diferents velocitats d'escalfament (ja corregits per τ_{LAG} i τ_{SIGNAL}), i fa ús de les temperatures corresponents al màxim del pic T_p , com es mostra a l'Equació 25.

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_K}{n \cdot K_B \cdot T_p} + \ln \left[\frac{n \cdot K_B \cdot k_0^{1/n}}{E_K} \right] \quad (\text{Eq. 25})$$

on E_K és l'energia d'activació, K_B és la constant de Boltzmann i k_0 és constant cinètica.

Es representa $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ en funció de $\frac{1000}{T_p}$, per als diferents termogrames, i s'ajusta a una recta, de forma que el pendent correspon a $-\frac{E_K}{n \cdot 1000 \cdot K_B}$.

Pendent i ordenada a l'origen de la recta de Kissinger s'empren per tal de determinar els paràmetres cinètics d'Avrami, segons l'Equació 26.

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -1,051 \cdot n \cdot \frac{E}{K_B \cdot T} + n \cdot \ln \left(K \cdot \frac{E}{\beta \cdot K_B} \right) - 5,2813 \quad (\text{Eq. 26})$$

on $E = \frac{E_K}{n}$.

A la pràctica, el procediment a seguir consisteix en:

- Kissinger.
 - Corregir els termogrames a diferents β per τ_{LAG} i per τ_{SIGNAL} .
 - Trobar, per a cada termograma, la temperatura corresponent al màxim del pic.
 - Fer la representació gràfica de punts $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $(1000/T_p)$.

- Ajustar els punts a una recta, de forma que s'obtingui un pendent i una ordenada a l'origen útils per la determinació dels paràmetres cinètics.
- Avrami. Al programa Star del DSC.
 - Corregir τ_{SIGNAL} .
 - Seleccionar la zona del pic. "Math / Cut to frame"; "🔍".
 - Seleccionar les zones d'inici i de fi del pic.
 - Dibuixar la línia de base que millor s'ajusti. "Settings / Baselines / Spline (o una altra)"; "TA / Baseline".
 - Seleccionar la corba i la línia de base alhora (prement 'Ctrl'), i fer-ne la resta algebraica. "Math / Subtract curves".
 - Integrar la corba resultant. "Math / Integral".
 - Exportar a un full de càlcul o similar. (En el present projecte es treballa amb 'Microcalc Origin').
- Avrami. Al programa Microcalc Origin.
 - Corregir per τ les abscisses i normalitzar les ordenades. Cal restar el valor del retard tèrmic corresponent a cada β , i dividir els valors de Y pel major valor de tots.
 - Per a cada velocitat d'escalfament β , es troben els paràmetres cinètics n i K d'Avrami, segons l'equació.

2.4. Origen i descripció del material utilitzat

El material utilitzat en el present estudi és fil de coure trefilat. El procés industrial parteix de fil de coure recuit de 8 mm de diàmetre. I, amb posteriors trefilats i recuits, s'arriba fins als 0,08 mm. Els experiments s'han realitzat amb el fil de 3,3 mm de diàmetre (tot i que es van iniciar amb el de 2 mm).

Les propietats de l'element coure i del coure electrolític (99,9 % de puresa) es troben recollides a la Taula 1.

Propietats del coure		Propietats del Cu electrolític (99,9 %)	
m_{Cu} (g/mol)	63,5	σ_y (MPa)	69
P (g/cc)	8,92	σ_u (MPa)	221
T_F (°C)	1083	coef. enduriment	0,54
c_e (a 25 °C)	0,38	σ (MPa)	$317 \cdot \epsilon^{0,54}$

Taula 1. Propietats de l'element coure i del coure electrolític. [1;5]

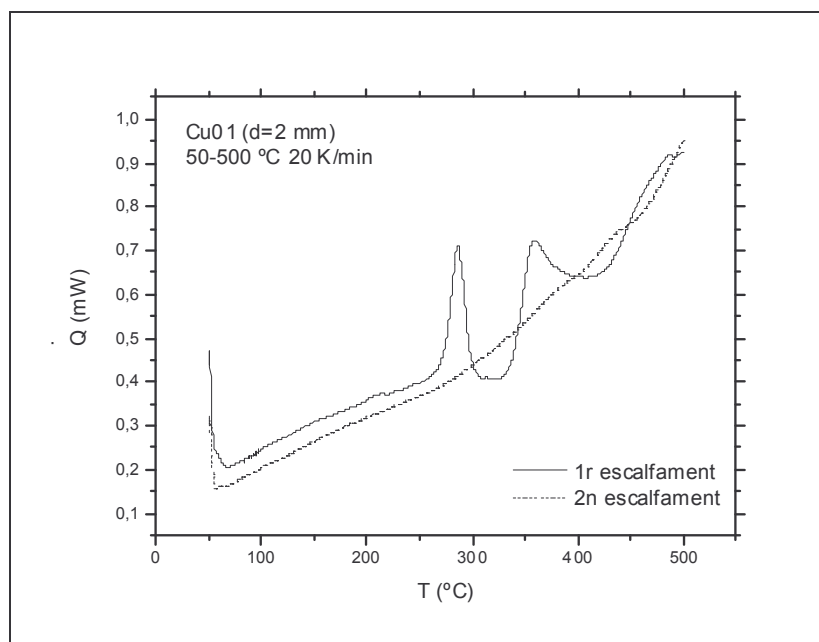
3. Procés experimental

3.1. Resultats preliminars

Seguint els procediments descrits als apartats 2.2.1. i 2.2.2., es realitzen experiments preliminars per tal de determinar el diàmetre de fil de coure a emprar, així com la massa necessària per a obtenir uns termogrames útils per a l'estudi. També es delimiten les temperatures inicials i finals de les calorimetries, així com l'adequació de la velocitat d'escalfament β al senyal obtingut.

3.1.1. Deformació a tracció del fil de coure

Per tal de veure la resposta del calorímetre al fil de coure, es preparen mostres de diàmetre inicial de 2 mm, deformades a tracció fins al trencament per l'aparició de l'estricció. La longitud de la mostra introduïda al calorímetre és de 2 mm, amb massa de 30 mg. El termograma obtingut es pot estudiar al Gràfic 4.

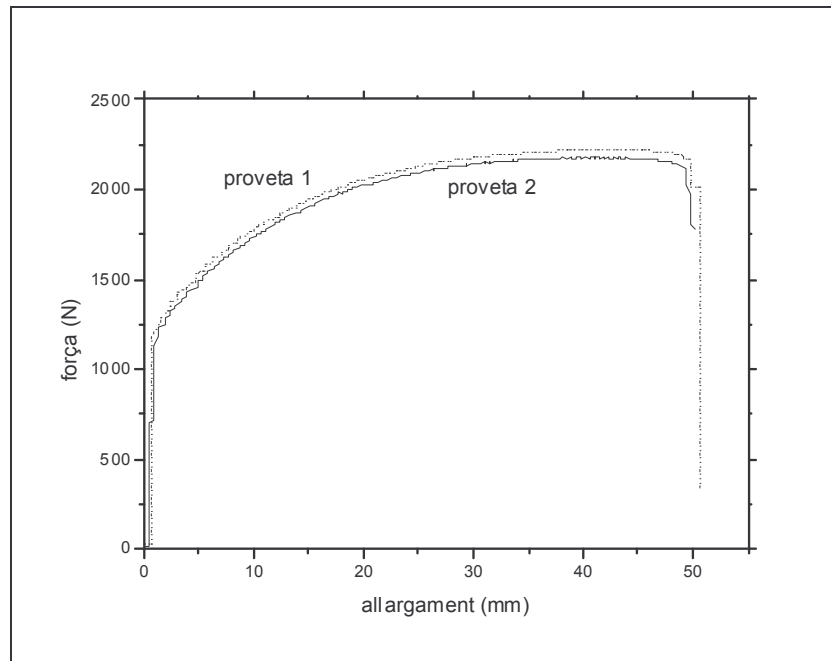


Gràfic 4. Termograma preliminar per al fil de Cu de 2 mm deformat a tracció, a partir del que es determina l'adequació de la massa, les temperatures i la velocitat d'escalfament.

Al Gràfic 4, s'observa una àrea de pic de 15 mJ, que correspon a 0,44 J/g, i una alçada de 0,3 mW. Aquesta última és insuficient per a dur a terme l'estudi en condicions. Es conclou que els següents experiments s'han de fer de tal forma que:

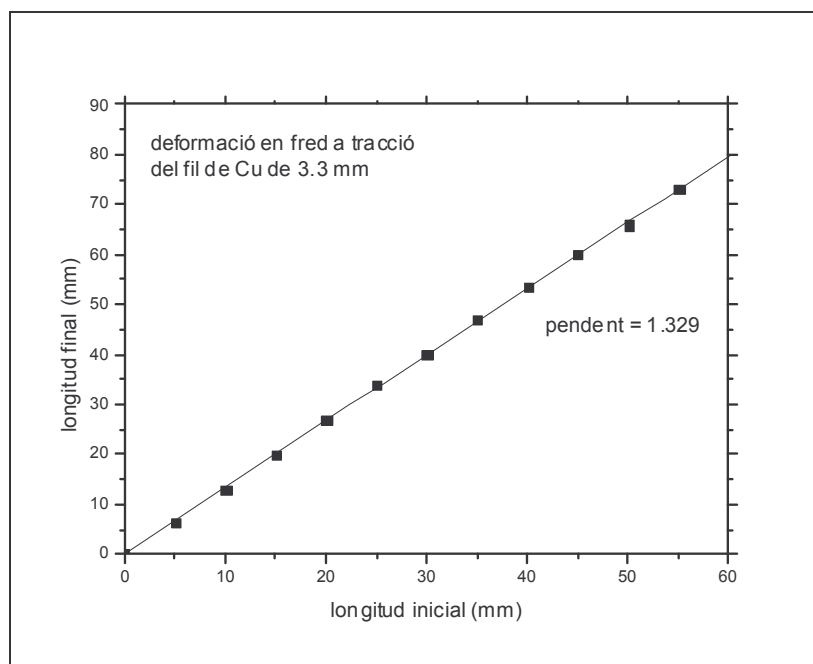
- La massa sigui de 200 mg, aproximadament, per la qual cosa es treballa amb fil de coure de 3,3 mm de diàmetre.
- El rang de temperatures és de 50 a 600 °C.
- Les velocitats d'escalfament són de 10, 20, 40 i 80 K/min.
- L'atmosfera del DSC és inert, amb un cabal de 40 mL/min d'argó.
- Sempre es fan dos escalfaments, per a determinar la línia de base.

A partir d'aquestes especificacions, es treballa amb el fil de 3,3 mm. Es deforma en fred i a tracció fins al trencament. La longitud sotmesa a deformació és de 10 cm. Al Gràfic 5 s'observen els resultats de l'assaig a tracció.



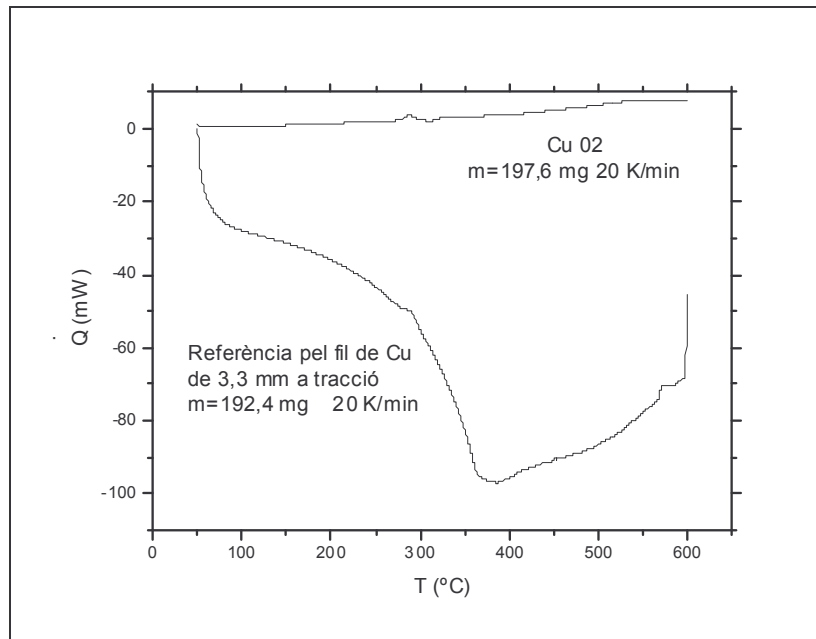
Gràfic 5. Corbes de l'assaig a tracció pel fil de Cu de 3,3 mm. Es pot observar que les dues provetes s'han deformat per igual.

Les marques realitzades sobre les provetes abans de deformar permeten el control de la deformació, que es pot veure al Gràfic 6. La deformació obtinguda és propera al 33 %, quan el previst (o desitjable) és una deformació del 50 %, doncs a major deformació major és el senyal que dona el calorímetre perquè hi ha més defectes i, per tant, més energia acumulada a desprendre's durant el recuit.



Gràfic 6. Deformació (32,9 %) del fil de Cu en l'assaig a tracció. Clarament és inferior al 50 % desitjat, degut a l'aparició de l'estricció.

A partir de les provetes deformades, es tallen mostres que es sotmeten a estudi calorimètric a diferents velocitats d'escalfament. Al Gràfic 7 es presenta el termograma corresponent a la referència d'aquesta sèrie, i es compara amb el termograma de la mostra que es tracta tèrmicament a la mateixa velocitat. L'obtenció de la referència correspon a l'experiment realitzat amb una mostra al lloc de la mostra i res al lloc de la referència. És destacable la importància de la referència, doncs el pic degut a la recristal·lització resulta inapreciable sense aquesta. Així, la idea és que la referència ja es troba recuita i, per tant, en tornar a tractar-la tèrmicament, no es dona el fenomen de recristal·lització. La diferència apreciada entre el senyal de la referència i el de la mostra deformada queda registrada en forma de termograma, que permet extreure la informació necessària sobre la recristal·lització.

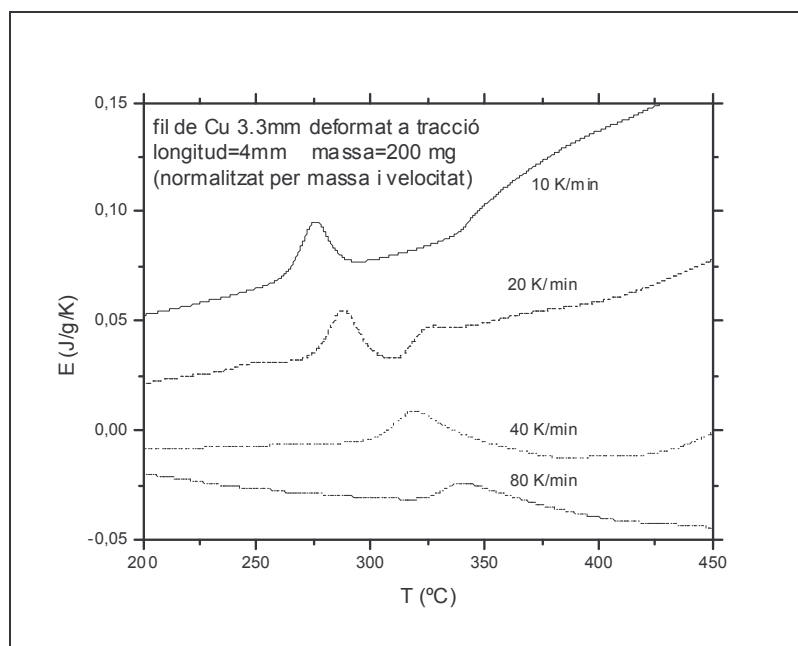


Gràfic 7. Termograma d'obtenció de la referència. Comparació amb el termograma d'una mostra de fil de Cu deformat a tracció i recuit en les mateixes condicions. La referència fa possible l'apreciació del pic de recristal·lització.

Al Gràfic 8 es mostra el resum de la sèrie de termogrames obtinguts, un cop normalitzats seguint el procediment de l'apartat 2.3.1.

Cal destacar-ne:

- A major velocitat d'escalfament, la temperatura de recristal·lització és més elevada.
- La normalització comporta que els pics es suavitzin a mesura que augmenta la β . No obstant, l'àrea segueix essent la mateixa.
- El senyal, l'alçada dels pics, és suficient per a seguir amb l'estudi.
- Semblaria que el fil de coure no es troba del tot recuit en l'estat comercial, doncs apareix una estructura de dos pics.



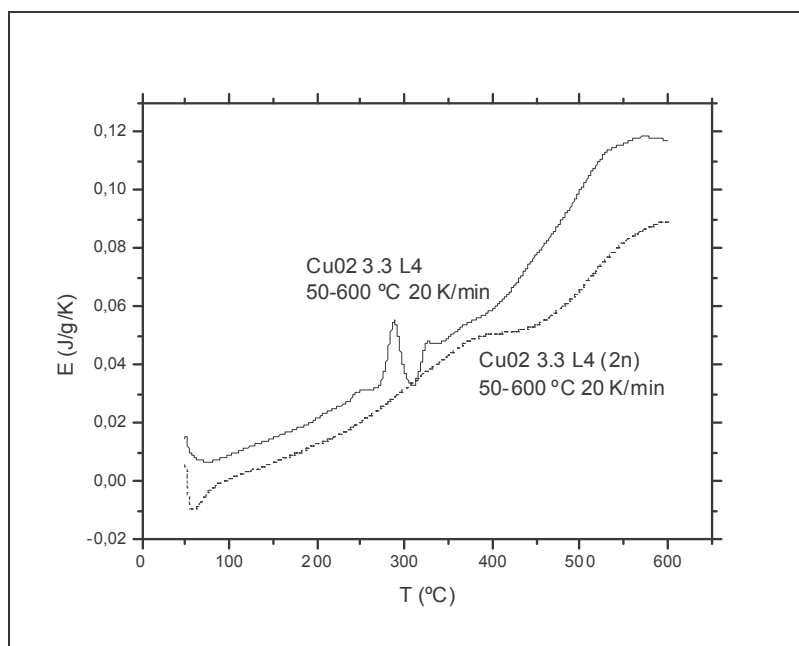
Gràfic 8. Termogrames del fil de Cu deformat a tracció per a diferents β .

A la Taula 2 es recullen les dades corresponents a les àrees dels pics, i la corresponent entàlpia, que les fa comparables.

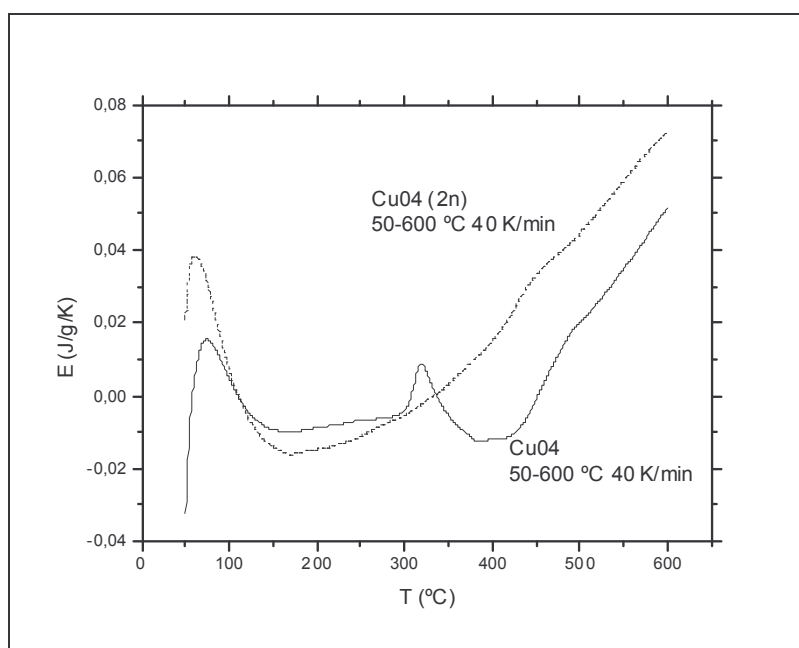
β (K/min)	Àrea (mJ)	β (K/min)	Entàlpia (J/g)
10	69	10	0,35
20	71	20	0,37
40	90	40	0,43
80	85	80	0,42

Taula 2. Àrees de pic dels termogrames del fil de Cu deformat a tracció, amb les respectives entàlpies.

S'aprecia una tendència a l'augment de l'entàlpia en augmentar la velocitat d'escalfament. Tot i així, es fa difícil el càlcul exacte de l'àrea sota el pic, doncs la línia de base no és del tot estable. Aquest fet queda registrat als Gràfics 9 i 10, on es mostren dos termogrames amb les corresponents línies de base provinents d'un segon escalfament en les mateixes condicions que el primer. A més, a major β pitjor és l'ajust de la línia de base.



Gràfic 9. Termograma del recuit de fil de Cu deformat a tracció. Es destaca la dificultat d'ajust de la línia de base.



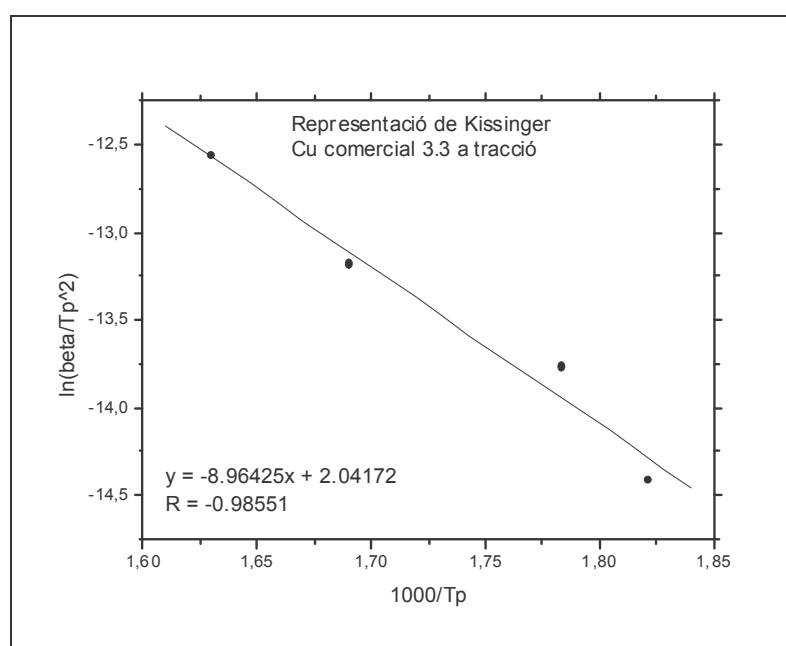
Gràfic 10. Termograma del recuit de fil de Cu deformat a tracció. En augmentar la β (veure Gràfic 9), augmenta la inestabilitat de la línia de base.

A l'apartat 2.3.3. es presenta el mètode de Kissinger, que mesura l'activació tèrmica de la cristal·lització. De la representació del $\ln(\beta/T_p^2)$ en funció de $1000/T_p$ s'obté informació del valor de l'energia d'activació, encara que en funció de la "n" d'Avrami. A la Taula 3 es mostren els valors de la representació, així com les temperatures del màxim dels pics i les velocitats d'escalfament de cada termograma.

β (K/min)	T_p (K)	$\ln(\beta/T_p^2)$	$1000/T_p$
10	549,15	-14,4085	1,8210
20	560,85	-13,7575	1,7830
40	591,85	-13,1720	1,6896
80	613,85	-12,5518	1,6291

Taula 3. Valors per a la representació de Kissinger corresponents al fil de coure deformat a tracció. Cal tenir en compte que la β emprada en els càlculs s'expressa en K/s, i no en K/min.

L'ajust lineal dels valors de la Taula 3 es representa al Gràfic 11.



Gràfic 11. Representació de Kissinger pel fil de Cu comercial de 3,3 mm de diàmetre deformat a tracció i recuit.

Sabent que $K_B \cdot T|_{300K} = 25,96 meV$ i que $1eV = 1,602 \cdot 10^{-19} J$, el valor corresponent a E és de 0,77 eV o $1,24 \cdot 10^{-19} J$.

3.1.2. Deformació a tracció del fil de coure recuit

Una vegada realitzada la sèrie de mostres de fil de coure comercial deformat a tracció, es proposa seguir endavant amb mostres que rebin un tractament de recuit previ a la deformació, doncs es dubta del grau de recristal·lització del fil de coure comercial.

El procés de recuit i preparació del fil per l'assaig a tracció consisteix en:

- Introduir el fil al forn durant una hora a 600 °C, seguint la Figura 13.

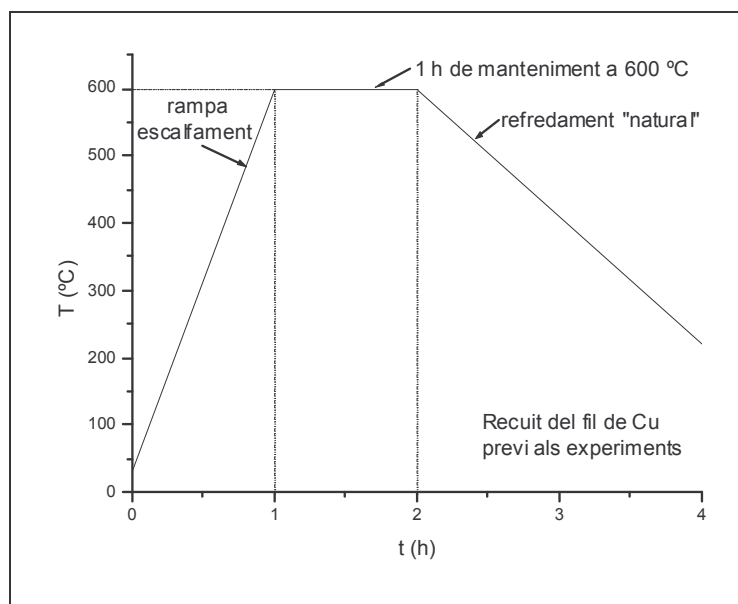


Figura 13. Programació tèrmica del recuit previ als experiments.

- Un cop fred, s'han provat dos tractaments per tal de netejar la superfície del fil, doncs cal realitzar les marques per a la comprovació de la deformació i no es pot realitzar sobre la capa fosca que es diposita a la superfície del fil durant el recuit.
 - Tractament amb solució d' HNO_3 al 50 % en volum.

Es desestima, doncs comporta un desgast important del fil de coure, ocasionant pèrdua de massa i impossibilitant l'assaig a tracció. A més, la reacció desprèn vapors tòxics que, alhora, fan bombollear la solució, de manera que es necessita un recipient de volum important.

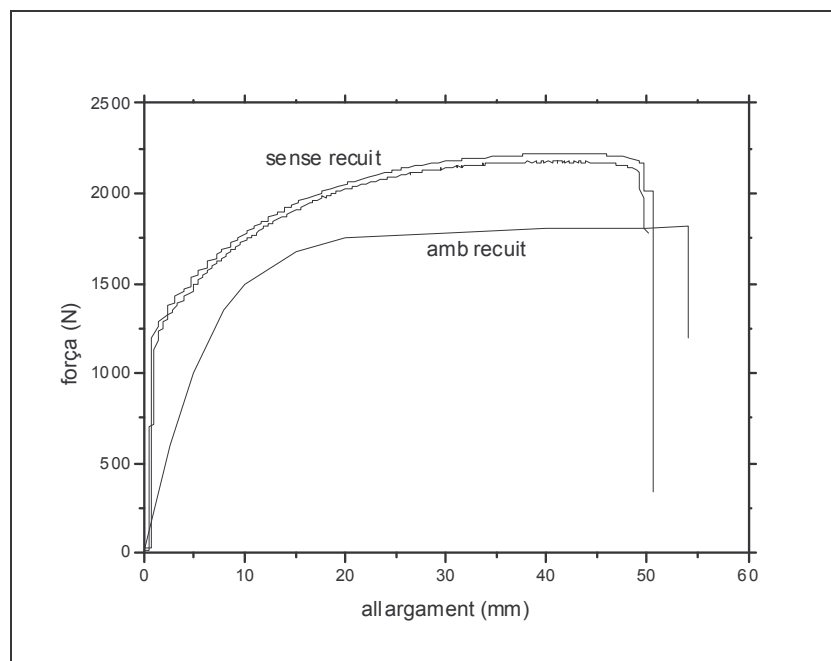
- Neteja mecànica, amb paper de vidre, de la zona a marcar.

Aquest és el tractament emprat, sempre amb cura de no deformar el material per la fricció ocasionada pel paper de vidre. S'ha de tenir en compte que la neteja escalfa el fil i es fa més fàcil la deformació.

- Deformació a tracció seguint el procediment de l'apartat 2.2.2.

Un cop la mostra ha estat recuita, s'aprecia una major ductilitat que en el fil comercial, a simple tacte. L'assaig a tracció, en comparació amb els realitzats al fil sense recoure, tal com mostra el Gràfic 12, permet vàries observacions:

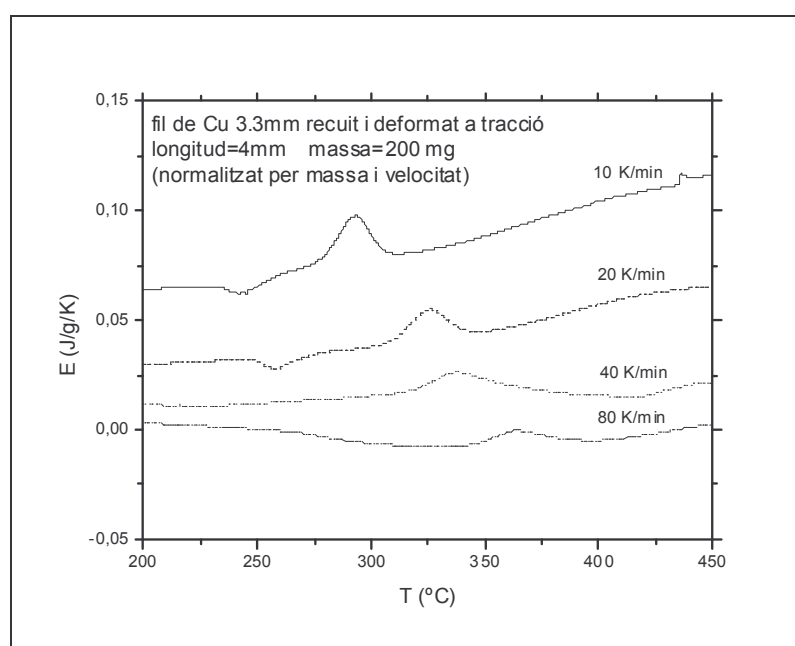
- S'inicia amb una elevada deformació per esforços petits.
- En cap moment es requereix l'esforç que va ser necessari en la deformació de la proveta de fil de coure comercial.
- La deformació abans del trencament (i de l'aparició de l'estricció) és major en la mostra recuita que en la comercial.



Gràfic 12. Assaig a tracció del fil de coure recuit comparat amb el no recuit.

Un cop el fil ha estat deformat a tracció, la major part de la capa dipositada durant el recuit s'ha després. No obstant, cada mostra tallada es submergeix durant uns 5 segons en una solució d'àcid nítric al 50 %. Cal fer-ho sota la campana i dins un recipient on la solució pugui expandir-se. La neteja és interessant per a la realització de les calorimetries, doncs les partícules restants del recuit poden afectar el senyal del termograma.

Seguint el mateix esquema que pel fil sense recuit previ, s'obtenen els termogrames mostrats al Gràfic 13.



Gràfic 13. Termogrames del fil de Cu recuit i deformat a tracció per a diferents β .

Com és d'esperar, l'aparició del pic de recristal·lització té lloc a major temperatura quan major és la velocitat d'escalfament. Però segueix apareixent un procés endotèrmic abans de la recristal·lització.

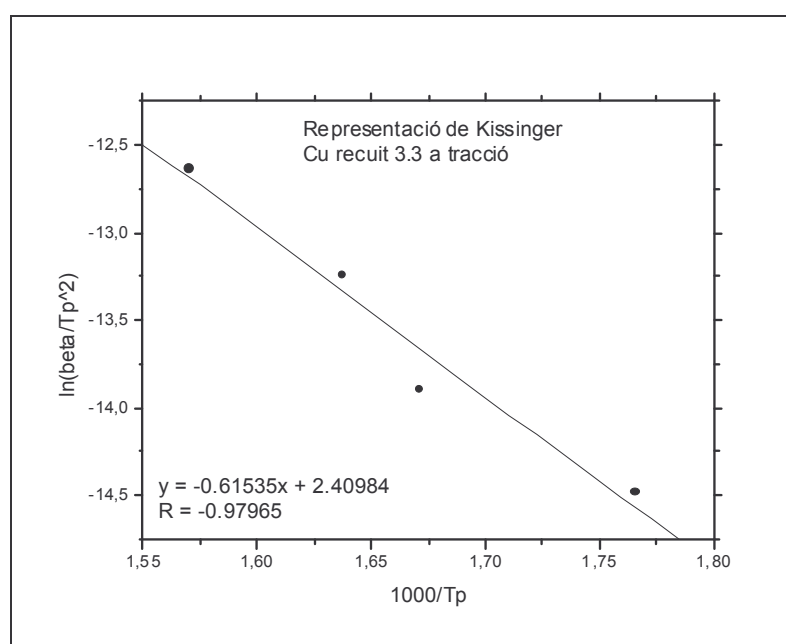
A la Taula 4 es recullen els valors de les àrees i entalpies de cada termograma.

β (K/min)	Àrea (mJ)	β (K/min)	Entalpia (J/g)
10	60	10	0,35
20	50	20	0,27
40	66	40	0,34
80	49	80	0,26

Taula 4. Àrees de pic dels termogrames del fil de Cu recuit i deformat a tracció, amb les respectives entalpies.

Segueix resultant difícil el càlcul exacte de l'àrea per sota del pic, degut a la inestabilitat de la línia de base. No obstant, el valor de l'entalpia es correspon entre la mostra comercial i la recuita (sempre parlant de la mínima velocitat d'escalfament).

La representació de Kissinger corresponent a la sèrie de termogrames del fil de coure recuit es pot observar al Gràfic 14. Les dades necessàries es recullen a la Taula 5.



Gràfic 14. Representació de Kissinger pel fil de Cu, amb recuit previ, de 3,3 mm de diàmetre deformat a tracció i recuit.

El valor corresponent a E és de 0,83 eV o $1,33 \cdot 10^{-19}$ J.

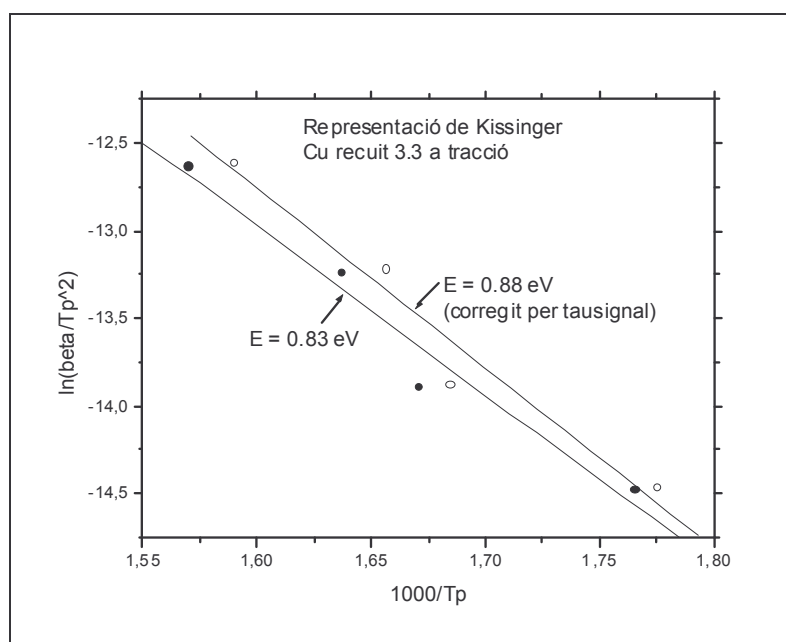
Donat que l'entalpia és la mateixa, semblaria que la nucleació és més important a la mostra comercial. És a dir, aquesta concentra més defectes que possibiliten una major nucleació.

β (K/min)	T_P (K)	$\ln(\beta/T_P^2)$	$1000/T_P$
10	566,55	-14,4708	1,7650
20	598,75	-13,8883	1,6702
40	610,95	-13,2355	1,6368
80	637,15	-12,6263	1,5695

Taula 5. Valors per a la representació de Kissinger corresponents al fil de coure recuit i deformat a tracció. Cal tenir en compte que la β emprada en els càlculs s'expressa en K/s, i no en K/min.

Si es comparen els valors de les temperatures del màxim dels pics de la mostra amb recuit previ amb els de la mostra comercial, s'aprecia clarament que la mostra recuita recristal·litza a una temperatura superior. Una possible explicació seria el creixement de mida de gra durant el recuit.

Realment, la dispersió dels punts és considerable i, per tant, no es pot assegurar que E sigui diferent entre una sèrie i l'altra. A més, els valors de T_P s'han de corregir per línia de base, τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} . Només la correcció de τ_{SIGNAL} per un valor de 20 segons comporta una variació de E important, passant de 0,83 eV a 0,88 eV, tal i com s'observa al Gràfic 15.



Gràfic 15. Variació de Kissinger en corregir les dades per τ_{SIGNAL} .

Tal i com es diu a l'apartat 2.2.3. es realitzen proves de duresa. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 6.

Mostra de fil de coure	Duresa
Comercial	44,75
Deformat a tracció	58,75
Deformat a tracció i tractat tèrmicament	20,75
Recuit i deformat a tracció	60,25
Recuit, deformat a tracció i tractat tèrmicament	19,75

Taula 6. Duresa de les mostres de fil de coure segons el tractament rebut. No es donen unitats, doncs s'ha usat una escala no normalitzada de duresa Rockwell.

A la vista dels valors, es confirma que la deformació comporta un enduriment, és a dir, una pèrdua de ductilitat, que el recuit posterior retorna. Els valors són similars per les mostres que han tingut un recuit previ i les que no, encara que la diferència entre abans i després del tractament tèrmic és superior en el cas de les mostres recuïtes. Si la mostra comercial es trobés ben recuïta, el valor de duresa hauria de ser proper a 20, però clarament no ho és.

3.1.3. Conclusions preliminars

Un cop analitzats els resultats preliminars, cal destacar els següents punts:

- La calorimetria diferencial requereix de deformacions majors per tal de millorar els termogrames, minimitzant les limitacions de l'equip. Tot i així, els resultats encaminen cap a l'assoliment dels objectius.
- Les correccions de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} són importants en l'estudi dels resultats.
- Les proves de duresa donen els resultats esperats.

Per tots aquests motius, l'estudi ha de procedir:

- Amb provetes deformades a compressió, doncs la deformació pot ser major.
- Emprant sempre les correccions que fan els termogrames comparables i correctes.

3.2. Anàlisi calorimètrica de la recristal·lització de provetes a compressió

La deformació en fred a compressió pretén assolir deformacions majors que a tracció, on la deformació real és inferior a 0,4. A partir del fil de Cu de 3,3 mm de diàmetre, es tallen mostres de 3 mm amb la serra de precisió. Així, s'obtenen masses al voltant dels 200 mg, adequades per a la realització dels experiments al calorímetre diferencial. El tall previ a la deformació té dos motius fonamentals: el fet que no es pot deformar a compressió una proveta on la longitud és molt major al diàmetre, i la possibilitat d'obtenir diferents graus de deformació en provetes de la mateixa massa.

El fenomen d'abarrilament va lligat a la deformació a compressió. Així, cal facilitar el lliscament entre les superfícies en contacte, les de la mostra i les de la màquina. Per tant, a cada assaig només es deforma una proveta, doncs l'apilament de vàries impedeix el correcte lliscament. Per tal de determinar l'efecte del lliscament, es pinten les vores de les mostres abans de deformar. Així, sense cap tipus de lubricant, el lliscament és insuficient. El mateix passa en col·locar, entre la màquina i la mostra, unes planxes d'acer untades amb oli. Però, combinant les plaques amb lubricant en pols de base estany o amb cinta de PTFE (Teflon®), el lliscament arriba als valors desitjats, evitant, gairebé totalment, la forma de barril.

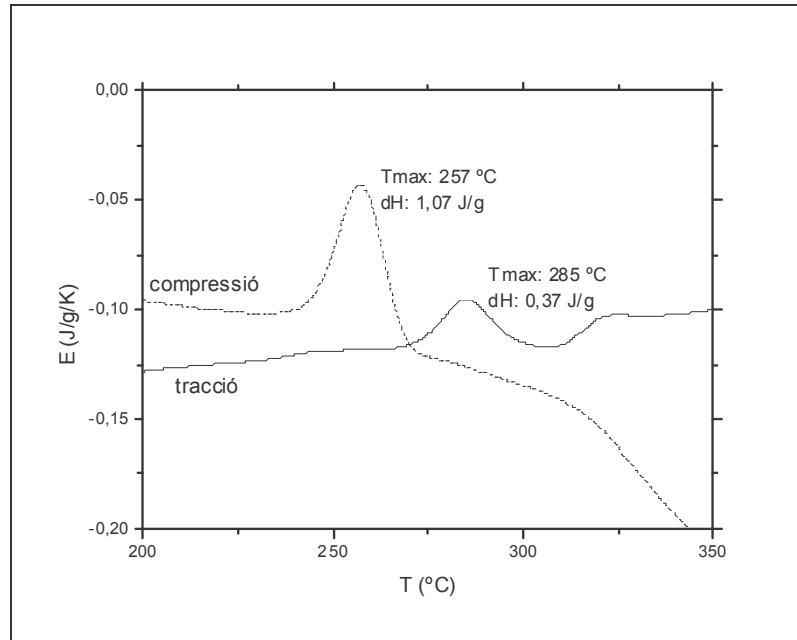
3.2.1. Senyal a compressió vs. senyal a tracció

L'objectiu de la deformació a compressió és l'acumulació de major quantitat d'energia que a tracció, fet que possibilita l'obtenció de millors senyals calorimètrics. Per tal de veure aquest efecte, es deforma una proveta a compressió fins a assolir una deformació real similar a la de les provetes a tracció. Cal recordar que la deformació real es calcula a partir de l'Equació 27.

$$deformació_{real} = \ln \frac{l}{l_0} \quad (\text{Eq. 27})$$

on l i l_0 són les longituds abans i després de la deformació, respectivament.

La deformació real de les provetes a tracció és de 0,40. La deformació real de la mostra a compressió és de 0,45. Al Gràfic 16 es mostren els dos termogrames.



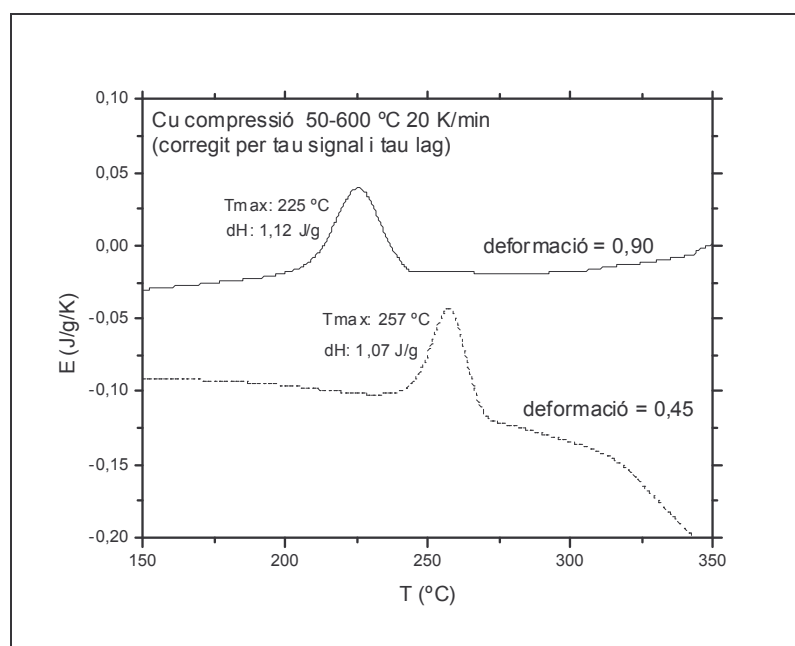
Gràfic 16. Termogrames comparatius del recuit després de la deformació en fred a tracció i a compressió. És destacable la diferència d'entalties.

Del Gràfic 16 se'n desprenen dos punts importants:

- El valor de l'entàlpia és major en deformar a compressió que en fer-ho a tracció. Per tant, l'estudi segueix amb la deformació a compressió.
- La mostra deformada a compressió recristal·litza a menor temperatura que la deformada a tracció. El que no queda clar és el motiu. Pot ser pel mètode de deformació i/o perquè la comprimida ha estat més deformada.

3.2.2. Compensió segons el grau de deformació

Com que la compressió mostra per mostra permet fàcilment assolir diferents valors de deformació, es realitza la comparació de senyals tèrmics entre dues provetes, una de les quals es deforma el doble que l'altra. És d'esperar una major entalpia i una menor temperatura de recristal·lització per la mostra més deformada. Els termogrames corresponents es mostren al Gràfic 17.



Gràfic 17. Termogrames a diferent grau de deformació. La diferència d'entalpies no és destacable, però sí la temperatura de recristal·lització.

Al Gràfic 16 s'aprecia l'increment del valor de l'entalpia en la mostra deformada a compressió. Al Gràfic 17, s'observa que el mètode a compressió és el que aporta aquest increment, doncs per a diferents deformacions a compressió, la variació de l'entalpia és mínima. Aquesta major entalpia permet experiments a velocitats d'escalfament menys elevades. Per altra banda, es corrobora que la deformació col·labora a disminuir la temperatura de recristal·lització. Així, s'explica que, en les mostres a tracció, el fil de coure recuit recristal·litzi a major temperatura que el comercial, doncs aquest últim acumula una certa deformació prèvia als experiments.

3.2.3. Normalització i correcció de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL}

A la vista dels bons resultats obtinguts, els termogrames es normalitzen i corregeixen per τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} , per tal de prosseguir amb l'estudi. Seguint els procediments explicats als apartats 2.3.1. i 2.3.2., es normalitzen els termogrames per velocitat d'escalfament i massa de mostra, i es procedeix a calcular el valor del retard ocasionat per la massa de mostra.

La correcció de τ_{LAG} es realitza coneixent el valor obtingut en el calibratge del DSC, així com la temperatura de fusió del metall patró, l'indi. Cal, a més, determinar el valor de T_{ONSET} del termograma.

A partir del termograma a 20 K/min, es realitza la correcció de τ_{LAG} . La temperatura de fusió de l'indi és de 156,8 °C. El valor de T_{ONSET} és de 159,7 °C. D'aquesta manera, substituint a l'Equació 22, s'obté una τ de 8,7 s, que s'afegeix a la τ_{LAG} de calibratge de l'aparell.

$$T_{ONSET} = T_F + \tau \cdot \beta \Rightarrow \tau = \frac{T_{ONSET} - T_F}{\beta} = \frac{(159,7 - 156,8)^\circ C}{\frac{20^\circ C \cdot 1 \text{ min}}{\text{min} \cdot 60s}} = 8,7s$$

El DSC corregeix τ_{LAG} segons el calibratge $\tau_{LAG} = 12,9972 - 1,9148 \cdot 10^{-3} T$ s. Per tant, i com que la τ_{LAG} és un valor que depèn de la mostra, es defineix τ_{LAG} del coure com es mostra:

$$\tau_{LAG}(Cu) = \tau_{LAG} + \tau = 12,9972 - 1,9148 \cdot 10^{-3} \cdot 150 + 8,7 = 21,4s$$

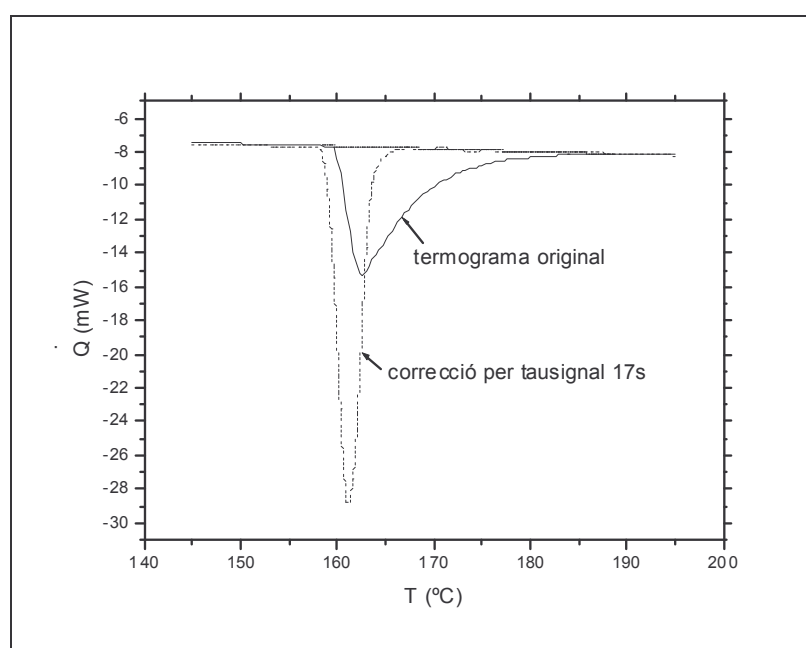
Ara bé, els termogrames només es corregeixen per τ , doncs el calibratge ja és corregit pel propi DSC. D'aquesta manera, a la Taula 7 es recullen els retards en la temperatura per a cada velocitat d'escalfament, seguint l'Equació 19.

β (K/min)	ΔT (K)	β (K/min)	ΔT (K)
2	0,29	20	2,9
5	0,725	40	5,8
10	1,45	80	11,6

Taula 7. Retards de la temperatura provocats pel valor de $\tau = 8,7$ s corresponent a la mostra de Cu, segons la velocitat d'escalfament.

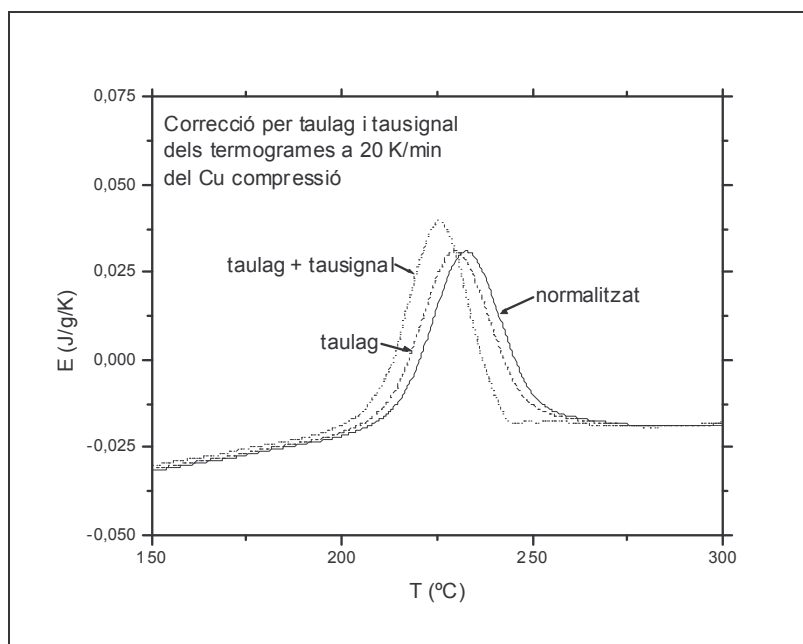
A major velocitat d'escalfament, més importància té la correcció, doncs el retard és major. Interessa treballar amb experiments on la correcció sigui mínima, però el senyal tèrmic sigui suficient. Per aquest motiu, les mostres deformades a compressió resulten adequades.

La correcció de τ_{SIGNAL} es realitza directament al programa del DSC, amb l'ordre *Deconvolution*. Però cal saber per quin valor s'ha de corregir. A partir del termograma d'una perla d'indi sobre una mostra de coure ja recuit, es determina el pic de fusió de l'indi, i es modifica fins a la desaparició del transitori, tal i com s'ha mostrat al Gràfic 3. Al Gràfic 18 apareix la correcció que fa desaparèixer el transitori.



Gràfic 18. Correcció del termograma de la fusió de l'indi per τ_{SIGNAL} . El valor que comporta la desaparició del transitori és 17 segons.

S'observa que el valor correcte de la τ_{SIGNAL} correspon a 17 segons. Al Gràfic 19 es mostra la influència dels retards en el termograma, en el cas de la calorimetria a 20 K/min.



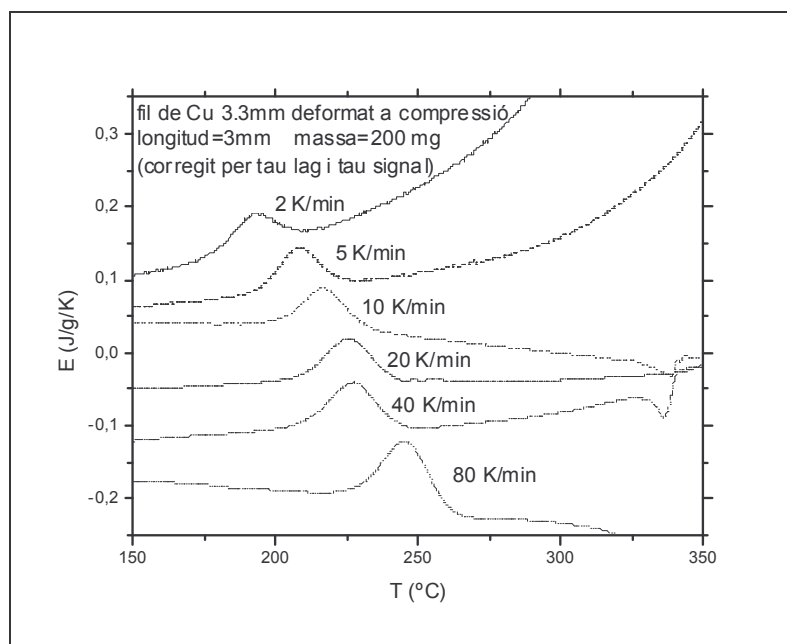
Gràfic 19. Correcció de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} del termograma a 20 K/min del coure deformat a compressió fins a 0,90.

Observant el Gràfic 19 queda clar que l'efecte d'ambdós retards és important en la forma del pic i en la determinació de la temperatura de recristal·lització.

3.2.4. Experiments a diferents velocitats d'escalfament

Com s'ha vist a l'apartat 3.2.1., l'entàlpia de les mostres deformades a compressió és molt més elevada que la de les deformades a tracció. Aquest fet permet la programació d'experiments calorimètrics a velocitats d'escalfament menors. Així, es treballa a partir de 2 K/min i fins a arribar als 80 K/min. Totes les mostres tenen una deformació real de valor proper a 0,90.

Els termogrames, ja corregits, es mostren al Gràfic 20. Per tal de facilitar-ne la lectura, estan desplaçats en ordenades, fet que no impedeix la lectura ni de les temperatures ni de les alçades de pic.

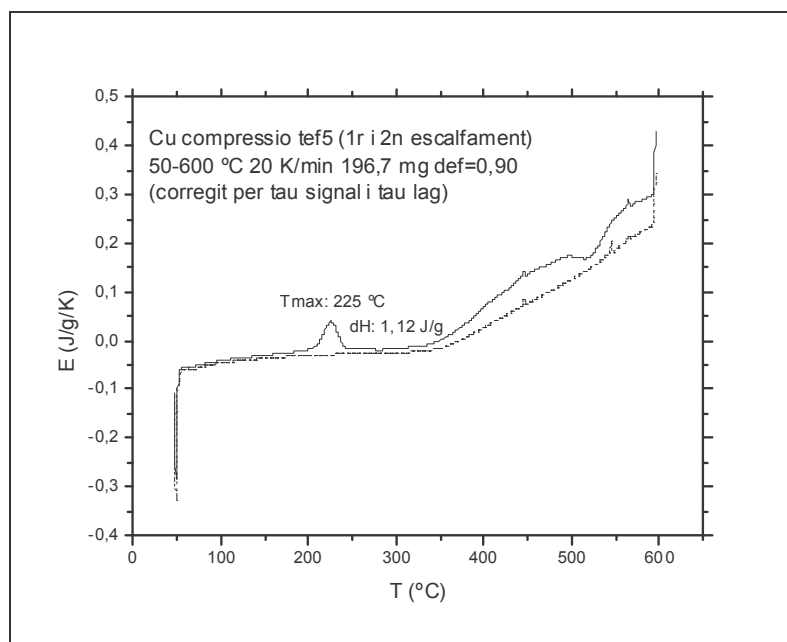


Gràfic 20. Termogrames corregits corresponents al fil de coure deformat a compressió fins a 0,90, per a diferents velocitats d'escalfament.

Al Gràfic 20 s'observa que la temperatura de recristal·lització augmenta en augmentar la velocitat d'escalfament. També que les àrees dels pics són semblants, doncs la deformació de totes les mostres és similar.

En comparar-los amb els termogrames de les mostres deformades a tracció, s'aprecia que en els presents, l'increment de β no comporta un aixafament dels pics. Aquest fet es deu, en gran part, a la correcció de τ_{SIGNAL} que no tenien les mostres a tracció.

El fet d'obtenir un senyal més potent, doncs les mostres acumulen més energia en ser deformades a compressió que en ser-ho a tracció, afavoreix la minimització de la inestabilitat de la línia de base. Aquest fet s'aprecia al Gràfic 21, on es presenta el termograma de la mostra recuïta a 20 K/min.



Gràfic 21. Termograma del recuit a 20 K/min del fil de coure deformat a compressió fins a una deformació real de 0,90.

Realment, la línia de base s'ajusta més, degut a la major alçada del pic de recristal·lització. Si bé és cert que es desestabilitza més en avançar l'experiment, en augmentar la temperatura. Però la recristal·lització es dona abans d'aquesta desestabilització.

En parlar d'entàlpies, cal veure com varien en funció de la velocitat d'escalfament. A la Taula 8 es recullen les àrees de pic i les corresponents entàlpies, per les mostres deformades a compressió.

β (K/min)	Àrea (mJ)	β (K/min)	Entàlpia (J/g)
2	162,08	2	0,81
5	192,08	5	0,96
10	209,85	10	1,01
20	220,78	20	1,12
40	203,71	40	1,05
80	219,63	80	1,12

Taula 8. Àrees de pic dels termogrames del fil de Cu deformat a compressió, amb les respectives entàlpies.

Tot i que la tendència és a disminuir l'entalpia en disminuir la velocitat d'escalfament, els valors segueixen essent importants, i molt superiors als 0,35 J/g obtinguts en les mostres deformades a tracció.

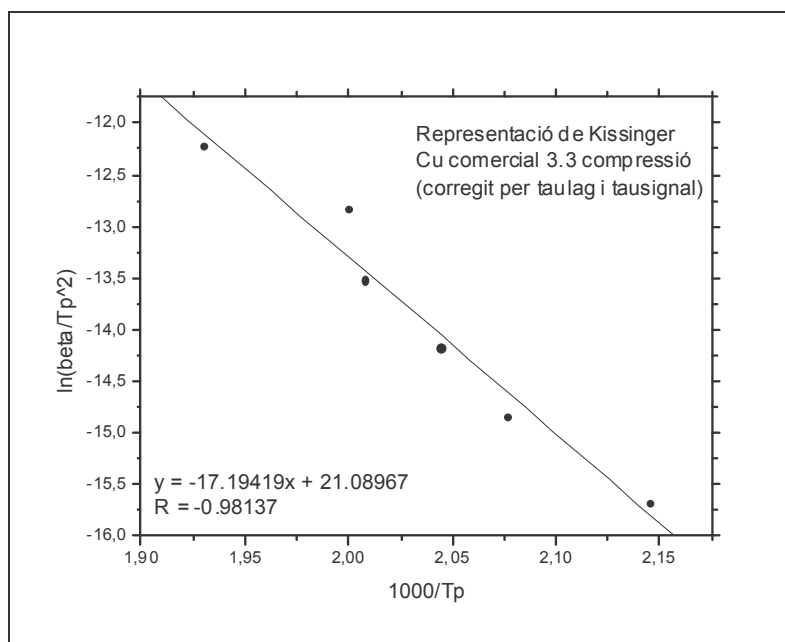
3.2.5. Determinació dels paràmetres cinètics d'Avrami

Tal i com s'explica a l'apartat 2.3.3., es fa ús de la representació de Kissinger com a primer pas per a la determinació dels paràmetres cinètics d'Avrami. A la Taula 9 es recullen les temperatures de pic per a cada velocitat d'escalfament, així com les abscisses i les ordenades de la representació.

β (K/min)	T_P (K)	$\ln(\beta/T_P^2)$	$1000/T_P$
2	466,15	-15,6902	2,1452
5	481,65	-14,8393	2,0762
10	489,15	-14,1771	2,0444
20	498,15	-13,5204	2,0074
40	500,15	-12,8353	1,9994
80	518,15	-12,2129	1,9299

Taula 9. Valors per a la representació de Kissinger corresponents al fil de coure deformat a compressió. Cal tenir en compte que la β emprada en els càlculs s'expressa en K/s, i no en K/min.

Al Gràfic 22 es representen aquests valor i s'ajusten a una recta, de manera que és possible calcular els paràmetres de Kissinger que seran útils en la determinació dels paràmetres cinètics d'Avrami.



Gràfic 22. Representació de Kissinger pel Cu deformat a compressió fins a deformació real de 0,90. Els valors estan corregits per τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} .

A partir de l'Equació 25 es calculen els paràmetres de Kissinger.

$$pendent = -\frac{E_K}{1000 \cdot n \cdot K_B} = -\frac{E}{1000 \cdot K_B}$$

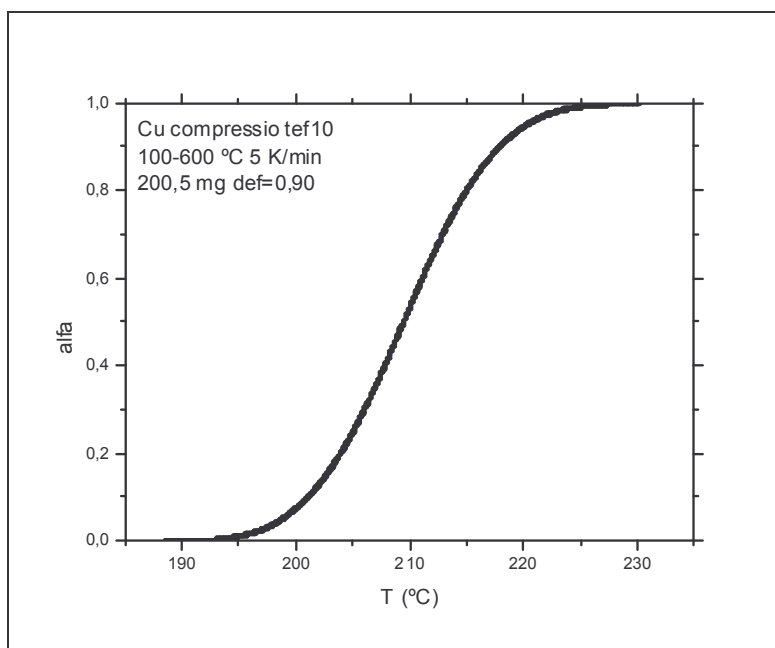
$$-17,19 = -\frac{E}{1000 \cdot 8,62 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow E = 1,48 eV$$

$$ord.origen = \ln\left(\frac{n \cdot K_B \cdot k_0^{1/n}}{E_K}\right)$$

$$21,09 = \ln\left(\frac{k_0^{1/n}}{1000 \cdot 17,19}\right) \Rightarrow k_0^{1/n} = 1000 \cdot 17,19 \cdot e^{21,09} = 2,48 \cdot 10^{13}$$

En saber el valor de "n" es podrà calcular l'energia d'activació E_K i la constant k_0 .

Seguint el procediment corresponent al programa Star i les correccions d'abscisses i ordenades al Microcalc, s'obtenen els valors del grau de recristal·lització α per a cada termograma. Al Gràfic 23 es mostra la corba resultant d'aquests càlculs per al termograma a 5 K/min.

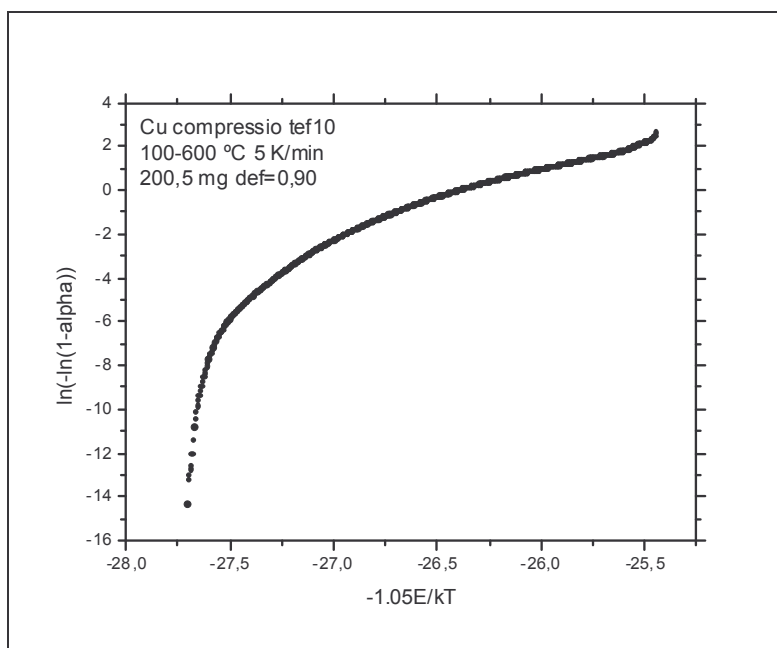


Gràfic 23. Grau de recristal·lització del coure deformat a compressió en funció de la temperatura, a una velocitat d'escalfament de 5 K/min.

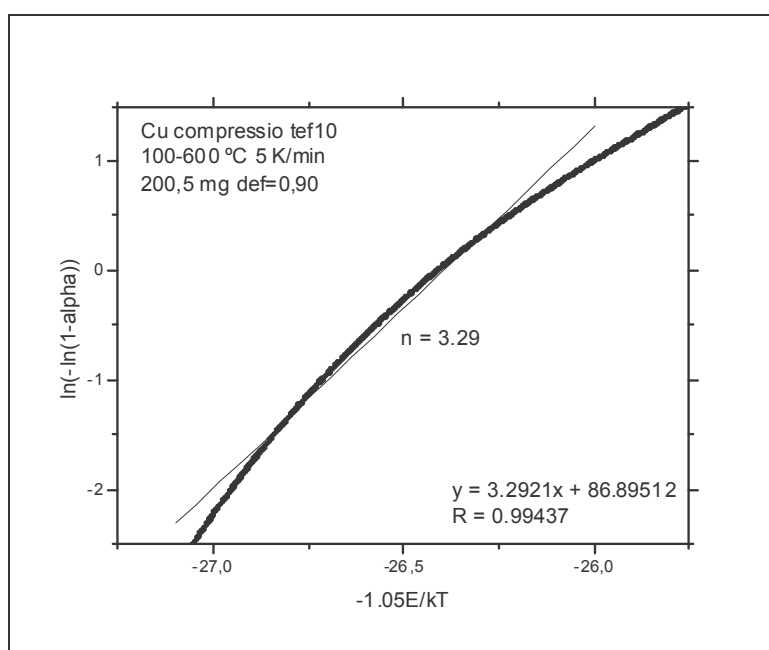
S'observa clarament que la corba és una sigmoïdal, tal i com és d'esperar.

La representació de $\ln(-\ln(1-\alpha))$ en funció de $-1,051 \cdot \frac{E}{K_B \cdot T}$ permet trobar els paràmetres

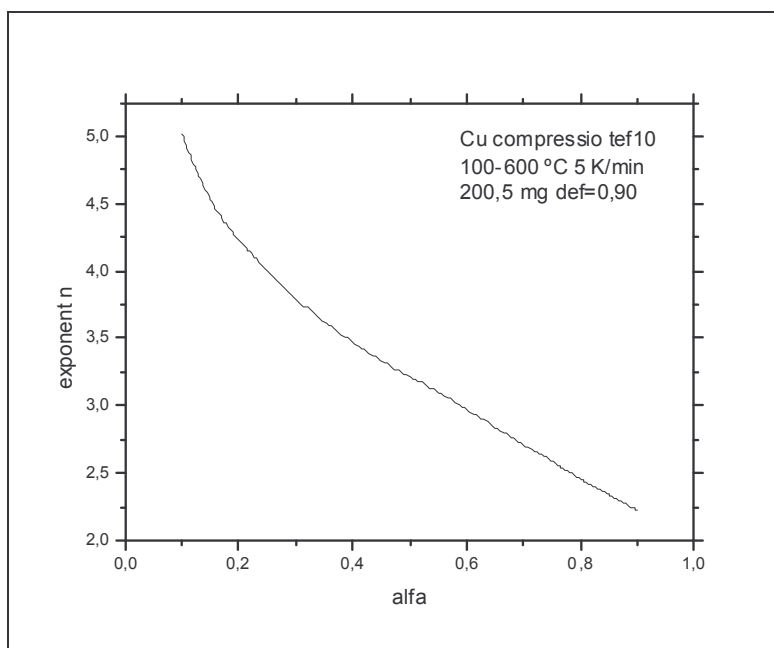
de la cinètica d'Avrami, segons l'equació 26. Per a la representació es prenen els valors de grau de recristal·lització compresos entre 0,1 i 0,9. D'aquesta manera, al Gràfic 24 es mostra la corba resultant per a l'experiment a 5 K/min. I, al Gràfic 25 l'ajust a una recta dels valors estudiats del grau de recristal·lització. Es pot observar que l'ajust no és bo. Per tant, el paràmetre cinètic "n" (el pendent) no és constant durant el procés de recuit. Aquest fet significa que la recristal·lització del coure no s'ajusta a la cinètica ideal d'Avrami. Així, al Gràfic 26 es mostra la variació de "n" en funció del grau de recristal·lització "α".



Gràfic 24. Representació de la cinètica d'Avrami per la mostra de coure deformat a tracció i recuit a 5 K/min.



Gràfic 25. Ajust lineal de la cinètica d'Avrami per la mostra de coure deformat a compressió i recuit a 5 K/min. L'ajust correspon als graus de recristal·lització des de 0,1 fins a 0,9.



Gràfic 26. Variació del paràmetre “n” de la cinètica d’Avrami per la mostra de coure deformat a compressió i recuit a 5 K/min, en funció del grau de recristal·lització “α”. La cinètica ideal marca un valor constant.

A partir dels ajusts lineals de la cinètica d’Avrami a cadascun dels termogrames a diferents velocitats d’escalfament, s’obtenen els valors dels paràmetres cinètics que es mostren a la Taula 10. Només es realitzen els càlculs fins a 20 K/min, doncs interessen β petites per tal de minimitzar l’efecte dels retards temporals.

β (K/min)	n	ord. origen	K
2	2,42	66,07	$1,3 \cdot 10^7$
5	3,29	86,90	$7 \cdot 10^6$
10	3,09	79,60	$8,2 \cdot 10^6$
20	2,75	69,02	10^7

Taula 10. Paràmetres cinètics d’Avrami corresponents a les mostres recuïtes de coure deformat a compressió.

3.2.6. Conclusions parcials

Un cop realitzats els experiments amb les provetes deformades a compressió, i calculats tots els paràmetres necessaris per definir la cinètica de la recristal·lització, es reuneixen els principals punts a destacar-ne.

- La deformació a compressió permet l'acumulació de més energia, tant pel propi mètode com pel fet que el grau de deformació és més elevat que a tracció.
- La possibilitat de major deformació afavoreix la disminució de la temperatura de recristal·lització.
- Les correccions de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} resulten molt importants. I ho són més en augmentar la velocitat d'escalfament.
- El major valor de l'entalpia permet disminuir la influència de la desestabilització de la línia de base, així com la programació d'experiments a velocitat d'escalfament baixa.
- Vistos els valors de les corbes del grau de recristal·lització en funció de la temperatura, la recristal·lització del coure segueix la cinètica d'Avrami només de manera aproximada. Es considera que la cinètica es pot descriure aproximadament amb:

$$n = 3,29$$

$$E = 1,48 eV$$

$$k_0^{1/n} = 2,48 \cdot 10^{13}$$

3.3. Recuits de cristal·lització en condicions isoterms

Els experiments més usals i naturals per la tècnica de la calorimetria diferencial són els que tenen lloc a velocitat d'escalfament constant. No obstant, pels processos industrials de recuit, poden resultar més interessants els experiments a temperatura constant. Per aquest motiu, es proposa la predicció de la temperatura de recristal·lització isoterma per a un determinat temps, o la predicció del temps de recuit per a una determinada temperatura, sempre tenint en compte el grau de recristal·lització que es vol assolir.

3.3.1. Predicció de la cristal·lització isoterma a temperatura baixa

Per a realitzar les prediccions de la cristal·lització isoterma a partir de la cinètica d'Avrami, es fa ús de les Equacions 28 i 29.

$$\alpha = 1 - \exp(-t^n \cdot k) \quad (\text{Eq. 28})$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_K}{K_B \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. 29})$$

A partir del pendent de la representació d'Avrami i del pendent i l'ordenada a l'origen de la de Kissinger, es pot predir el temps necessari per a la cristal·lització fins a un grau α donada la temperatura T del tractament isotèrmic. Només cal aïllar el temps a l'Equació 28, de tal forma que queda:

$$t_\alpha = \sqrt[n]{\frac{-\ln(1-\alpha)}{k}}$$

Inversament, es pot calcular la temperatura isoterma a la qual el temps t_α pren un determinat valor. Aleshores, l'Equació 28 s'expressa de la següent manera:

$$T = \frac{E_K}{K_B \cdot \ln \frac{k_0}{k}}$$

$$\text{on } k = \frac{-\ln(1-\alpha)}{t_\alpha^n}.$$

Es fixa una temperatura baixa (169 °C) per a la realització de la primera predicció. Es cerca el temps necessari a aquesta temperatura per a assolir una recristal·lització del 50 %. Per tant, es comença calculant els paràmetres de la representació de Kissinger a partir del valor de “n” d’Avrami.

$$E_K = E \cdot n = 1,48 \cdot 3,29 = 4,88$$

$$k_0 = (k_0^{1/n})^n = (2,48 \cdot 10^{13})^{3,29} = 1,25 \cdot 10^{44}$$

A partir d’aquests valors, ja es pot determinar “k” i el temps necessari.

$$k = 1,25 \cdot 10^{44} \cdot \exp\left(-\frac{4,88}{8,62 \cdot 10^{-5} \cdot (169 + 273)}\right) = 3,02 \cdot 10^{-12}$$

$$t_{0,5} = \sqrt[3,29]{\frac{-\ln(1-0,5)}{3,02 \cdot 10^{-12}}} = 2826s \approx 47 \text{ min}$$

Es pot comprovar que per $t = 2 \cdot t_{0,5} = 95 \text{ min}$ el grau de recristal·lització és 1.

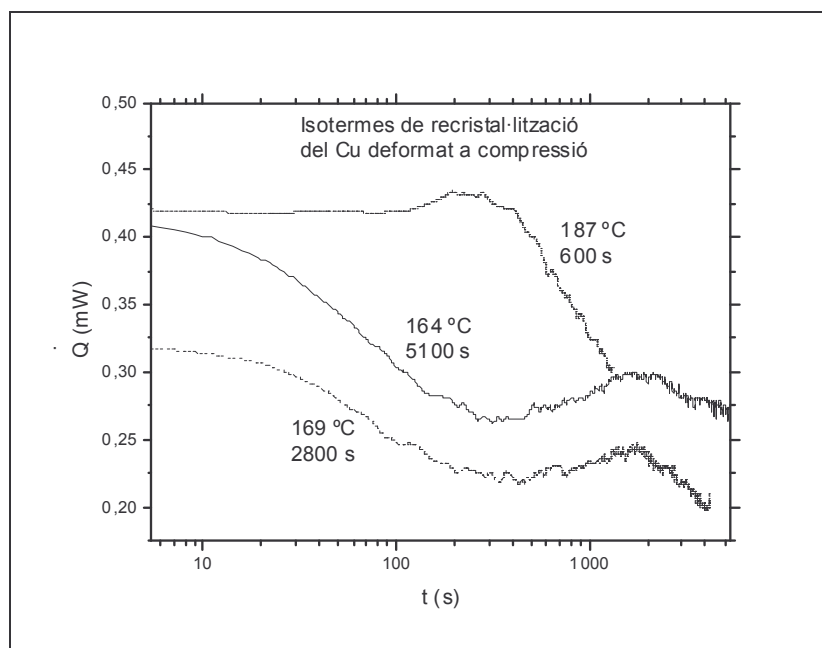
Amb el mateix procediment es determina el temps per a 164 °C. El temps necessari per assolir el 50 % de la recristal·lització és de 85 minuts.

Amb el procediment invers, es fixa un temps de 10 minuts (600 segons) per assolir $\alpha = 0,5$. Aleshores, la temperatura isoterma necessària es calcula com segueix:

$$k = \frac{-\ln(1-0,5)}{600^{3,29}} = 4,95 \cdot 10^{-10}$$

$$T = \frac{4,88}{8,62 \cdot 10^{-5} \cdot \ln \frac{1,25 \cdot 10^{44}}{4,95 \cdot 10^{-10}}} = 460K = 187^\circ C$$

Al Gràfic 27 es presenten els termogrames isoterms corresponents a les tres prediccions. Es representen en escala logarítmica de temps per tal de visionar més fàcilment la forma del pic.



Gràfic 27. Termogrames isoterms corresponents a les prediccions fetes a partir dels paràmetres cinètics d'Avrami obtinguts dels experiments a velocitat d'escalfament constant.

Amb la representació gràfica dels termogrames isoterms es veu clar que no són els experiments més naturals per a la calorimetria diferencial. Com que el temps de recristal·lització és llarg, el senyal és massa dèbil per a poder-lo distingir de les inestabilitats de la línia de base.

3.3.2. Anàlisi de la recristal·lització isoterma a partir de la duresa

En vista de la dificultat que representa analitzar la recristal·lització a baixa temperatura amb el calorímetre, es proposa un experiment per a la determinació del grau de recristal·lització al llarg del temps. Es particularitza a 169 °C.

S'introdueixen 5 mostres deformades a compressió dins al calorímetre programat amb una isoterma a la temperatura corresponent. Es van retirant les mostres al llarg de la durada de l'experiment, de tal manera que, al final, es tenen provetes amb diferents valors d' α .

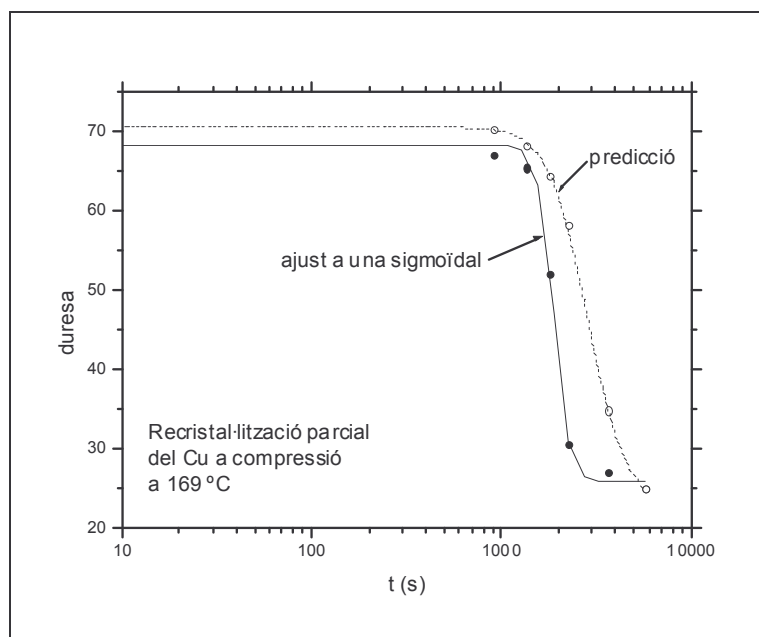
Per tal de comprovar el progrés de la recristal·lització, se'n mesura la duresa. A la Taula 11 es recullen els valors de la recristal·lització segons la cinètica d'Avrami i la duresa corresponent. El primer i l'últim corresponen a una mostra sense recoure i a una mostra recuita a β constant, respectivament.

t (s)	α (predicció)	duresa
0,1	0	71
900	0,016	67
1350	0,059	65,5
1800	0,145	52
2250	0,279	30,5
3600	0,785	27
5700	1	25

Taula 11. Dureses corresponents a les recristal·litzacions parcials a temperatura constant de 169 °C.

Observant els valors del grau de recristal·lització s'aprecia que es necessita un temps prou important per a iniciar-se. Però que, a partir d'un cert instant, el procés s'accelera, té lloc ràpidament.

Per tal de veure com evoluciona la duresa al llarg dels experiments isoterms, i al llarg de la recristal·lització, es representen els punts de la Taula 11 i s'ajusten a una corba sigmoïdal. La representació es pot observar al Gràfic 28. La meitat de la disminució de la duresa s'assoleix al voltant dels 32 minuts. Al mateix gràfic es representa quina seria l'evolució esperada de la duresa a partir dels valors d'" α " predits per la cinètica d'Avrami. Tot i que la comparació amb els valors experimentals no és directa, ja que no es coneix la relació exacta entre duresa i grau de recristal·lització, es pot considerar el resultat satisfactori.



Gràfic 28. Representació de la duresa en funció del temps per a un experiment isotèrmic a 169 °C. Predicció de la duresa a partir dels valors esperats d' α'' segons la cinètica d'Avrami.

3.3.3. Predicció de la cristal·lització isoterma a temperatura elevada

A la indústria pot ser interessant el fet d'aconseguir un recuit pràcticament instantani, és a dir, en menys d'un segon. Com és lògic, no es pot aconseguir el termograma de l'experiment, ja que l'equip no permet analitzar senyals tan ràpids. Però sí es pot dur a terme la predicció de la temperatura de cristal·lització isoterma a partir dels experiments en funció de β . Així, es determina que, a 330 °C, s'assoleix una recristal·lització del 50 % en menys d'una dècima de segon (0,085 s).

L'experiment s'ha realitzat submergeint durant un temps aproximat de 2 segons la mostra de Cu dins de plom fos mantingut a 330 °C. Aquest manteniment es fa dins el forn. I el plom es troba contingut dins un petit bol ceràmic. L'avantatge de l'ús del plom resideix en la facilitat de separació del coure. En refredar-se, un simple copet separa els dos metalls.

Per tal de comprovar la recristal·lització de la mostra, se'n determina la duresa (s'obté un valor de 26) que, comparada amb la d'una mostra ja recuita a velocitat d'escalfament constant, confirma la predicció.

3.3.4. Conclusions parcials

- Tot i que la calorimetria no permet analitzar experiments de recristal·lització isoterma a temperatures baixes o elevades, es mostra que, a partir dels paràmetres cinètics extrets dels experiments a velocitat d'escalfament constant, es pot realitzar una predicció raonablement acurada.
- Per a 169 °C s'ha predit un temps de 47 minuts per assolir una α del 50 %. I ha resultat que, passada la mitja hora d'experiment, la duresa ha disminuït la meitat del que ha de disminuir durant el recuit.
- Per a 330 °C es prediu un valor de $t_{0,5} \approx 0,1$ s. Un experiment realitzat tot submergint una mostra en plom fos indica que la recristal·lització és molt ràpida (es completa en menys de 2 segons).

3.4. Anàlisi microscòpica

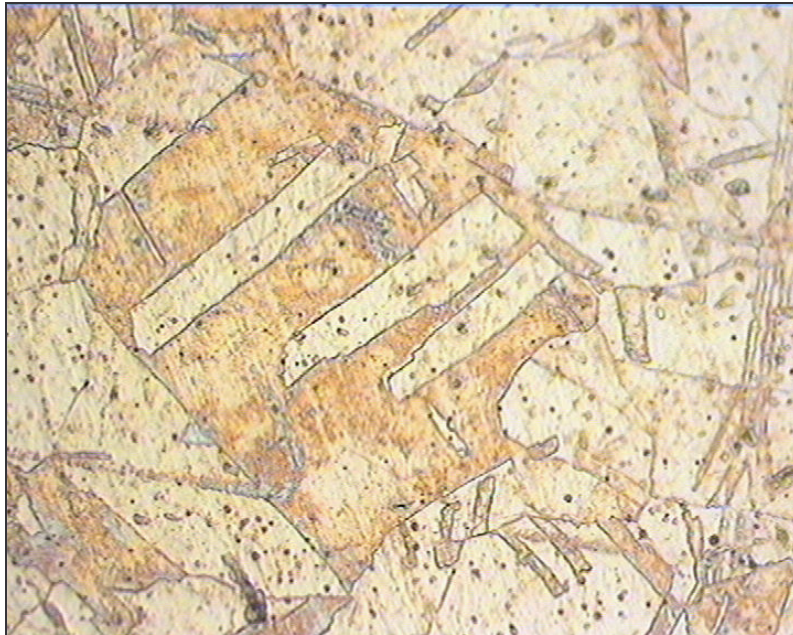
Amb l'ajuda del microscopi òptic s'observa la microestructura de les mostres de coure. És possible veure la mida de gra, la distribució, els defectes, l'alineació dels grans ... En el present estudi, es mostren tres micrografies. Cadascuna correspon a diferents moments del procés de recristal·lització. Es pretén observar el que la teoria de l'apartat 2.1.1. exposa. També es mostra un detall de la mostra deformada a tracció sense recoure, i una comparació de la mida de gra entre l'inici de la recristal·lització i la seva fi.

La Micrografia 1 correspon a una mostra de coure deformat en fred a tracció. És l'estructura agra, on els grans són allargats, i hi ha defectes puntuals i dislocacions.



Micrografia 1. Coure deformat en fred a tracció. S'observa el desordre i l'allargament dels grans. (x20, 0,375 mm reals de base)

Per veure amb més detall els defectes creats com a conseqüència de la deformació a tracció, a la Micrografia 2 es mostra un gra on s'observen les macles.



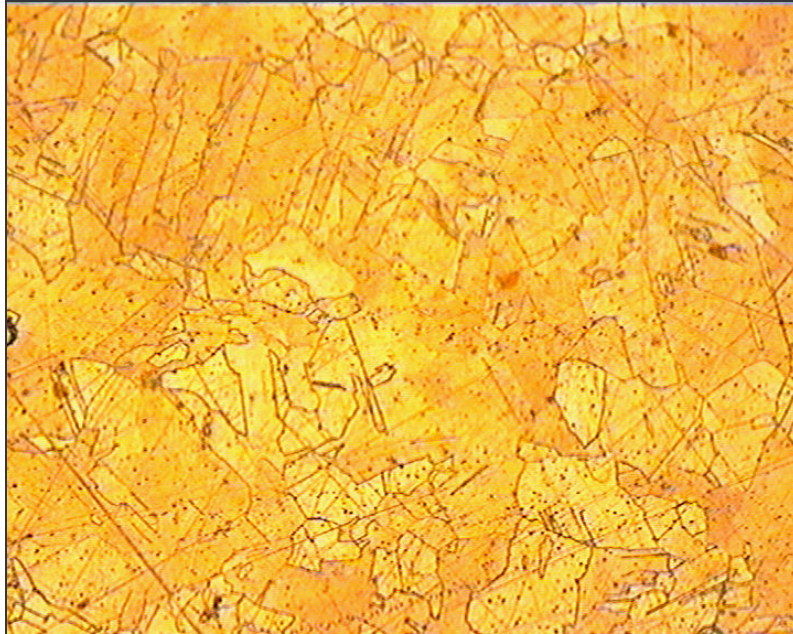
Micrografia 2. Coure deformat en fred a tracció. Detall de les macles d'un gra. (x50, 0,15 mm reals de base)

A la Micrografia 3 es mostra l'inici de la recristal·lització. Nucleen nous grans lliures de defectes, gràcies a la disminució de la quantitat de dislocacions.



Micrografia 3. Coure deformat en fred a tracció. Inici de la recristal·lització. Grans petits i ordenats. (x20, 0,375 mm reals de base)

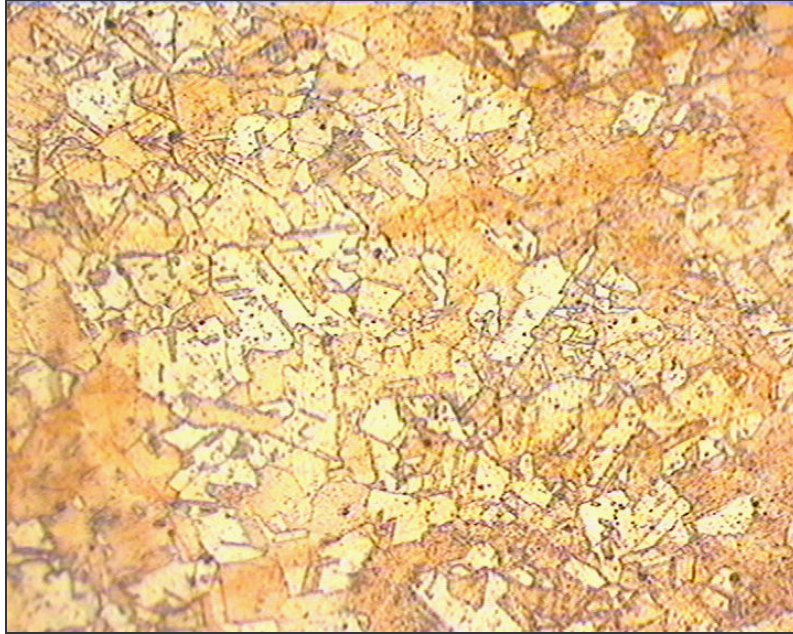
La matriu treballada en fred es consumeix per donar pas al creixement dels grans. La Micrografia 4 correspon al coure completament recristal·litzat.



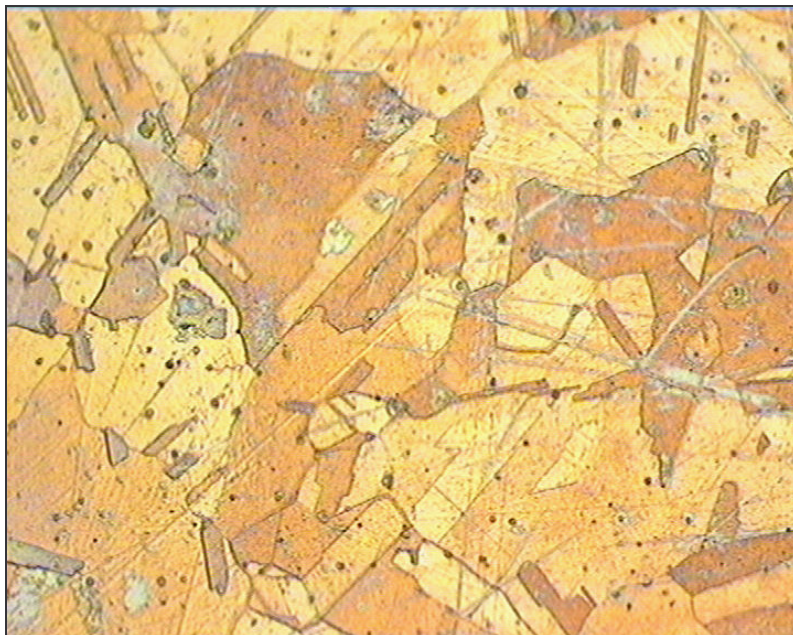
Micrografia 4. Coure deformat en fred a tracció. Recristal·lització total.
Els grans ja han crescut. No hi ha defectes. (x20, 0,375 mm reals de base)

La microscòpia òptica es mostra una tècnica adequada per tal de controlar el procés de recristal·lització. No obstant, l'obtenció de resultats requereix d'un laboriós procés d'inclusió, polit i atac químic de les mostres. Per tant, el control no és immediat, com en el cas de la duresa. Ara bé, sí que dóna més informació, doncs permet l'observació de la microestructura i dels seus canvis al llarg dels tractaments de deformació i recristal·lització.

A les Micrografies 5 i 6 es presenten dos camps microscòpics corresponents a l'inici de la recristal·lització i a la seva fi. La intenció és la de mostrar la diferent mida de gra, el creixement de gra que té lloc durant la recristal·lització.



Micrografia 5. Coure deformat en fred a tracció. Recristal·lització parcial.
La mida dels grans és petita; encara no s'ha donat creixement.
(x50, 0,15 mm reals de base)



Micrografia 6. Coure deformat en fred a tracció. Recristal·lització total.
La mida dels grans és gran; ja ha finalitzat el creixement.
(x50, 0,15 mm reals de base)

4. Resum del pressupost

Concepte	Cost (€)
<i>Mà d'obra</i>	415,91
Tècnic universitari	415,91
<i>Material i instal·lacions</i>	6381,48
Calorimetries	6039,00
Assaigs de deformació	127,08
Durometries	18,94
Inclusions	17,68
Microscòpia	138,78
Material divers	40,00
TOTAL	6797,39 €

El cost total és de sis mil set-cents noranta-set euros amb trenta-nou cèntims.

Nom i Cognoms:

D.N.I.:

Data:

Signatura:

5. Conclusions generals i perspectives de futur

- Els objectius del projecte han estat assolits en la seva totalitat, si bé per a mostres deformades a compressió.
- La inestabilitat de la línia de base del calorímetre és un clar problema alhora de realitzar els experiments.
- Les correccions de τ_{LAG} i τ_{SIGNAL} resulten molt importants. I ho són més en augmentar la velocitat d'escalfament.
- La deformació a compressió permet l'acumulació de més energia que la deformació a tracció, tant pel propi mètode com pel fet que el grau de deformació és més elevat que a tracció.
- La possibilitat de major deformació afavoreix la recristal·lització a temperatures més baixes.
- El major valor de l'entalpia de les mostres deformades a compressió permet disminuir la influència de la desestabilització de la línia de base, així com la programació d'experiments a velocitat d'escalfament baixa.
- La recristal·lització del coure segueix la cinètica d'Avrami només de manera aproximada.
- Tot i que la calorimetria no permet analitzar experiments de recristal·lització isoterma a temperatures baixes o elevades, es mostra que, a partir dels paràmetres cinètics extrems dels experiments a velocitat d'escalfament constant, es pot realitzar una predicció raonablement acurada.
- Les durometries aporten informació fiable sobre el grau de recristal·lització.
- La microscòpia òptica és útil per a l'observació dels canvis microestructurals durant el procés de recristal·lització. Però no és immediata; requereix d'una laboriosa preparació de mostres.

Les perspectives de futur són:

- Millorar la línia de base del calorímetre, per tal de poder treballar amb senyals dèbils.
- Trobar un mètode de deformació a compressió que eviti la forma de barril, essent ràpid com el de deformació a tracció.
- Aprofundir i seguir treballant en la predicció de recuits isoterms a partir de la cinètica d'Avrami, doncs els resultats obtinguts són esperançadors.
- Aplicar les prediccions en processos industrials de recuit en continu.
- Realitzar una corba de calibratge de la duresa en funció del grau de recristal·lització.

Nom i Cognoms:

D.N.I.:

Data:

Signatura:

6. Bibliografia

- [1] Askeland, Donald R. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Madrid: International Thomson Editores, 2001.
- [2] Humphreys, F.J., M. Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. 1a ed. corregida. Gran Bretanya: Pergamon, 1996.
- [3] Martin, J.W., R.D. Doherty, i B. Cantor. *Stability of microstructure in metallic systems*. 2a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [4] Roura, Pere. *Apunts de calorimetria diferencial*. Girona: 2001.
- [5] Smith, William Fortune. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. Madrid: McGraw-Hill, 1998.
- [6] Verhoeven, John D. *Fundamentos de metalurgia física*. México: Limusa, 1987.

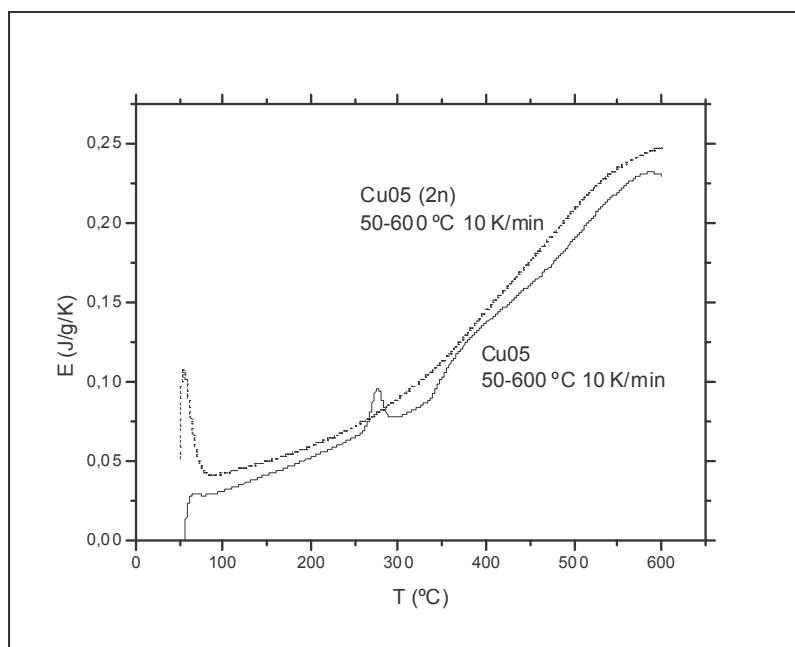
A. Termogrames

Aquest annex recull la majoria dels termogrames realitzats i analitzats durant el present estudi.

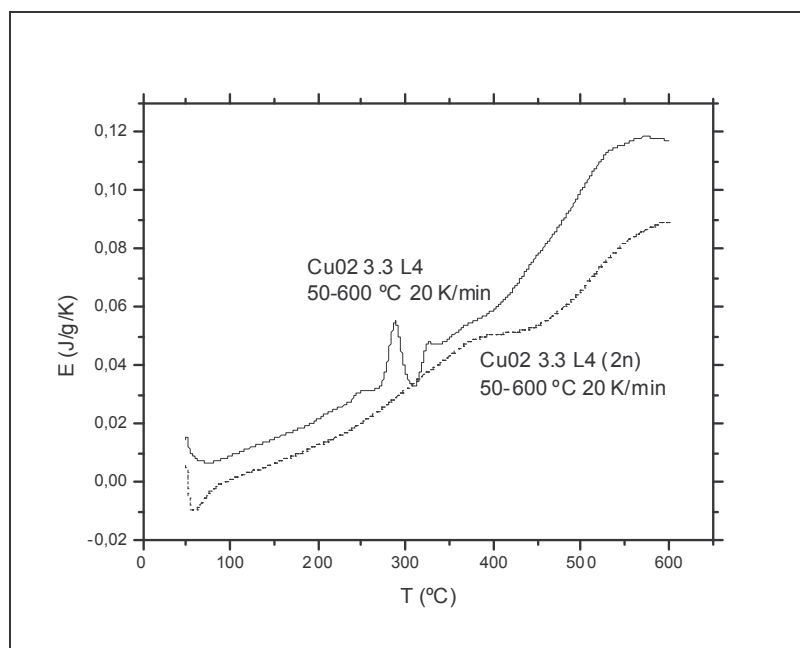
Els experiments a velocitat d'escalfament constant es troben ordenats de menor a major β .

I els isoterms, de menor a major temperatura.

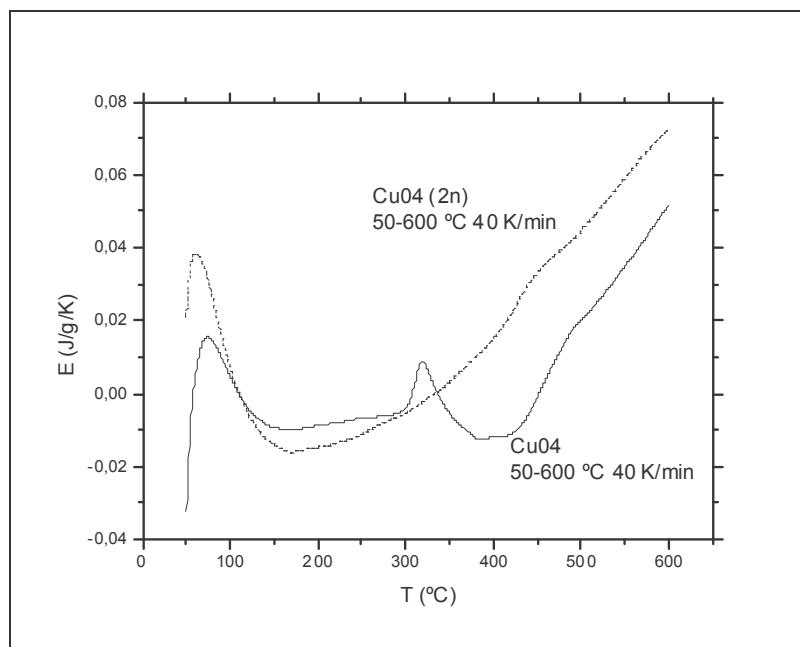
A.1. Coure comercial deformat a tracció i recuit a β constant



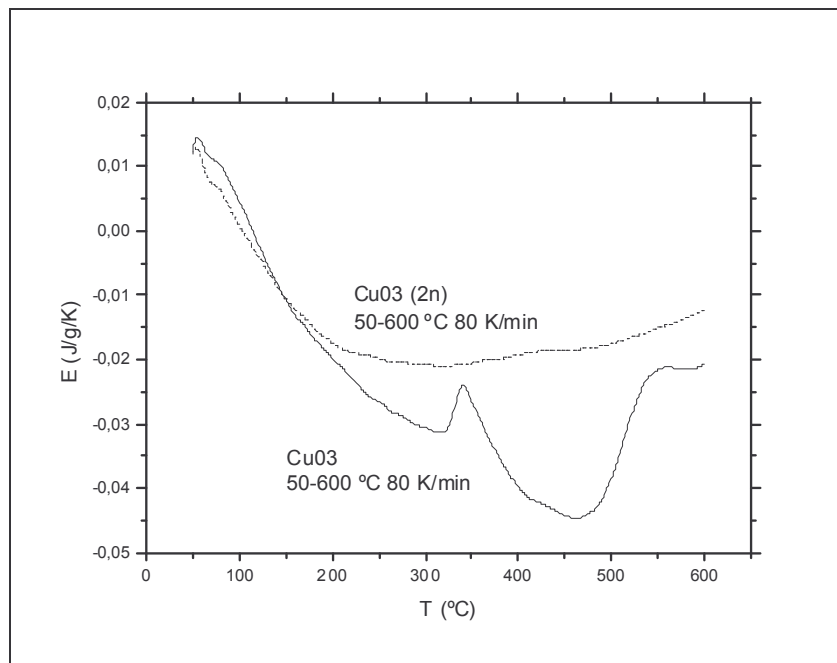
Termograma 1. Coure comercial deformat a tracció i recuit a 10 K/min.



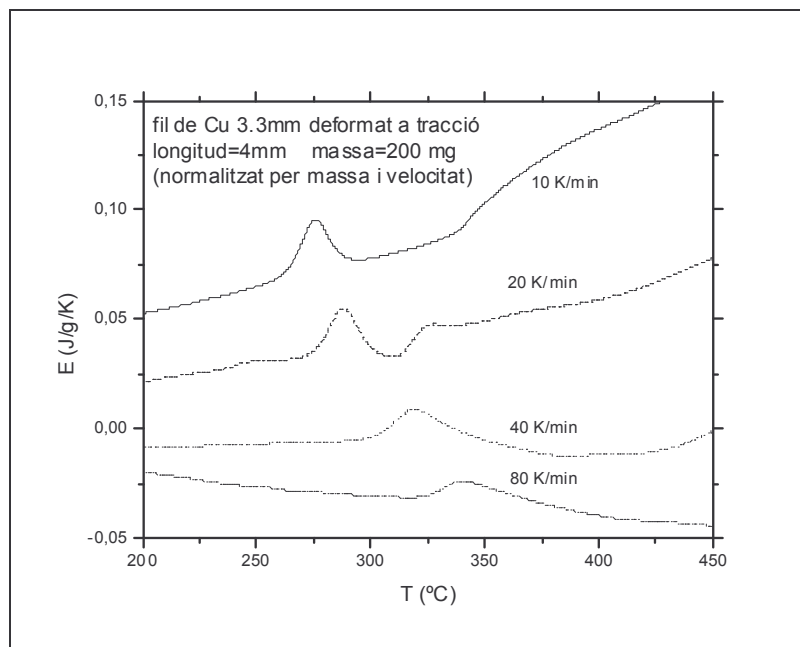
Termograma 2. Coure comercial deformat a tracció i recuit a 20 K/min.



Termograma 3. Coure comercial deformat a tracció i recuit a 40 K/min.



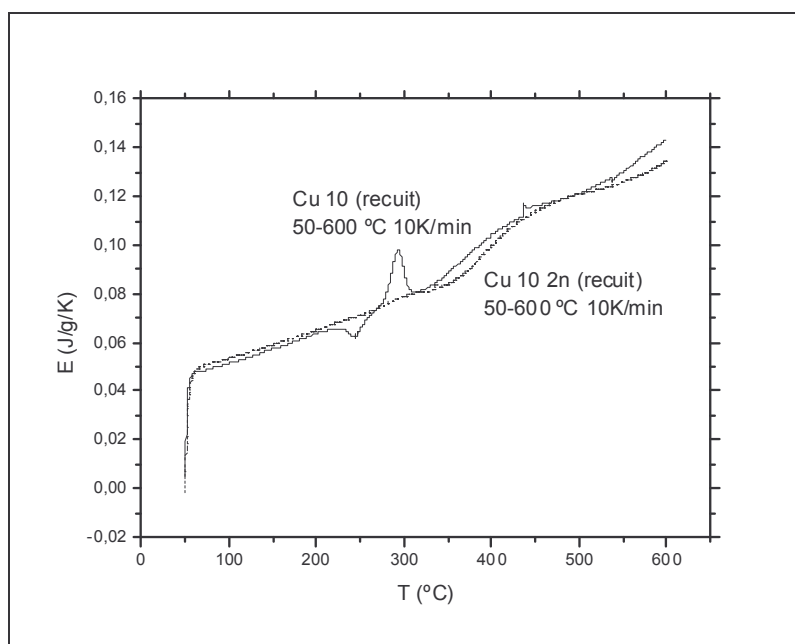
Termograma 4. Coure comercial deformat a tracció i recuit a 80 K/min.



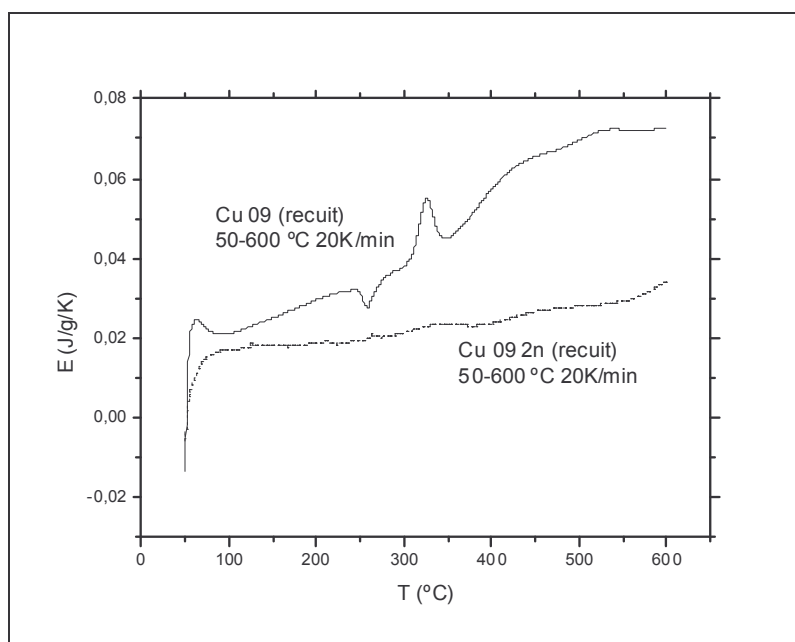
Termograma 5. Coure comercial deformat a tracció.

Resum dels experiments.

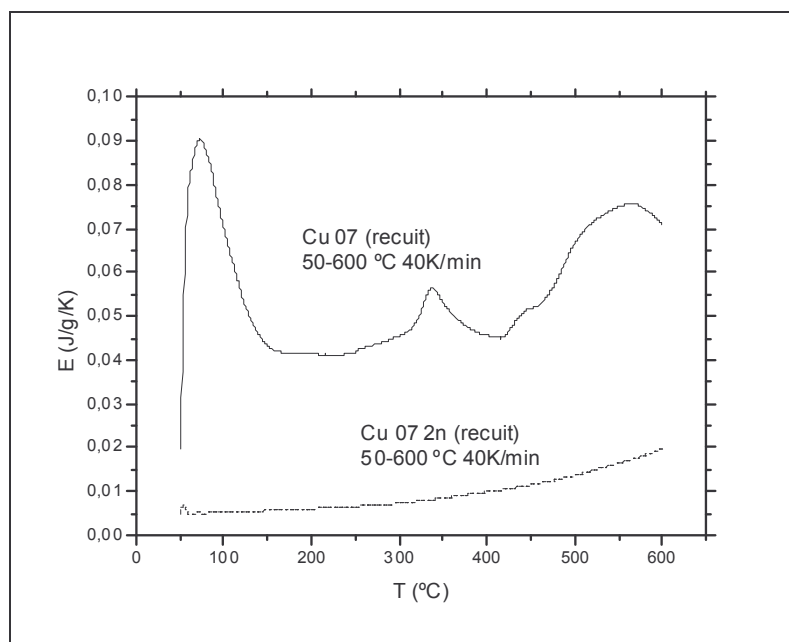
A.2. Coure recuit deformat a tracció i recuit a β constant



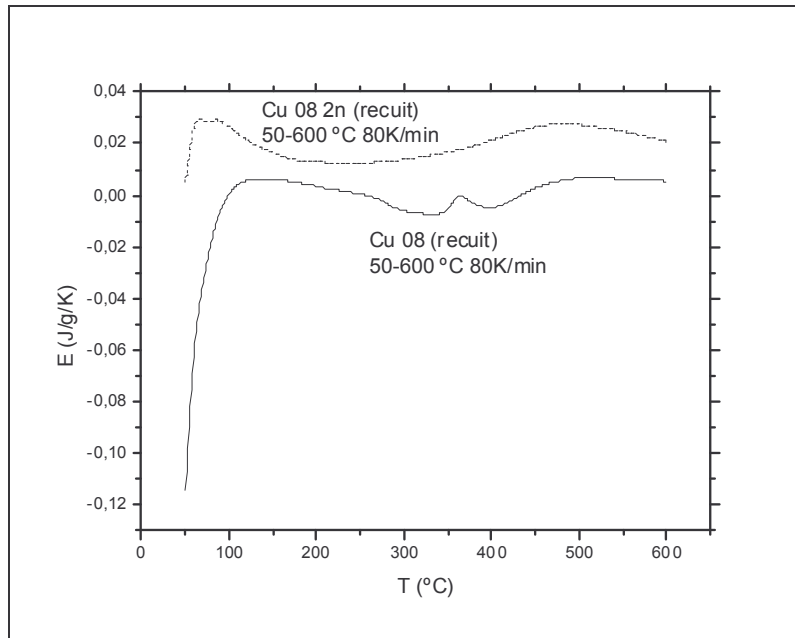
Termograma 6. Coure recuit deformat a tracció i recuit a 10 K/min.



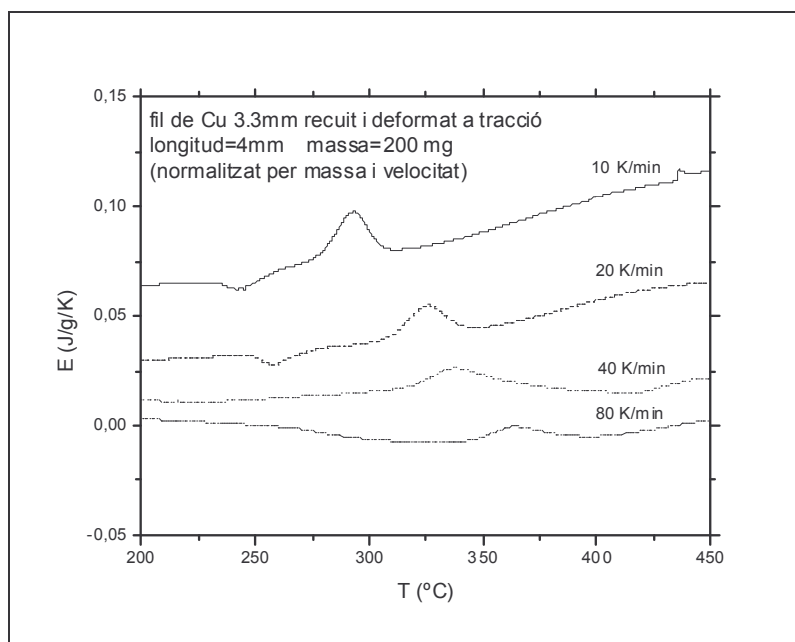
Termograma 7. Coure recuit deformat a tracció i recuit a 20 K/min.



Termograma 8. Coure recuit deformat a tracció i recuit a 40 K/min.

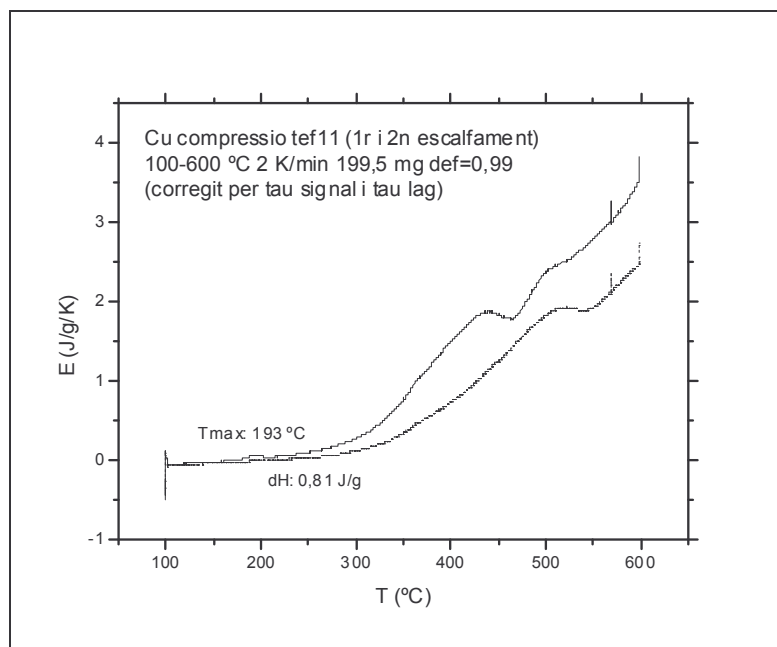


Termograma 9. Coure recuit deformat a tracció i recuit a 80 K/min.

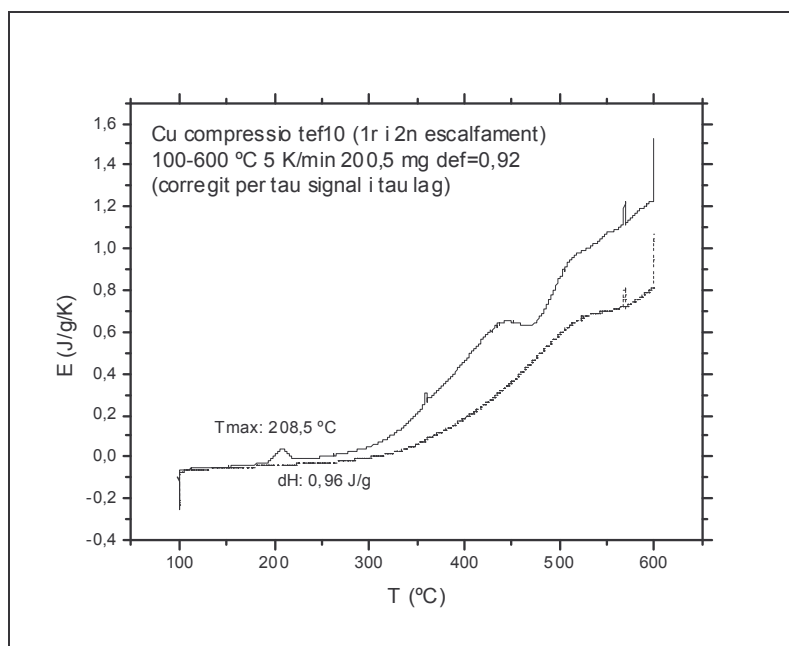


Termograma 10. Coure recuit deformat a tracció. Resum dels experiments.

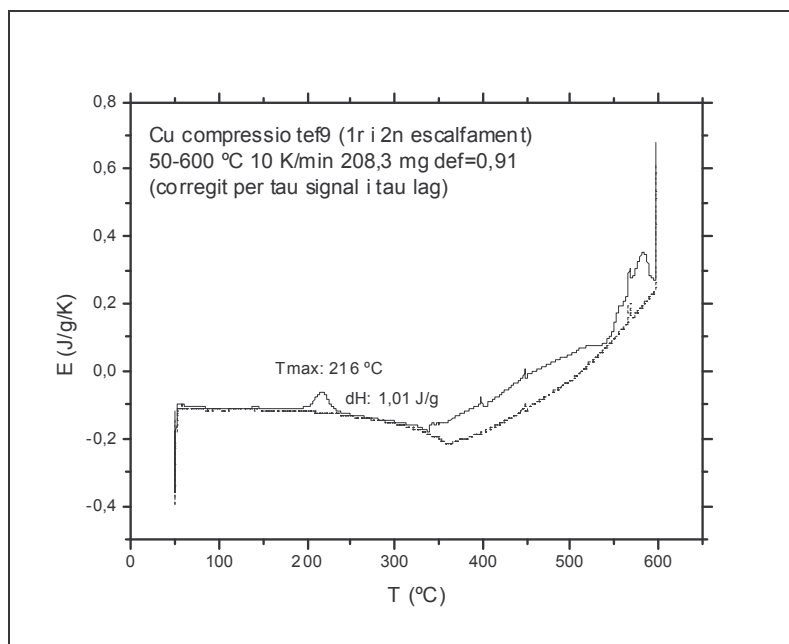
A.3. Coure comercial deformat a compressió i recuit a β constant



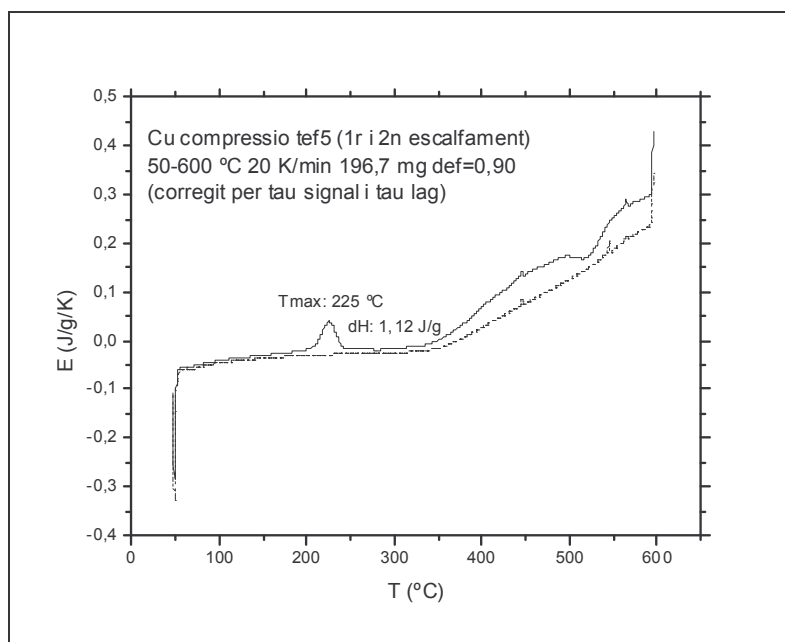
Termograma 11. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 2 K/min.



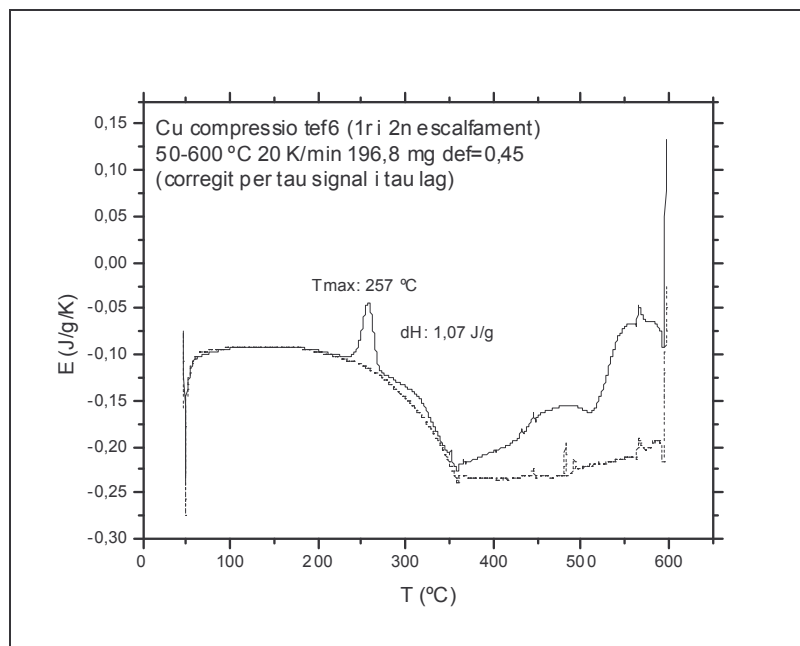
Termograma 12. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 5 K/min.



Termograma 13. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 10 K/min.

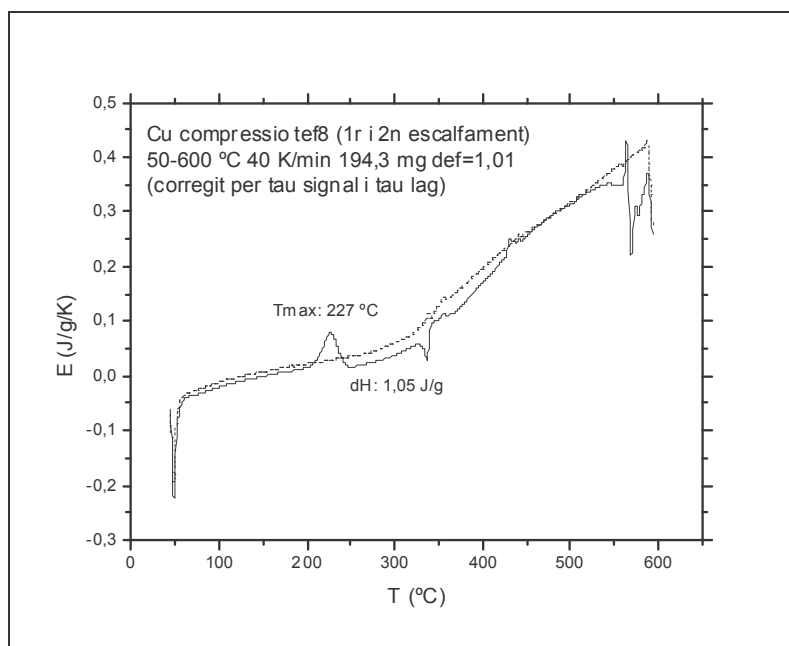


Termograma 14. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 20 K/min.

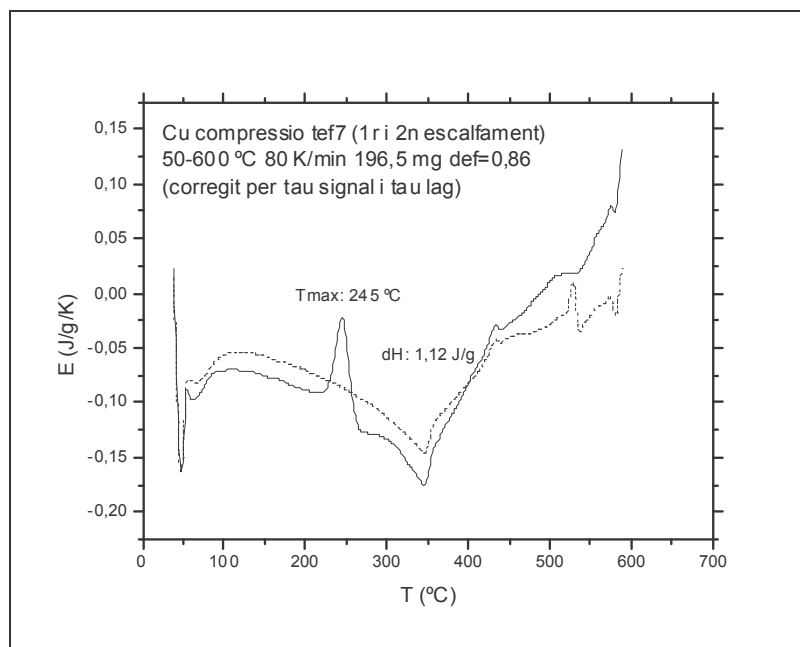


Termograma 15. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 20 K/min.

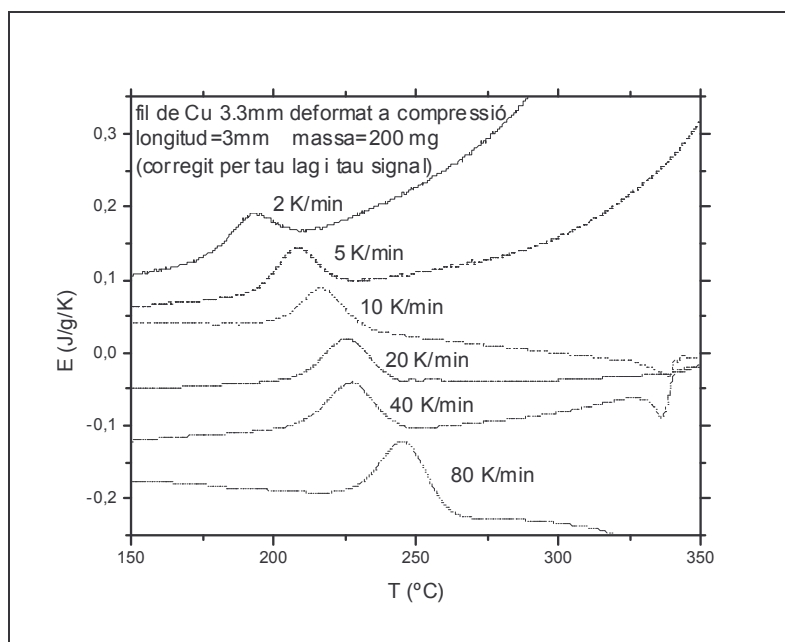
La deformació és la meitat que en la resta de termogrames de la sèrie.



Termograma 16. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 40 K/min.



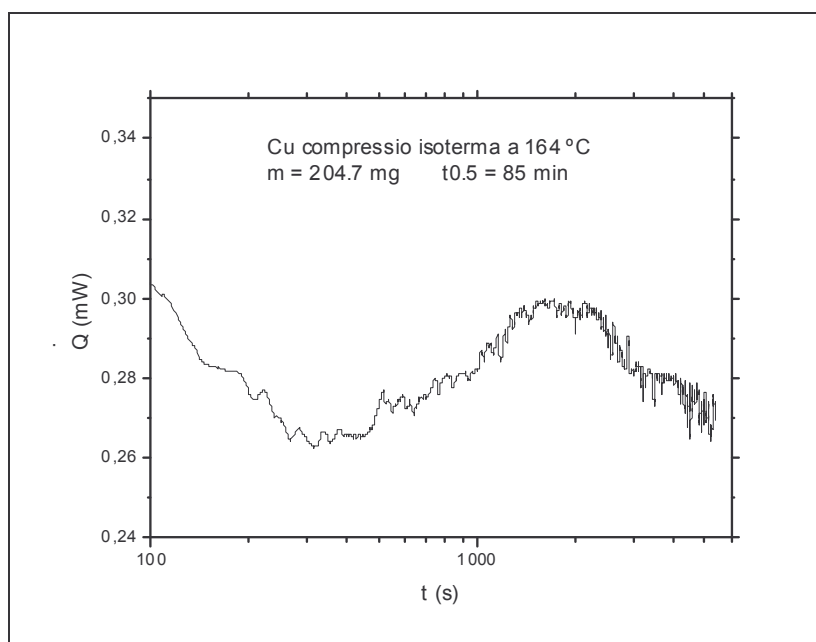
Termograma 17. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 80 K/min.



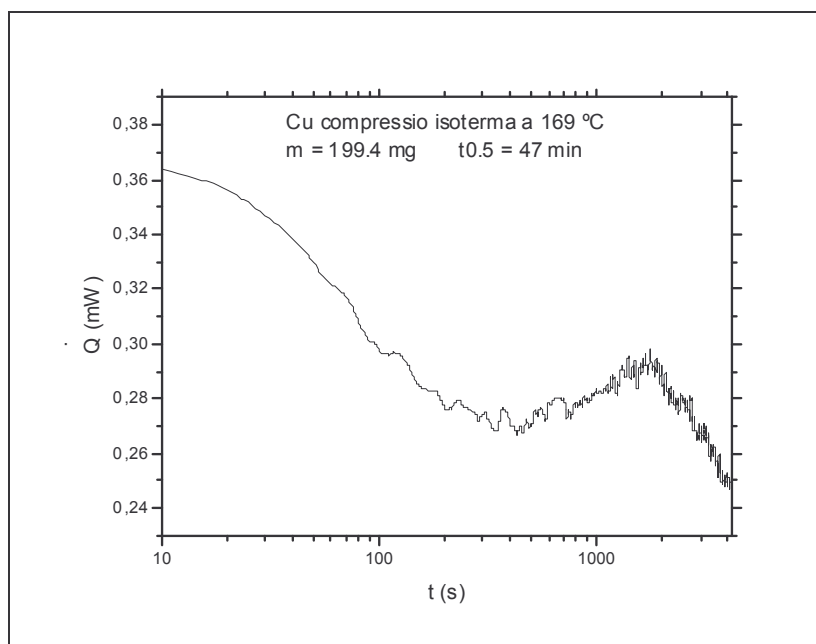
Termograma 18. Coure comercial deformat a compressió.

Resum dels experiments.

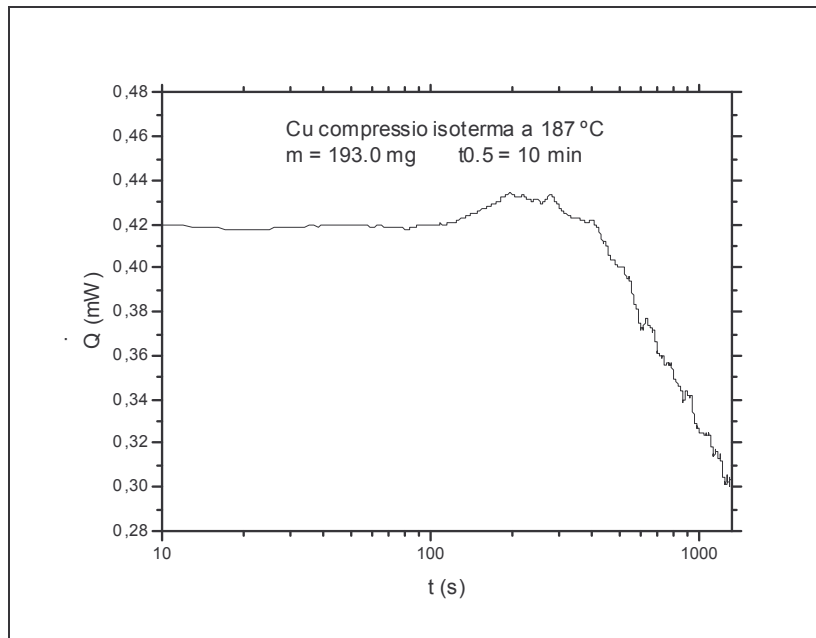
A.4. Coure comercial deformat a compressió i recuit a T constant



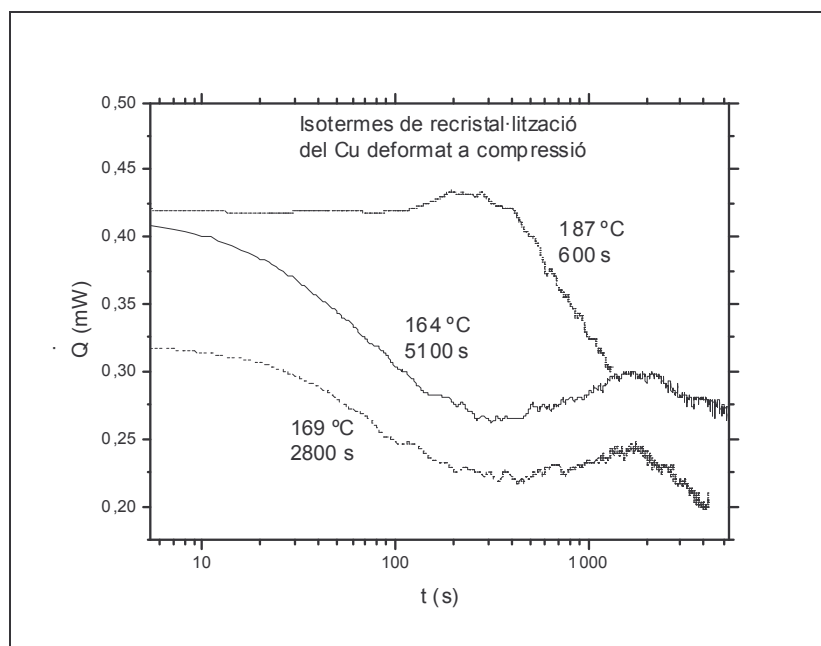
Termograma 19. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 164 °C.



Termograma 20. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 169 °C.



Termograma 21. Coure comercial deformat a compressió i recuit a 187 °C.



Termograma 19. Coure comercial deformat a compressió i recuit a temperatura constant. Resum dels experiments.

B. Pressupost

El present treball és un estudi. I, com a tal, ha tingut unes despeses de realització, que són les contemplades en aquest apartat. No és un pressupost. És el cost real de l'estudi.

Els costos unitaris de mà d'obra, material i instal·lacions es troben a la Taula 12.

Concepte	Cost unitari
Tècnic	37,81 € / h
Calorimetria	109,80 € / u
Assaigs de deformació	42,36 € / h
Duresa	18,94 € / h
Microscòpia òptica	23,13 € / h
Inclusió	2,21 € / u

Taula 12. Cost unitari de mà d'obra, material i instal·lacions.

El cost de tècnic correspon a les consultes realitzades i ajudes rebudes per part del personal de la Universitat. En total han estat onze hores, que representen un cost de 358,54 € més el 16 % d'I.V.A., 415,91 €.

L'estudi calorimètric de les provetes comporta un cost de 5206,03 € sense I.V.A. i 6039,00 € totals, doncs s'han realitzat cinquanta-cinc calorimetries.

Els assaigs de deformació per a tracció i per a compressió han durat tres hores. Per tant, els cost correspon a 109,55 € sense I.V.A. i 127,08 € amb l'impost corresponent.

Les durometries han consumit una hora d'assaigs. Així, el cost és 16,33 € sense I.V.A. i 18,94 € amb l'I.V.A.

Per a la realització de les micrografies ha estat necessari realitzar inclusions de les mostres de coure i observar-les al microscopi òptic. S'han realitzat un total de vuit inclusions que, a

2,21 € (I.V.A. inclòs) cadascuna, sumen 17,68 €. Les hores d'observació microscòpica han estat sis i, per tant, el cost és de 119,64, € sense I.V.A. i 138,78 € totals.

Finalment, i dins l'apartat de materials varis, es compten els productes usats no inclosos dins els preus dels assaigs, així com el material emprat. El cost és de 40,00 € (I.V.A. inclòs).

El cost total de la mà d'obra del present estudi és de 415,91 €. I el del material i l'ús de les instal·lacions és de 6381,48 €. El cost total de l'estudi és de 6797,39 €.

A la següent pàgina es troben tots aquests totals.

Estudi per calorimetria del recuit i
la recristal·lització de coure trefilat

Memòria

Concepte	Cost (€)
<i>Mà d'obra</i>	415,91
Tècnic universitari	415,91
<i>Material i instal·lacions</i>	6381,48
Calorimetries	6039,00
Assaigs de deformació.....	127,08
Durometries	18,94
Inclusions.....	17,68
Microscòpia	138,78
Material divers.....	40,00
TOTAL	6797,39 €

El cost total és de sis mil set-cents noranta-set euros amb trenta-nou cèntims.

Nom i Cognoms:

D.N.I.:

Data:

Signatura: