



**Departament de Ciència dels
Materials i Enginyeria Metal·lúrgica**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

**RELACIÓN MICROESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE COBRE SOMETIDO A
DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA
MEDIANTE PRESIÓN EN CANAL ANGULAR
DE SECCIÓN CONSTANTE**

Tesis doctoral

Oscar Fabián Higuera Cobos

Director: Dr. José María Cabrera Marrero

Universitat Politècnica de Catalunya

**Departamento de Ciencia de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica**

Barcelona, 2013

A mis Padres, Lucila y Josué
A mi esposa, Betsy Adriana
A mi tía, María Inés
A mi nena, Lunita
A toda mi familia

AGRADECIMIENTOS

Durante el desarrollo de mis estudios de doctorado he conocido muchas personas e instituciones, las cuales de una u otra manera han aportado su granito de arena para el desarrollo de mi Tesis Doctoral. A todos muchas gracias. Sin embargo, quiero expresar agradecimientos especiales a ciertas personas, las cuales fueron determinantes para llevar a feliz término mi trabajo.

En primera medida quisiera agradecer al Dr. José María Cabrera Marrero, director de esta tesis, por su amistad, apoyo, paciencia y disponibilidad durante estos 4 años de trabajo. Muchas gracias Dr. Cabrera por la paciencia a la hora de leer mis múltiples correos y el tiempo dedicado a la discusión de temas académicos. Sus valiosos aportes y críticas contribuyeron de manera decisiva al desarrollo de esta tesis. Espero que en un futuro no muy lejano podamos volver a trabajar. Además, quiero ofrecer un agradecimiento especial al Profesor José Antonio Benito Paramo, por su buen humor, asesoramiento científico y comentarios muy valiosos para la realización de esta tesis.

A todos los miembros del grupo de investigación (PROCOMAME), en especial a Ana Hernández y Ahmed Boulaajaj, gracias por su amistad y apoyo constante. Igualmente agradezco a todo el personal del CTM, especialmente a Carles Abad por su rápida gestión en el maquinado de las probetas para microtracción, conductividad eléctrica y EBSD. Igualmente gracias al Dr. Pablo Rodríguez por su amistad y colaboración en todo lo referente al análisis de textura.

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Jonathan Berríos, por su ayuda en todo lo referente a los ensayos de fatiga y a Merichel Molmeneu del Grupo de Biomateriales de la UPC, por el apoyo ofrecido en los ensayos de DSC. Igualmente a Isaac López-Insa por su paciencia y apoyo permanente en lo referente a las múltiples sesiones de microscopía electrónica y a Pedro Rodríguez por su apoyo informático.

Me gustaría agradecer a mis compañeros y amigos de doctorado, Elio, Jorge, Gonzalo y Jairo, con quienes he compartido muchas horas de trabajo y de entrenamiento en el gimnasio de la UPC. Los buenos y malos momentos vividos hicieron mi estancia en la UPC una experiencia memorable.

Un agradecimiento especial para todos los becarios con los que he tenido el placer de trabajar, durante mi estancia en la UPC. En especial quiero resaltar a dos personas con las cuales he tenido una relación más cercana durante sus estancias en Barcelona: al profesor Francisco Reyes Calderón y a la Dra. Florina Diana Dumitru gracias por su amistad, apoyo técnico y por siempre estar dispuestos a colaborar. A los dos muchísimas gracias.

Finalmente, quiero dar las gracias a mi familia y especialmente a mi esposa, Betsy Adriana y a mi nena Lunita, por su apoyo incondicional, comprensión, paciencia y estímulo constante durante el desarrollo de esta tesis doctoral.

INSTITUCIONES

Me gustaría agradecer la importante contribución de diferentes instituciones que han permitido llegar a feliz término mis estudios doctorales:

A la empresa La Farga Lacambra, por la donación del material, su apoyo y soporte técnico para realización de este trabajo.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación recibida a través de los proyectos CICYT DPI2005-09324-C02-01 y MAT2008-06793-C02-01.

A la Generalitat de Catalunya por la financiación recibida a través del proyecto CuNa, a través del programa Nucli RD 10-1-0048 cofinanciado por ACC10 y el FEDER en el marco del Programa Operativo de Catalunya 2007-2013.

A la Fundació CTM Centre Tecnològic por el apoyo técnico y financiero para la realización y culminación de mis estudios Doctorales.

Finalmente, a la Universidad Tecnológica de Pereira por adjudicarme la comisión de estudios que permitió la realización de este doctorado.

RESUMEN

Muestras de cobre electrolítico (ETP) y refinado al fuego (FRHC) previamente recocidas durante 30 minutos a una temperatura de 600 °C, fueron sometidas a presión en canal angular de sección constante (ECAP) a temperatura ambiente hasta un máximo de 16 pases ($\epsilon \sim 1$ por pase) siguiendo la ruta Bc en una matriz con un ángulo interno de 90° y un ángulo exterior de 37°. La caracterización microestructural se determinó mediante la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Las propiedades mecánicas después de cada pase se evaluaron por ensayos de tracción, microdureza y fatiga. Además, se utilizó la calorimetría de barrido diferencial (DSC) para estimar la energía almacenada durante la deformación y la temperatura de recristalización después de cada pase por ECAP. En cuanto a las propiedades eléctricas se correlacionaron con la energía asociada a los defectos inducidos durante el proceso ECAP y con el comportamiento microestructural observado.

Las características microestructurales muestran una microestructura estable para el cobre FRHC y bimodal para el cobre ETP después de cuatro pases. Se analizó el efecto de la textura inicial sobre la evolución de la textura después del proceso de ECAP para todos los materiales. Los materiales en estado de recocido presentaron una marcada anisotropía, la cual se mantiene después del proceso ECAP, observándose una preferencia hacia la fibra $\langle 110 \rangle$. Las texturas obtenidas para los cobres en estudio, después de cada pasada por ECAP, presentan orientaciones predominantes con distribuciones continuas a lo largo de fibras de orientación con textura de corte simple.

Desde el punto de vista mecánico, se observó que la mejora en las propiedades mecánicas de los cobres ETP y FRHC ocurre gradualmente con el número de pasadas por ECAP, obteniéndose un estado estable después de 4 pases en la sección longitudinal y después de 2 pases en la sección transversal. En cuanto al comportamiento a fatiga, se observó una mejora significativa para los dos cobres en estudio después de 8 pases por ECAP en comparación con los de cobres recocidos. Por último, los resultados de DSC mostraron que la energía almacenada en los materiales se incrementa con el grado de deformación impartida por ECAP, mientras que la temperatura de recristalización disminuye significativamente. De manera similar, se observó que la conductividad eléctrica disminuye con el incremento de la deformación. Sin embargo, esta reducción no fue muy significativa si se tiene en cuenta el grado de deformación aplicada a las muestras.

ABSTRACT

Samples of electrolytic tough pitch (ETP) and fire refined high conductivity (FRHC) copper previously annealed for 30 minutes at a temperature of 600 °C, were subjected to equal-channel angular pressing (ECAP) for up to 16 passes ($\epsilon \sim 1$ per pass) at room temperature following route Bc, using an ECAP die with an inner angle of 90° and an outer angle of 37°. The microstructural characterization was determined by electron back-scattered diffraction (EBSD) technique. The mechanical properties after each pass were evaluated by tensile tests, microhardness and fatigue. Additionally, differential scanning calorimetry (DSC) was used to estimate the stored deformation energy and the recrystallization temperature after each ECAP pass, while the electrical properties were correlated with the associated energy that results from the defects induced during the ECAP process and the observed microstructural behavior.

The microstructural features show a stable microstructure for the FRHC copper and a bimodal microstructure for the ETP copper after four passes. The effect of the initial texture on the evolution of texture after the ECAP process for all materials was analyzed. The annealed materials showed a marked anisotropy, which remains after the ECAP process, showing a preference for the $\langle 110 \rangle$ fiber. The textures obtained for the investigated coppers after each ECAP pass exhibit predominant orientations with continuous distributions along the orientation fiber with simple shear texture. From a mechanical point of view, an improvement in the mechanical properties for the ETP1 and FRHC coppers occurs gradually with the number of ECAP passes, obtaining a stable state after 4 passes in longitudinal section and after 2 passes in cross section. The fatigue behavior shows a significant improvement in the fatigue life for both the ETP2 and FRHC coppers subjected to 8 ECAP passes compared with the annealed coppers. Finally, the DSC results showed that the stored energy in materials increases with the degree of deformation imparted by ECAP, while the recrystallization temperature significantly decreases. Similarly, it was found that the electrical conductivity decreases with increasing deformation. However, this reduction was not significant when taking into account the degree of strain applied to the samples. The DSC results show that the stored energy rises on increasing ECAP deformation, while the recrystallization temperature decreases significantly. Similarly, electrical conductivity decreases up to a saturation state at increasing ECAP passes.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 DEFECTOS CRISTALINOS	5
2.1.1 Imperfecciones puntuales	5
2.1.2 Imperfecciones lineales	6
2.1.3 Imperfecciones de plano o superficie	13
2.1.3.1 Límites de grano en policristales	13
2.1.3.2 Límites de maclas	19
2.1.3.3 Fallas de apilamiento	27
2.1.4 Imperfecciones volumétricas	28
2.2 RECRISTALIZACIÓN	30
2.2.1 Recristalización estática	31
2.2.2 Recuperación y recristalización dinámica	32
2.2.2.1 Recristalización dinámica discontinua	34
2.2.2.2 Recristalización dinámica continua	36
2.2.2.3 Recristalización metadinámica	37
2.3 DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA	38
2.3.1 Caracterización después del procesamiento por los métodos de SPD	42
2.3.1.1 Microestructura	42
2.3.1.2 Textura	43
2.3.1.3 Propiedades mecánicas	49
2.3.1.4 Propiedades físicas	51
2.4 PRESIÓN/EXTRUSIÓN EN CANAL ANGULAR CON SECCIÓN CONSTANTE (ECAP/ECAE)	52
2.4.1 Deformación impuesta en ECAP	54
2.4.2 Rutas de procesamiento en ECAP	59
2.4.3 Sistemas de deslizamiento para las diferentes rutas de procesamiento	60
2.4.4 Patrones de corte asociados a ECAP	62
2.4.5 Factores experimentales que afectan el proceso de ECAP	62

2.4.6	Influencia del ángulo del canal Φ	63
2.4.7	Influencia del ángulo de curvatura Ψ	65
2.4.8	Influencia de la velocidad de presión	66
2.4.9	Influencia de la temperatura de presión	67
2.4.10	Influencia de la contrapresión	68
2.5	ESTADO ACTUAL DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE COBRE Y SUS ALEACIONES, PROCESADAS POR PRESIÓN EN CANAL ANGULAR DE SECCIÓN CONSTANTE	69
2.5.1	Características microestructurales después de ECAP	69
2.5.2	Texturas obtenidas por ECAP	70
2.5.3	Propiedades mecánicas y funcionales obtenidas por ECAP	73
2.5.3.1	Resistencia y ductilidad	73
2.5.3.2	Microdureza	75
2.5.3.3	Comportamiento a la fatiga	76
2.5.4	Propiedades físicas	77
2.5.4.1	Estabilidad térmica	77
2.5.4.2	Conductividad eléctrica	79
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	81
3.1	MATERIALES EMPLEADOS	82
3.2	PRESIÓN EN CANAL ANGULAR DE SECCIÓN CONSTANTE	83
3.2.1	La matriz de ECAP	83
3.2.2	Tratamiento térmico de recocido	84
3.3	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y DE TEXTURA	86
3.3.1	Preparación de las muestras	89
3.3.2	Equipo	91
3.3.3	Difracción de electrones retrodispersados de cobre	93
3.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	97
3.4.1	Tracción	97
3.4.2	Dureza	98
3.4.3	Fatiga	99
3.5	PROPIEDADES FÍSICAS	101
3.5.1	Estabilidad térmica	101
3.5.2	Conductividad eléctrica	103

4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y TEXTURA	107
4.1 TAMAÑO DE GRANO	120
4.2 ANÁLISIS DE LOS TIPOS DE LÍMITES DE GRANO Y EJES DE ROTACIÓN	126
4.3 LÍMITES ESPECIALES O SITIOS DE RED COINCIDENTE (CSL)	148
4.4 ANALISIS DE TEXTURA	151
4.4.1 Material recocido	151
4.4.2 Material deformado	157
4.4.2.1 Análisis de las texturas del material deformado por ECAP	162
5. PROPIEDADES MECÁNICAS	191
5.1 TRACCIÓN	191
5.2 MICRODUREZA	219
5.3 FATIGA	219
6. PROPIEDADES FÍSICAS	237
6.1 ESTABILIDAD TÉRMICA	237
6.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	252
7. CONCLUSIONES	259
7.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	259
7.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	262
7.3 PROPIEDADES FÍSICAS	263
REFERENCIAS	265
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	277

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Los defectos puntuales más comunes en los metales	7
Figura 2.2.	Dislocaciones de borde (a), de tornillo (b) y mixta (c)	9
Figura 2.3.	Dislocaciones en materiales FCC. (a) Dislocaciones totales, (b) dislocaciones parciales y (c) dislocación extendida [16]	11
Figura 2.4.	Dislocación parcial de Frank [17]	12
Figura 2.5.	Representación esquemática de un límite de inclinación	16
Figura 2.6.	Representación esquemática de un límite de torsión	16
Figura 2.7.	Esquema clásico del maclaje [17]	19
Figura 2.8.	Esquemas de los límites de grano especiales (CSL). (a) Límites de macla coherente $\Sigma 3$ (en donde 3 de los 9 átomos coinciden), (b) límite $\Sigma 5$ (en donde 2 de los 10 átomos están en coincidencia), (c) límite $\Sigma 7$ (en donde 1 de los 7 átomos están en coincidencia) y (d) nomenclatura utilizada para cada grano, con apilamiento ABC para los planos (111) y AB para los planos (001) [29]	25
Figura 2.9.	Principales procesos SPD	41
Figura 2.10.	Orientaciones cristalográficas estables para: (a) la posición inicial, (b) después del corte puro, (c) después del corte simple	44
Figura 2.11.	Formación de figura de polos	45
Figura 2.12.	Los ángulos de Euler para un sistema cúbico	46
Figura 2.13.	Sistemas de deslizamiento en la estructura FCC	48
Figura 2.14.	Principios de ECAP donde Φ es el ángulo de intersección de los canales y ψ representa el ángulo asociado con el arco de curvatura donde los dos canales se interceptan (a) $\psi=0^\circ$, (b) $\psi=(\pi-\Phi)^\circ$, (c) $0^\circ < \psi < (\pi-\Phi)^\circ$ [4]	54
Figura 2.15.	Vista esquemática de la geometría de una matriz CAD [112]	55
Figura 2.16.	Matriz ECAP mostrando valores iguales para los radios de los filetes, R, en los arcos de intersección interior y exterior entre los dos canales [117]	58
Figura 2.17.	Rutas de procesamiento fundamentales en ECAP [4]	59

Figura 2.18.	Sistemas de deslizamientos vistos sobre los planos X, Y y Z para pasos consecutivos usando las rutas de procesamiento A, B _A , B _C y C [4]	60
Figura 2.19.	Ilustración esquemática del proceso ECAP: los planos X, Y y Z corresponden el plano transversal, el plano longitudinal y el plano de flujo, respectivamente [4]	61
Figura 2.20.	Distorsión introducida en elementos cúbicos sobre los planos X, Y y Z para las rutas de procesamiento A, B _A , B _C y C de 1 a 16 pasadas [121]	62
Figura 2.21.	Patrones de corte sobre los planos X, Y y Z para las rutas de procesamiento A, B _A , B _C y C cuando se presiona de 1 a 4 pasadas: los colores rojo, azul, naranja y negro corresponden a la primera, segunda, tercer y cuarta pasada, respectivamente [4]	63
Figura 2.22.	Variación de la deformación equivalente ϵ con el ángulo del canal Φ : las deformaciones son mostradas para una sola pasada donde $N = 1$ [4]	64
Figura 2.23.	El efecto del ángulo de la curvatura de la matriz en la deformación total para cuatro ángulos de la matriz Φ diferentes [122]	65
Figura 2.24.	La zona de las líneas de deslizamiento para el proceso ECAP: (a) sin fricción y (b) con fricción [104]	66
Figura 2.25.	La relación entre posiciones ideales para un material FCC en (a) corte simple y (b) después de ECAP con un ángulo de la matriz de $\Phi = 90^\circ$ [32]	72
Figura 3.1.	Diagrama resumido de la metodología aplicada en este estudio.	81
Figura 3.2.	(a) Esquema de la matriz ECAP y (b) Inserto utilizado en este estudio	83
Figura 3.3.	(a) Horno tubular Hobersal Modelo ST 16 y (b) localización muestras de cobre en horno tubular	84
Figura 3.4.	Proceso ECAP utilizado en este estudio	85
Figura 3.5.	(a) Sistema de enderezado de probetas ECAP, (b) manual y (c) con prensa	85

Figura 3.6.	Representación esquemática del montaje de la muestra para EBSD	87
Figura 3.7.	(a) Micrografía en proceso de escaneo pixel a pixel por EBSD y (b) micrografía de cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP escaneada por EBSD. Los colores representan las diferentes orientaciones cristalográficas de acuerdo a los ángulos de Euler	87
Figura 3.8.	Sistemas coordenados de la muestra y del cristal con simetría ortogonal	89
Figura 3.9.	Sistema coordenado utilizado en este estudio	90
Figura 3.10.	(a) Dimensiones y montaje de probeta para pulido previa al EBSD y (b) Probeta terminada para EBSD	91
Figura 3.11.	Microscopio electrónico de barrido (SEM) de efecto campo JEOL JSM-7001F	92
Figura 3.12.	Diagrama resumido de la metodología aplicada en el análisis por EBSD	95
Figura 3.13.	(a) Máquina de microtracción DEBEN y (b) montaje probetas de microtracción	98
Figura 3.14.	(a) Esquema con dimensiones de probetas de microtracción. Sección (b) longitudinal y (c) transversal	98
Figura 3.15.	(a) Micro durómetro utilizado en este estudio y (b) probetas de corte longitudinal y transversal para la toma de microdurezas	99
Figura 3.16.	(a) Dimensiones de las probetas de acuerdo a la norma ASTM E466 y (b) probeta de cobre utilizadas para los ensayos de fatiga	100
Figura 3.17.	Máquina de Fatiga controlada por resonancia mecánica marca RUMUL 654	100
Figura 3.18.	(a) Calorímetro de barrido diferencial 2920 CE usado en este estudio y (b) localización del patrón de aluminio y la probeta en estudio en la celda DSC estándar	101
Figura 3.19.	(a) Prensa para encapsulado de probetas DSC, (b y c) esquema del proceso de sellado de las cápsulas para DSC y (d) cápsula lista para ensayo	102

Figura 3.20.	Esquema del método de las 4 puntos y las dimensiones de las probetas utilizadas en esta investigación	105
Figura 4.1.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) ETP2 después de recocido	107
Figura 4.2.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de un pase por ECAP	109
Figura 4.3.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dos pases por ECAP.	110
Figura 4.4.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de tres pases por ECAP	112
Figura 4.5.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cuatro pases por ECAP	113
Figura 4.6.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cinco pases por ECAP	115
Figura 4.7.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de seis pases por ECAP	116
Figura 4.8.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de siete pases por ECAP	117
Figura 4.9.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 después de ocho pases por ECAP	118
Figura 4.10.	Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dieciséis pases por ECAP	120

Figura 4.11	Representación esquemática del criterio seguido para separar y estudiar las colas de las distribuciones de tamaño de grano para el cobre ETP1, después de 4 pases por ECAP	122
Figura 4.12.	Evolución del tamaño de grano con el número de pases por ECAP	123
Figura 4.13.	Diferencias relativas en el tamaño de grano de muestras procesadas por ECAP	124
Figura 4.14.	Relación de aspecto de los granos obtenidos en las muestras procesadas por ECAP	125
Figura 4.15.	Triangulo IPF patrón (a) ubicaciones de las direcciones analizadas en este estudio	126
Figura 4.16.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 en estado de recocido	128
Figura 4.17.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de un pase por ECAP	130
Figura 4.18.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dos pases por ECAP	131
Figura 4.19.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de tres pases por ECAP	133
Figura 4.20.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cuatro pases por ECAP	135
Figura 4.21.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cinco pases por ECAP	137
Figura 4.22.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de seis pases por ECAP	139

Figura 4.23.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de siete pases por ECAP	140
Figura 4.24.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 después de ocho pases por ECAP	142
Figura 4.25.	Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dieciséis pases por ECAP	143
Figura 4.26.	Nuevos límites de grano generados durante deformación por ECAP para cobre ETP1	145
Figura 4.27.	Nuevos límites de grano generados durante deformación por ECAP para cobre FRHC	146
Figura 4.28.	Nuevos límites de grano generados durante deformación por ECAP para cobre ETP2	146
Figura 4.29.	Tipos de límites de grano para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC recocido y deformado por ECAP	147
Figura 4.30.	Límites de grano especiales o sitios de red coincidente (CSL) para (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP 2 recocido y deformado por ECAP	148
Figura 4.31.	Proyecciones estereográficas patrón, (a) plano {100}, (b) plano {110} y (c) plano {111}	153
Figura 4.32.	Figura de polos (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (d) cobre ETP2 en estado de recocido	154
Figura 4.33.	ODF (a) ideal, (b) cobre ETP1, (c) cobre FRHC y (d) ETP2 después de recocido a 600°C	156
Figure 4.34.	(a) Intensidad, (b) frecuencia de los componentes de textura y (c) fibras de textura del material inicial	157
Figura 4.35.	(a) Figura de polos {111} sobre el plano TD(z) para una matriz ECAP de 90° y (b) Orientaciones ideales de texturas de torsión (corte simple) para un metal FCC según la figura de polos {111}	165

Figura 4.36.	ODFs ideales en simetría triclínica de metales FCC deformados por corte simple	166
Figura 4.37.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de un pase por ECAP	167
Figura 4.38.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dos pase por ECAP	168
Figura 4.39.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de tres pase por ECAP	169
Figura 4.40.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cuatro pase por ECAP	170
Figura 4.41.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cinco pase por ECAP	171
Figura 4.42.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de seis pase por ECAP	172
Figura 4.43.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de siete pase por ECAP	173
Figura 4.44.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 después de ocho pase por ECAP	174
Figura 4.45.	Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dieciséis pase por ECAP	175
Figura 4.46.	Evolución de las intensidades para los componentes ideales de textura con el número de pases por ECAP para (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2	177

Figura 4.47.	ODFs de cobre después de un pase por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	178
Figura 4.48.	ODFs de cobre después de dos pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	179
Figura 4.49.	ODFs de cobre después de tres pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	180
Figura 4.50.	ODFs de cobre después de cuatro pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	181
Figura 4.51.	ODFs de cobre después de cinco pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	182
Figura 4.52.	ODFs de cobre después de seis pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	183
Figura 4.53.	ODFs de cobre después de siete pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	184
Figura 4.54.	ODFs de cobre después de ocho pases por ECAP (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) ETP2.	185
Figura 4.55.	ODFs de cobre después de dieciséis pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	186
Figura 4.56.	Componentes de textura para ECAP para (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2	187
Figura 4.57.	Componentes de textura de recristalización durante ECAP en (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2	188
Figura 4.58.	Frecuencia de las fibras presentes en el material después de ECAP (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2	189
Figura 5.1.	Curvas esfuerzo- deformación verdadera para cobre ETP1 en función del número de pases ECAP. Secciones (a) Longitudinal y (b) Transversal	191
Figura 5.2.	Curvas esfuerzo- deformación verdadera para cobre FRHC en función del número de pases ECAP. Secciones (a) Longitudinal y (b) Transversal	192
Figura 5.3.	Evolución de las propiedades mecánicas (YS (0.2%), UTS , %UE) del presente cobre ETP1 durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal	195

Figura 5.4.	Evolución de las propiedades mecánicas (YS (0.2%), UTS, %UE) del presente cobre FRHC durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal	196
Figura 5.5.	Evolución de % RA durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal	197
Figura 5.6.	Área de fractura de cobre ETP1 en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección longitudinal	199
Figura 5.7.	Área de fractura de cobre ETP1 en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección transversal	199
Figura 5.8.	Área de fractura de cobre FRHC en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección longitudinal	199
Figura 5.9.	Área de fractura de cobre FRHC en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección transversal	200
Figura 5.10.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	200
Figura 5.11.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	201
Figura 5.12.	Área de fractura de cobre FRHC después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	201
Figura 5.13.	Área de fractura de cobre FRHC después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	202
Figura 5.14.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	202
Figura 5.15.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	203
Figura 5.16.	Área de fractura de cobre FRHC después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	203
Figura 5.17.	Área de fractura de cobre FRHC después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	203
Figura 5.18.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	203
Figura 5.19.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	204

Figura 5.20.	Área de fractura de cobre FRHC después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	205
Figura 5.21.	Área de fractura de cobre FRHC después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	205
Figura 5.22.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	206
Figura 5.23.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	206
Figura 5.24.	Área de fractura de cobre FRHC después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	207
Figura 5.25.	Área de fractura de cobre FRHC después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	207
Figura 5.26.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	208
Figura 5.27.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	208
Figura 5.28.	Área de fractura de cobre FRHC después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	209
Figura 5.29.	Área de fractura de cobre FRHC después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	209
Figura 5.30.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	210
Figura 5.31.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	210
Figura 5.32.	Área de fractura de cobre FRHC después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	211
Figura 5.33.	Área de fractura de cobre FRHC después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	211
Figura 5.34.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	212
Figura 5.35.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	212

Figura 5.36.	Área de fractura de cobre FRHC después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	213
Figura 5.37.	Área de fractura de cobre FRHC después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	213
Figura 5.38.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	214
Figura 5.39.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	214
Figura 5.40.	Área de fractura de cobre FRHC después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	214
Figura 5.41.	Área de fractura de cobre FRHC después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	215
Figura 5.42.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	215
Figura 5.43.	Área de fractura de cobre ETP1 después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	216
Figura 5.44.	Área de fractura de cobre FRHC después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal	216
Figura 5.45.	Área de fractura de cobre FRHC después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal	217
Figura 5.46.	Evolución de la microdureza del cobre ETP1 y FRHC durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal	219
Figura 5.47.	Ciclo de tensiones repetidas para el estudio del comportamiento a la fatiga aplicado en este estudio [17]	220
Figura 5.48.	Curvas de Wöhler para el esfuerzo alternante obtenidas de ensayos de fatiga del material en estudio	223
Figura 5.49.	Linealización de curvas S-N obtenidas de ensayos de fatiga por carga axial para muestras con o sin ECAP	224
Figura 5.50.	Incremento porcentual en la resistencia a la fatiga para las aleaciones de cobre con 8 pases por ECAP con respecto a las aleaciones de cobre sin deformación por ECAP	226

Figura 5.51.	Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre ETP2 sin ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 68$ MPa	227
Figura 5.52.	Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre FRHC sin ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 72$ MPa	228
Figura 5.53.	Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre ETP2 con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 95$ MPa	229
Figura 5.54.	Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre FRHC con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 95$ MPa	230
Figura 5.55.	Vista general de la superficie de fractura y de la muestra inclinada $\sim 45^\circ$ (a) cobre ETP2 y (b) FRHC sin ECAP, las cuales fallaron por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 86$ MPa	231
Figura 5.56.	Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre ETP2 con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 149$ MPa	232
Figura 5.57.	Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre FRHC con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 149$ MPa	233
Figura 6.1.	Picos exotérmicos de las curvas DSC a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para (a) cobre ETP1 (b) y cobre FRHC	237
Figura 6.2.	Picos exotérmicos de las curvas DSC a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ para (a) cobre ETP1 (b) y cobre FRHC	237
Figura 6.3.	Picos exotérmicos de las curvas DSC a $40^\circ\text{C}/\text{min}$ para (a) cobre ETP1 (b) y cobre FRHC	238
Figura 6.4.	Dependencia de la temperatura de inicio asociada al proceso de recristalización con el número de pases por ECAP a diferentes velocidades de calentamiento para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	239

Figura 6.5.	Dependencia de temperatura pico asociada al proceso de recristalización con el número de pases por ECAP a diferentes velocidades de calentamiento para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	240
Figure 6.6.	Energía almacenada medida para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP hasta 16 pases, siguiendo la ruta Bc	241
Figura 6.7.	Energía de límite de grano como función del número de pases por ECAP para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	243
Figura 6.8.	Cantidad de vacancias como función de número de pases por ECAP. (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	248
Figura 6.9.	Dependencia de las temperaturas pico con la velocidad de calentamiento según el método de Ozawa, (a) Cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	249
Figure 6.10.	Energía de activación como función del número de pases por ECAP según el método de Ozawa (a) Cobre ETP1 y (b) cobre FRHC	250
Figura 6.11.	Variación de la conductividad eléctrica con respecto al número de pases por ECAP. (a) Cobre ETP1 y (b) Cobre FRHC	253
Figura 6.12.	Conductividad eléctrica como función de la energía de límite de grano para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP	254
Figura 6.13.	Conductividad eléctrica como función de la energía asociada a las dislocaciones para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP	255
Figura 6.14.	Conductividad eléctrica como función de la concentración de vacancias para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP	256
Figura 6.15.	Conductividad eléctrica en función del esfuerzo máximo para los dos materiales procesados por ECAP	258

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.	Ejes y ángulos de rotación para sitios de red coincidente (CSL) [22]	27
Tabla 3.1.	Composición química cobre ETP1	82
Tabla 3.2.	Composición química cobre ETP2	82
Tabla 3.3.	Composición química cobre FRHC	82
Tabla 3.4.	Proceso de pulido mecánico aplicado en este estudio para EBSD	91
Tabla 3.5.	Parámetros utilizados en el SEM	92
Tabla 3.6.	Condiciones de procesamiento por EBSD de cobre electrolítico (ETP1)	93
Tabla 3.7.	Condiciones de procesamiento por EBSD de cobre refinado	94
Tabla 3.8.	Rangos utilizados para el análisis microestructural y de texturas mediante el software Channel 5	97
Tabla 3.9.	Porcentaje del esfuerzo máximo evaluado en fatiga para cobre electrolítico y refinado al fuego	100
Tabla 3.10.	Especificaciones técnicas calorímetro 2920 CE	102
Tabla 3.11.	Condiciones de operación en DSC para cobre electrolítico (ETP1)	103
Tabla 3.12.	Condiciones de operación en DSC para cobre refinado	103
Tabla 3.13.	Dimensiones probetas de cobre electrolítico (ETP1) para medición de conductividad eléctrica	105
Tabla 3.14.	Dimensiones probetas de cobre refinado para medición de conductividad eléctrica	106
Tabla 3.15.	Fuentes de error y sus errores relativos asociados	106
Tabla 4.1.	Índices de Miller y ángulos de Euler de las orientaciones con texturas de recristalización para materiales FCC [22, 104]	152
Tabla 4.2.	Orientaciones ideales para materiales FCC deformados por corte simple [32, 180]	163
Tabla 5.1.	Propiedades mecánicas de los cobres en estudio	221
Tabla 5.2.	Resultados de los ensayos de fatiga de la aleación de Cu ETP 2	221
Tabla 5.3.	Resultados de los ensayos de fatiga de la aleación de Cu FRHC	222

Tabla 5.4.	Ecuaciones de Basquin, coeficiente de resistencia a la fatiga y exponente de resistencia a la fatiga correspondiente a cada condición del material ensayado a fatiga	225
Tabla 6.1.	Valores de tamaño de grano/subgrano y energía de límite de grano (E_b) en cobre ETP1 y FRHC procesado por ECAP	244
Tabla 6.2.	Valores de energía almacenada desde las dislocaciones en el interior de los granos/subgranos (E_d) en cobre procesado por ECAP [140]	247

1. INTRODUCCIÓN

Debido al rápido desarrollo de la industria eléctrica y electrónica, se ha incrementado la demanda de materiales que cumplan tanto con una alta resistencia mecánica como con una baja resistividad eléctrica.

Existen cuatro metales ampliamente utilizados en la industria eléctrica y electrónica que se caracterizan por su baja resistividad eléctrica, los cuales son, plata ($16 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$), cobre ($16.73 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$), oro ($23.5 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$) y aluminio ($26.55 \text{ n}\Omega \cdot \text{m}$). Como la plata y el oro son demasiado costosos, el cobre y el aluminio son los principales candidatos para ser utilizados como conductores eléctricos en aplicaciones industriales masivas [1].

En la actualidad, el aluminio, como material conductor, es una alternativa que podría reemplazar al cobre debido a su moderada resistividad eléctrica, menor peso específico (su peso específico es 3.3 veces menor que el del cobre) y un menor coste. Otra opción que a veces se utiliza en líneas aéreas de transporte de energía eléctrica son los cables de acero recubierto con aluminio, dando lugar a cables conductores de elevada resistencia mecánica y relativa buena conductividad eléctrica.

Aunque el aluminio y otras alternativas que se están desarrollando podrían cumplir algunos requerimientos industriales, el cobre sigue siendo el material preferido para aplicaciones en donde se requiere una muy alta conductividad eléctrica. Hoy en día más de la mitad de la producción del cobre se utiliza en aplicaciones eléctricas y electrónicas lo que permite clasificarlos en:

- eléctricos (alta conductividad)
- no eléctricos (ingenieril).

Dentro del grupo de los cobres de alta conductividad (o eléctricos) se tienen los cobres deformables de alta conductividad, cobres de alta resistencia y cobres de fácil mecanizado. El cobre deformable de alta conductividad tiene una excelente ductilidad y está disponible en formas tales como alambre, tubos, perfiles, barras y planchas. El tipo principal de cobre utilizado para aplicaciones eléctricas tales como cables de construcción, devanados de transformadores, cables y barras de distribución, es el cobre electrolítico (electrolytic tough pitch o cobre ETP), que tiene una pureza aproximada de 99.90%, con un porcentaje de oxígeno entre 0.02 y 0.04% y con una conductividad eléctrica de por lo menos 101%

IACS. Los cobres de alta resistencia mecánica utilizan pequeñas adiciones de plata, cadmio, magnesio o estaño. Estas aleaciones combinan alta resistencia mecánica (resistencia a la tracción de 450MPa con 10% de alargamiento, hasta los 400 °C) con alta conductividad eléctrica (75 a 78% IACS) y alta conductividad térmica. En el caso de los cobres de fácil mecanizado se les adiciona aproximadamente 0.5% de telurio o azufre, lo que aumenta significativamente su maquinabilidad, sin afectar sustancialmente la conductividad eléctrica.

El cobre ingenieril (o no eléctrico) se utiliza como un material estándar para ingeniería debido a sus propiedades específicas, como la conductividad térmica (394W/mK), la cual es aproximadamente el doble que la del aluminio y treinta veces mayor que la de acero inoxidable. Además, presenta buena resistencia a la corrosión, facilidad de soldadura, alta ductilidad y resistencia al calor [2]. Sin embargo, la conductividad eléctrica de las aleaciones de cobre es inherentemente más baja que su contraparte no aleada, debido a dos factores: a) presencia de impurezas que incrementan la dispersión de los electrones a través de vibraciones térmicas de la red cristalina y b) presencia de imperfecciones estructurales que incluyen límites de grano y dislocaciones [3]. En vista de las pérdidas en conductividad eléctrica reportadas en las aleaciones de cobre, surge la necesidad de generar microestructuras alternativas en el cobre puro, que puedan cumplir con los requerimientos mecánicos de la industria. Esto se puede lograr mediante el desarrollo de tamaños de grano ultrafinos o nanométricos, a través de la implementación de procesos de deformación plástica severa (SPD de sus siglas en inglés) [4], ya que este tipo de materiales pueden exhibir un comportamiento mecánico nuevo y extraordinario. Las técnicas SPD son un tipo de procesos de conformado mecánico de metales donde se introduce una muy alta deformación plástica, con el fin de crear una microestructura de grano ultrafino.

Uno de los métodos SPD más prometedores para producir materiales de grano ultrafino es la técnica de Presión en Canal Angular de Sección Constante (ECAP de sus siglas en inglés). Esta técnica produce un efecto apreciable en la microestructura y en el refinamiento del grano mediante el control de parámetros tales como la deformación impuesta entre pasadas a través de la matriz, los sistemas de deslizamientos que operan durante el proceso y los consecuentes patrones de corte. Sin embargo, estudios previos han demostrado que el refinamiento del grano al régimen submicrométrico y nanométrico dan lugar a una pronunciada disminución en la conductividad eléctrica del material [5] debido

a la gran cantidad de límites de grano que limitan el movimiento de las dislocaciones aumentando tanto su resistencia mecánica como la resistividad eléctrica en el material. Una solución a este problema se ha reportado para cobre de grano ultrafino obtenido por la técnica de electrodeposición pulsada, donde se obtuvieron altos valores tanto en las propiedades mecánicas como en la conductividad eléctrica. En este caso en particular, esta combinación única se atribuyó a la presencia en gran medida de límites de grano especiales o sitios de red coincidente (CSL por sus siglas en inglés) a escala nanométrica [6], ya que son límites de baja energía que bloquean el movimiento de las dislocaciones con una menor dispersión de los electrones en comparación a un límite de grano convencional. En vista de estos resultados obtenidos mediante una técnica “bottom-up”, este trabajo se enfocó en obtener un comportamiento equivalente por deformación plástica severa, mediante la aplicación del ECAP. Para lograr esto se plantearon los siguientes objetivos:

1.1 Objetivo general

Determinar la relación existente entre las microestructuras generadas durante deformación plástica severa por presión en canal angular de sección constante y las propiedades mecánicas y físicas del cobre.

1.2 Objetivos específicos

Generar variaciones microestructurales mediante deformación plástica severa por presión en canal angular de sección constante a temperaturas ambiente en el cobre electrolítico y el cobre refinado al fuego.

Caracterizar la evolución microestructural por técnicas de microscopía óptica, electrónica (SEM) y en especial por EBSD empleando un SEM de Efecto Campo.

Evaluar las propiedades mecánicas tales como: dureza, resistencia a la tracción y fatiga de materiales de grano micrométrico (suministro) y ultrafino (procesado por ECAP).

Evaluar la influencia de la deformación plástica severa sobre la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica del cobre electrolítico y refinado al fuego procesado por ECAP y determinar la relación existente con la resistencia mecánica.

Correlacionar las texturas generadas por ECAP con el comportamiento mecánico y eléctrico del cobre electrolítico y refinado al fuego.

1.3 Aporte

- Generación y caracterización de microestructuras de grano ultrafino con presencia de maclas a nivel nanométrico en condiciones de severa deformación plástica por ECAP.
- Obtener para el cobre una relación favorable entre alta resistencia mecánica y alta conductividad eléctrica la cual actualmente es contradictoria. La clave es encontrar una microestructura apropiada en la cual el movimiento de dislocaciones es bloqueado efectivamente mientras la dispersión de los electrones es minimizada. Este tipo de microestructuras son conocidas como límite de macla (TB), una clase de límite coherente capaz de bloquear el movimiento de las dislocaciones, pero con resistividad eléctrica de aproximadamente un orden de magnitud menor que los límites de grano de ángulo grande convencionales.
- Caracterización del comportamiento mecánico del cobre sometido a ECAP mediante pruebas de tracción, dureza y fatiga.
- Análisis de texturas generadas por presión en canal angular de sección constante y su correlación con el comportamiento mecánico, térmico y eléctrico.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 DEFECTOS CRISTALINOS

La deformación global de materiales policristalinos está influenciada por las propiedades, la morfología de cada cristal individual y cómo éstos se combinan a diferentes escalas de longitud. Cualquier desviación en el arreglo atómico en un cristal, genera imperfecciones o defectos, los cuales tienen una fuerte influencia sobre muchas de las propiedades de los cristales, tales como la resistencia mecánica y la conductividad eléctrica.

Las imperfecciones de los sólidos cristalinos normalmente se clasifican según su dimensión como sigue:

1. Imperfecciones puntuales (defectos de dimensión cero)
2. Imperfecciones lineales (defectos de dimensión uno)
3. Imperfecciones planares o de superficie (defectos en dos dimensiones)
4. Imperfecciones volumétricas (defectos en tres dimensiones)

2.1.1 Imperfecciones puntuales. Los defectos puntuales son defectos que no se extienden en el espacio y se pueden representar como la falta de un átomo o la presencia de uno en un lugar de la red cristalina. Los defectos puntuales generalmente son libres de moverse, y lo hacen a través del intercambio de lugares con un átomo vecino, lo cual puede afectar las propiedades químicas de los sólidos. Los defectos puntuales pueden ser intersticiales, sustitucionales y vacancias.

Un defecto intersticial se produce por la presencia de un átomo adicional entre los átomos de la red cristalina. Debido a este átomo extra, se produce una distorsión de la estructura cristalina. Los átomos intersticiales pueden ser del mismo elemento (auto-intersticiales) o pueden deberse a la presencia de una impureza. Esta impureza puede tener un efecto enorme en las propiedades del cristal. Los átomos de impurezas intersticiales son mucho más pequeños que los átomos de la matriz y caben en el espacio entre los átomos de la red.

Un defecto sustitucional se produce cuando un átomo de la red cristalina es sustituido por un átomo diferente. Los átomos sustitucionales deben tener un tamaño cercano al átomo que reemplazan (diferencia menor al ~15%).

Las vacancias son una de las formas más simples de imperfecciones. Cuando un átomo deja su posición, se crea una posición vacante. La presencia de una vacancia incrementa la entropía. Este tipo de defectos son comunes, especialmente a altas temperaturas cuando los átomos cambian sus posiciones frecuentemente y de forma aleatoria, dejando atrás sitios de red vacíos. Sin embargo, también se pueden generar durante la aplicación de deformación en frío. Debido a estos procesos, se pueden formar tanto vacancias individuales como dobles. Sin embargo, la naturaleza del tipo de vacancias que se pueden formar en un material, parece estar relacionada con la energía de falla de apilamiento. Una menor energía de falla de apilamiento del material puede facilitar la formación de aglomerados de vacancias.

La concentración de vacancias es el resultado de dos términos, es decir, de la generación de vacancias y de la aniquilación de vacancias, durante calentamiento o deformación. En el caso de la deformación plástica, la aniquilación tiene una entalpía de migración de vacancias específica, que para cobre tiene un valor de $Q_{\text{mig}} = 0,76 \text{ eV}$ [7, 8].

En cuanto al efecto de la deformación en la generación y aniquilación de vacancias, se observa que a medida que se incrementa hasta un valor crítico, la concentración de vacancias aumenta hasta saturarse. Este comportamiento sigue el modelo desarrollado por Zehetbauer [7]. Sin embargo, a mayores valores de deformación, la concentración disminuye, debido a que su valor está muy cercano a la concentración de vacancias presentes, previo a la fusión del material. Esta disminución ocurre a través de mecanismos de difusión [7]. Debido a la alta concentración de vacancias, la recristalización del material se produce a bajas energías de activación y la velocidad de recristalización se incrementa [9].

Las vacancias contribuyen de muchas maneras a las propiedades de los materiales y juegan un papel crucial en la difusión o movimiento aleatorio de los átomos en un sólido, y en la electromigración o transporte de átomos bajo la influencia de campos eléctricos y corrientes. Como se mueven fácilmente por todo el volumen del cristal, las vacancias interactúan con defectos inmóviles y extendidos en la red cristalina, promoviendo la actividad de los procesos de difusión alrededor de ellos. Las vacancias también pueden contribuir significativamente a la resistividad eléctrica en metales a temperaturas elevadas [10].

La imperfección Schottky se presenta en materiales con enlaces iónicos y consiste en la presencia de un par de vacancias con cargas eléctricas opuestas, con el fin de preservar la neutralidad eléctrica del cristal. Otro tipo de defecto es el de Frenkel el cual se presenta cuando un ion salta de un punto normal de la red a un sitio intersticial, dejando detrás una vacancia. La Figura 2.1 resume los defectos puntuales más comunes en los metales.

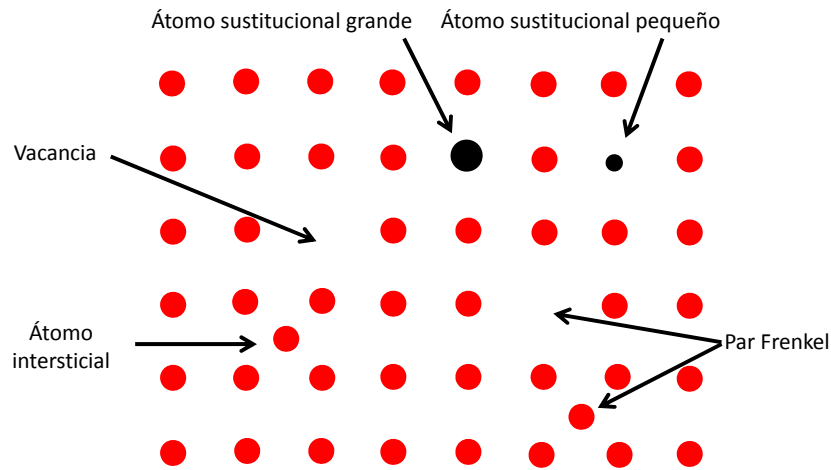


Figura 2.1. Los defectos puntuales más comunes en los metales

2.1.2 Imperfecciones lineales. Los defectos lineales son comúnmente llamados dislocaciones. Cualquier desviación de la organización periódica de los átomos a lo largo de una línea, se llama línea de imperfección. En este caso, la distorsión está centrada sólo a lo largo de la línea y por lo tanto la imperfección puede ser considerada como límite entre dos regiones con características independientes. La línea de imperfección que actúa como frontera entre la región deslizada y la no deslizada se encuentra en el plano de deslizamiento y se denomina dislocación.

Las dislocaciones son defectos alrededor de la cual algunos de los átomos de la red cristalina están desalineados [11]. Las dislocaciones se presentan durante la deformación de la red (distorsión). La dirección y la magnitud de tal distorsión se expresa mediante un vector (vector de Burgers, b). Para materiales metálicos, b se alinea con las direcciones cristalográficas de empaquetamiento compacto y su magnitud es equivalente a una distancia interatómica [12]. La presencia de las dislocaciones y su capacidad para moverse e interactuar bajo la influencia de deformaciones inducidas por las cargas externas conduce a la deformabilidad, característica de los materiales metálicos y además influye tanto en la resistencia mecánica, como en la ductilidad de los metales.

Se pueden distinguir tres tipos de dislocaciones, tales como:

1. Dislocaciones de borde
2. Dislocaciones de tornillo
3. Dislocaciones mixtas

- **Dislocaciones de borde.** Este tipo de defecto se presenta cuando un plano adicional de átomos se introduce en la secuencia perfecta de un cristal. El borde inferior de este plano adicional representa la dislocación de borde, como se observa en la Figura 2.2(a). En una dislocación de borde pura, la magnitud del vector de Burgers es igual al espaciado atómico. Una característica que define a las dislocaciones de borde, es que sus vectores de Burgers (b) son siempre perpendiculares a la línea de dislocación. La presencia de una dislocación de borde produce una tensión de compresión en el cristal por encima del plano de deslizamiento y una tensión de tracción por debajo. Una dislocación de borde como la de la Figura 2.2(a), se denomina convencionalmente dislocación de borde positiva y se representa con frecuencia con el símbolo (\perp). Si el plano extra de átomos se encuentra debajo del plano de deslizamiento, se conoce con el nombre de dislocación de borde negativa y se representa con el símbolo (\top).

Una dislocación de borde puede deslizarse en una dirección perpendicular a su longitud. Sin embargo se puede mover verticalmente por un proceso conocido como trepado, si la difusión de átomos o vacancias se produce a una velocidad apreciable. De acuerdo a la Figura 2.2 (a), para que una dislocación de borde se mueva hacia arriba (dirección de trepado positiva), es preciso quitar el átomo extra situado sobre el símbolo (\perp) o añadir una vacancia en este punto. Por el contrario, si la dislocación se mueve hacia abajo habría que añadir átomos. Se podrían eliminar átomos del plano extra por la interacción del átomo extra con una vacancia de la red. Para el trepado negativo, se pueden añadir átomos al plano extra por difusión de un átomo desde el cristal circundante, creando una vacancia. Puesto que el movimiento por trepado está controlado por difusión, es mucho más lento que el deslizamiento, excepto a temperaturas elevadas.

- **Dislocaciones de tornillo.** Este tipo de defecto se puede formar en un cristal perfecto por la aplicación de esfuerzos de cizalladura, los cuales separan regiones del cristal por un plano cortante, como se muestra en la Figura 2.2 (b). Estos esfuerzos de cizalladura introducen en la red una región de distorsión en forma de espiral o rampa helicoidal que los planos atómicos trazan alrededor de la línea de dislocación. La región de distorsión del cristal no está bien definida, pero alcanza al menos de ancho, el diámetro de varios átomos.

Una dislocación de tornillo no tiene un plano de deslizamiento preferente, como ocurre con las dislocaciones de borde y por lo tanto, el movimiento de aquella esta menos restringido que el de ésta. Sin embargo, el movimiento por trepado no es posible para una dislocación de tornillo. El deslizamiento o vector de Burgers de la dislocación helicoidal es paralelo a la línea de dislocación.

- **Dislocaciones mixtas.** Este tipo de defecto tiene componentes tanto de borde como de tornillo, presentándose una región de transición entre ellas, como se observa en la Figura 2.2 (c). El vector de Burgers, sin embargo, se conserva igual para todas las porciones de la dislocación mixta.

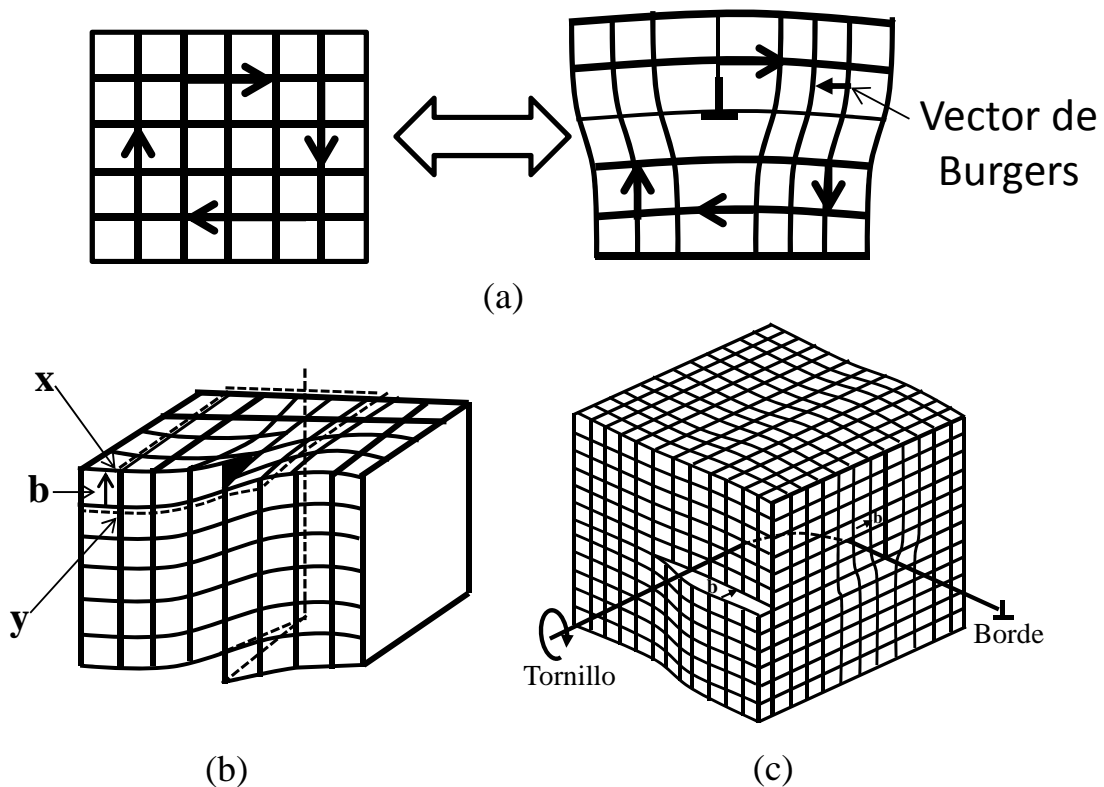


Figura 2.2. (a) Dislocaciones de borde, (b) de tornillo y (c) mixta.

En materiales con tamaños de grano grandes, la actividad de las dislocaciones está influenciada por fallas de apilamiento, que indica el movimiento de las dislocaciones a través de los granos. El movimiento de las dislocaciones está fuertemente ligado a la estructura atómica de los metales. Para materiales FCC (cúbica de caras centradas) las dislocaciones son las más móviles, mientras que para los materiales HCP (hexagonal compacta) su movimiento es más difícil.

La interacción entre dislocaciones y vacancias controla el escalamiento de las dislocaciones y por lo tanto favorece al proceso de deformación plástica de un metal a alta temperatura, cuando el deslizamiento de las dislocaciones ha sido bloqueado por obstáculos, tales como precipitados o dislocaciones aglomeradas. Las dislocaciones actúan como fuentes para las vacancias influenciando los procesos de difusión. Por otra parte, una súper-saturación de vacancias a lo largo de las dislocaciones conduce a una mejora en la difusión en su vecindad. La posición preferente de las vacancias en metales FCC, se encuentra en los bordes de los semiplanos complementarios que corresponden a las dislocaciones parciales [13].

En cuanto al efecto de las dislocaciones sobre la entalpía de activación para la recristalización, se observa un comportamiento similar al de las vacancias, lo cual indica que ni la pureza del material, ni los cambios en la deformación aplicada influyen sobre ella. Sin embargo, en el caso de cobre Dubravina et al. [14] al someter el material a deformación severa por torsión de alta presión (HPT) a una presión de 8GPa, observaron un incremento en la entalpía de activación en comparación a la obtenida a presiones más bajas. Este resultado indica la formación de un tipo de red de dislocaciones más relajadas, las cuales pueden resultar debido a procesos de recuperación estática que se producen después de la deformación.

Zhou et al. [15] observaron que en cobre, a esfuerzos suficientes (mayores de 400 MPa), las líneas de dislocación pueden desviarse de su dirección de deslizamiento y por lo tanto crear vacancias. Estas vacancias se producen individualmente o en forma de tubos, de acuerdo a los niveles de esfuerzos y tamaño del sistema.

- **Dislocaciones en redes cristalinas de caras centradas.** En este tipo de materiales el deslizamiento primario se produce sobre los planos octaédricos $\{111\}$ y en la dirección $\langle 110 \rangle$. En la Figura 2.3a se muestra un plano de este tipo, el cual se presenta como un plano extra en una dislocación de borde (visto desde la parte superior). Los círculos grises representan al plano compacto (111) donde termina el plano extra de la dislocación de borde, mientras que los círculos blancos representan los átomos en el plano (111) más próximo. Se observa una fila de átomos faltantes, los cuales corresponden al plano ausente en la dislocación de borde. El vector b mostrado en la Figura 2.3a corresponde al vector de Burgers, el cual se designa $1/2[\bar{1}10]$. Un movimiento en la dirección del vector b es muy

poco probable, ya que produciría una fuerte distorsión en la red. Debido a esto el movimiento se producirá según los vectores c y d mostrados en la Figura 2.3b. Estos nuevos vectores se designan tal que $c = 1/6[\bar{1}2\bar{1}]$ y $d = 1/6[\bar{2}11]$ [16].

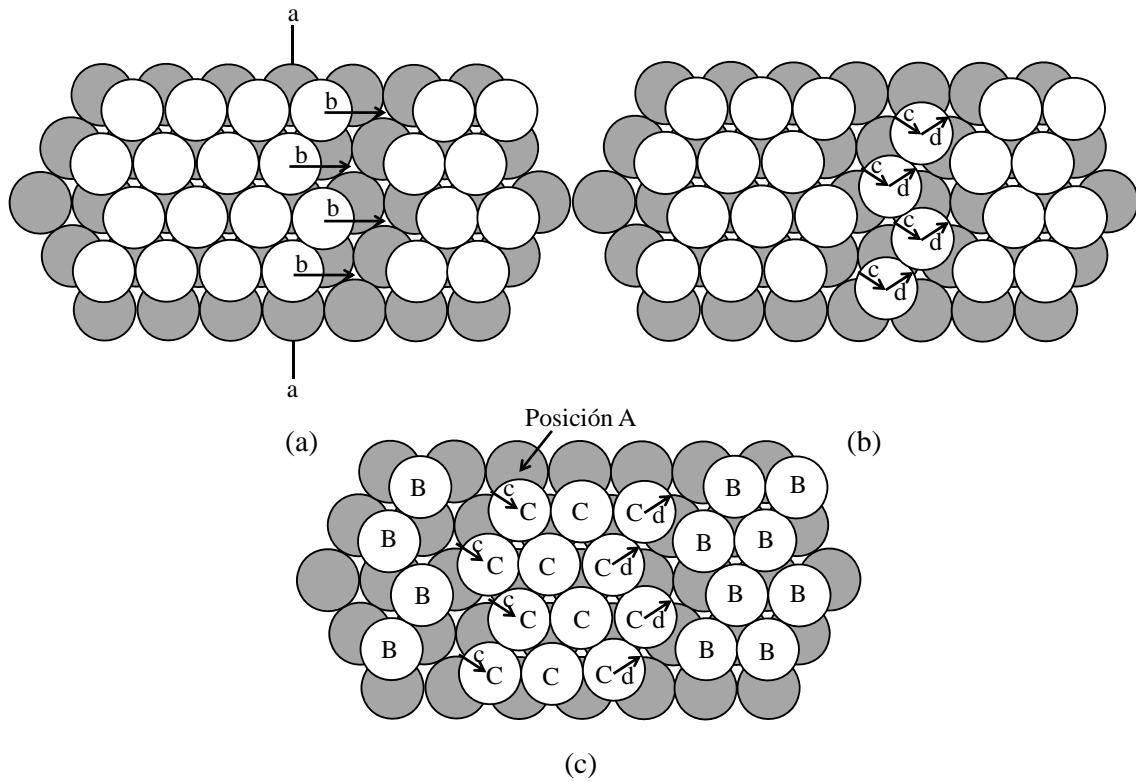


Figura 2.3. Dislocaciones en materiales FCC. (a) Dislocaciones totales, (b) dislocaciones parciales y (c) dislocación extendida [16].

Cuando una dislocación total se disocia y forma un par de dislocaciones parciales, disminuye la energía de deformación de la red. Esto es debido a que la energía de una dislocación es proporcional al cuadrado de su vector de Burgers. Para los materiales FCC, se cumple que

$$b^2 > c^2 + d^2 \quad (2.1)$$

Debido a que las dislocaciones parciales de la Figura 2.3b representan deformaciones aproximadamente iguales de la red, existe una fuerza repulsiva entre ellas que las obliga a separarse. Tal separación añadirá planos adicionales al plano simple en zig-zag de la Figura 2.3b, tal como se muestra en la Figura 2.3c. Una dislocación total que se ha disociado en un par de dislocaciones parciales separadas como las de la Figura 2.3c se conoce como dislocación extendida [16].

De acuerdo a lo observado en la Figura 2.3c, se puede suponer que los átomos grises ocupan las posiciones A en una secuencia apilada y los átomos blancos en cualquier extremo de la figura ocupan las posiciones B. Entonces los átomos claros entre las dos dislocaciones parciales quedan sobre las posiciones C. En esta región, la secuencia normal de apilamiento ABCABC de la red cúbica centrada en las caras sufre una discontinuidad y se vuelve A|CABCA, donde la línea indica la discontinuidad. Las discontinuidades en el orden del apilamiento de los planos $\{111\}$, o compactos, se llaman fallas de apilamiento. Las dislocaciones que confinan la falla de apilamiento, cuyos vectores son c y d son llamadas dislocaciones parciales de Shockley.

Otro tipo de dislocaciones parciales que se pueden formar en las redes FCC son las planteadas por Frank [17], la cual se muestra en la Figura 2.4. Él plantea que durante el deslizamiento sobre los diferentes planos (111) se podría producir que uno de ellos este incompleto, por ejemplo, el plano A de la Figura 2.4. En esta zona se forma una dislocación de borde, con un vector de Burgers ($a_0/3[111]$), la cual se denominada dislocación parcial de Frank.

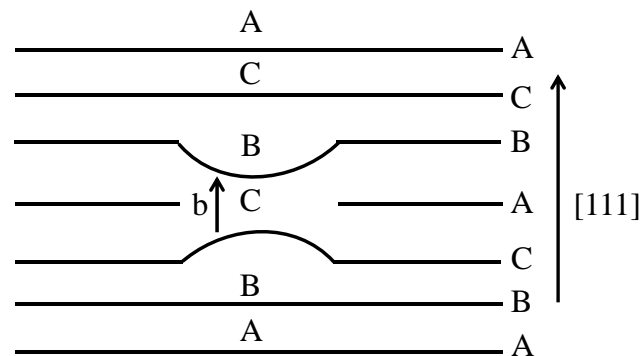


Figura 2.4. Dislocación parcial de Frank [17].

Este tipo de dislocaciones son sésiles o inmóviles, ya que su movimiento por deslizamiento está restringido al plano del defecto de apilamiento y su vector de Burgers es normal a dicho plano. Este tipo de dislocaciones se conocen como Barreras de Cottrell-Lomer y son muy importantes en los mecanismos de endurecimiento por deformación de los metales.

2.1.3 Imperfecciones de plano o superficie. Los defectos planares son interfaces entre regiones homogéneas del material. Los defectos planares incluyen límites de grano, límites de maclas y defectos de apilamiento.

2.1.3.1 Límites de grano en policristales. Un tipo de defectos planares son los límites de grano. Los sólidos consisten generalmente de una serie de cristalitos o granos, donde los granos pueden variar en tamaño, teniendo el diámetro de nanómetros a milímetros y sus orientaciones están generalmente giradas con respecto a los granos vecinos. El lugar donde un grano se detiene y otro grano comienza se conoce como un límite de grano (GB). Los límites de grano limitan las longitudes y los movimientos de las dislocaciones. Por lo tanto, teniendo granos más pequeños (una mayor superficie de límites de grano) se fortalece un material.

En los materiales de grano ultrafino se pueden formar diferentes tipos de límites de grano:

- límites de grano de ángulo alto,
- límites de grano de ángulo bajo,
- límites de grano especial,
- límites de grano aleatorio,
- límites de grano de equilibrio,
- límites de grano de “no-equilibrio” [18].

Los límites de grano son generalmente llamados límites de grano de ángulo alto, cuando las dos redes tienen un ángulo de desorientación θ mayor que 15° y los límites de grano con un valor menor se llaman límites de grano de ángulo bajo (límites de subgrano). Los átomos en los límites de grano de ángulo alto se consideran que tienen una alta movilidad, mientras que los átomos en límites de ángulo bajo tienen una baja movilidad.

Hay dos tipos especiales de límites de grano de ángulos bajos: el límite de grano de inclinación y el límite de grano de torsión. En un límite de grano de inclinación, el eje de rotación de las orientaciones del cristal es paralelo al plano del límite y en los límites de grano de torsión el eje de rotación es perpendicular al plano del límite [19]. Los límites de grano de ángulo bajo pueden ser fácilmente descritos con redes de dislocación de dos dimensiones, lo que se llama el modelo de dislocación de un límite de grano. En los límites de inclinación, el límite se considera como una colección de dislocaciones de borde paralelas, mientras que un límite de torsión se considera como un conjunto de

dislocaciones de tornillo [19]. La suposición de que un límite de grano de ángulo bajo es o un límite de inclinación o un límite de torsión es un caso simplificado. En general, los límites de grano consisten en una mezcla de los límites de grano de inclinación y de torsión, y por lo tanto contienen conjuntos de tanto dislocaciones de borde, como de tornillo.

En cuanto a los límites de grano de no equilibrio, Valiev et al. [20] plantean que su formación se caracteriza por tres aspectos principales: energía en exceso en límite de grano, presencia de tensiones elásticas de larga distancia y mejora en el volumen libre. Los límites de grano de no-equilibrio se forman según el siguiente modelo: dislocaciones de red, que se crean durante el movimiento de deformación plástica hacia los límites de grano de ángulo alto en sus respectivos planos de deslizamiento durante el esfuerzo continuo y, después, cuando se alcanza un límite de grano de ángulo alto, se transforman en "dislocaciones extrínsecas del límites de grano", es decir dislocaciones que no contribuyen a la desorientación de los dos granos adyacentes. Como un efecto neto, los límites de grano de ángulo alto con una alta densidad de dislocaciones, tales como dislocaciones extrínsecas del límite de grano, tendrían además, un aumento de energía y de volumen libre y una micro deformación considerable asociada con la región del límite de grano [18].

El exceso de volumen de los límites de grano de no-equilibrio puede ser el resultado de la generación de vacancias de no-equilibrio y su relocalización debido a los procesos de recuperación de la estructura (escalamiento de dislocaciones hacia los límites de grano durante la deformación plástica, aniquilación de los dipolos de dislocaciones o bucles de dislocaciones sésiles, aniquilación parcial de componentes de dislocaciones sésiles que entran en reacción con la formación de dislocaciones orientadas y así sucesivamente). El escalamiento de límites de grano y aniquilación durante el calentamiento conduce a la formación excesiva de límites de no equilibrio. Mientras que a temperaturas relativamente bajas, el estado de límites de grano puede ser de no-equilibrio durante un tiempo suficientemente largo y puede influenciar diferentes procesos en los materiales nanocristalinos, que están controlados por la difusión de límites de grano (crecimiento anómalo de granos, la precipitación en los límites de grano y así sucesivamente). Durante la deformación plástica, el estado de no-equilibrio del límite de grano puede mantenerse,

debido al escalamiento y la aniquilación parcial de dislocaciones de la red y, en el caso de ausencia de deformación intragranular, debido a la generación de vacancias de no-equilibrio durante el deslizamiento de los límites de grano, a lo largo de los límites curvados [21].

Existen tres clases de interfaces de límites de grano: interfaces coherentes, semicoherentes e incoherentes. Una interfaz se denomina coherente cuando los cristales que se unen coinciden perfectamente en la interfaz. En interfaces coherentes, las redes cristalinas son continuas a través de la interfaz. Cuando las deformaciones coherentes aumentan, la energía de la interfaz también se incrementará. Por lo tanto, cuando el desajuste es suficientemente grande, será energéticamente favorable para la formación de interfaces semicoherente. En interfaces semicoherentes la diferencia en el espaciado atómico es corregida por dislocaciones. Cuando el desajuste entre los cristales aumenta, las regiones mal ajustadas se superponen y la interfaz se llama incoherente. Una interfaz es incoherente cuando los patrones de átomos en cada lado de la interfaz son muy diferentes, o cuando las distancias interatómicas difieren en más del 25% de los patrones de los átomos que son similares en la interfaz [19].

- **Los límites de inclinación.** Es el límite más simple donde el eje de rotación es paralelo al plano del límite. Puede ser concebido como la formación de un cristalito o grano individual contiguo que está gradualmente inclinado por una fuerza externa. La energía asociada a la flexión elástica de la red puede ser reducida mediante la inserción de una dislocación de cuña, que crea una desorientación permanente entre las dos partes. A medida que el grano se dobla más, muchas dislocaciones deben ser introducidas para acomodar la deformación resultante en una pared creciente de dislocaciones (límite de ángulo bajo) (ver Figura 2.5).

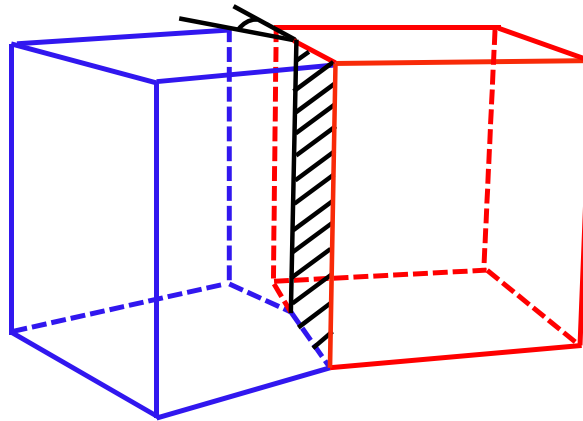


Figura 2.5. Representación esquemática de un límite de inclinación

- **Límites de torsión.** En este tipo de límites, la desorientación se produce alrededor de un eje que es perpendicular al plano del límite. Puede ser concebido por la incorporación de dos conjuntos de dislocaciones de tornillo. Si los vectores de Burgers de las dislocaciones son ortogonales, entonces las dislocaciones no interactúan fuertemente y forman una red cuadrada. En otros casos, las dislocaciones pueden interactuar para formar una estructura hexagonal más compleja (ver Figura 2.6).

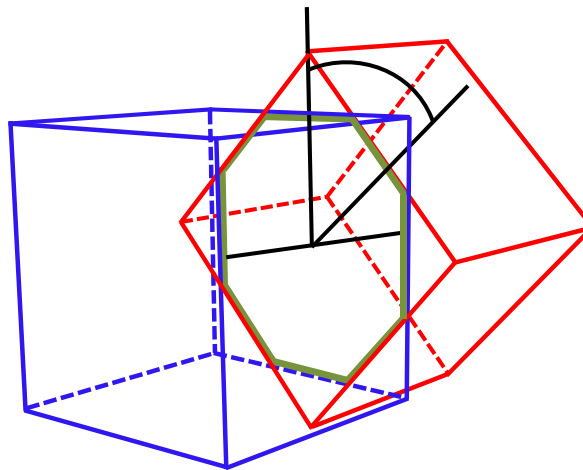


Figura 2.6. Representación esquemática de un límite de torsión

- **Migración del límite de grano.** La migración de los límites de grano de ángulo bajo (LAGB) y de ángulo alto (HAGB) desempeña un papel central en el recocido de los metales trabajados en frío. La migración de los límites de ángulo bajo se produce durante la recuperación y durante la nucleación de la recristalización, y la de los límites de ángulo de alto se produce durante y después de la recristalización primaria.

Los límites de grano de ángulo bajo y de ángulo alto migran por medio de procesos atómicos que se producen en las vecindades del límite. El mecanismo de migración del límite depende de varios parámetros, incluyendo la estructura del límite que, en un material dado, es una función de la desorientación y el plano del límite. También depende de las condiciones experimentales, en particular de la temperatura, la naturaleza y magnitud de los esfuerzos en el límite, y está fuertemente influenciada por defectos puntuales que se encuentran en el material.

Las movilidades de los límites de ángulo bajo generales son significativamente más bajas que las de los límites de ángulo alto. Los límites de grano de ángulo bajo migran a través del movimiento de escalamiento y deslizamiento de las dislocaciones que comprenden los límites. Sin embargo, el proceso básico durante la migración de los límites de ángulo alto es la transferencia de átomos a partir de los granos y hacia los granos que son adyacentes al límite [22].

Un límite de grano se mueve con una velocidad (v) que representa la respuesta a la presión de la red en el límite ($P=\sum P_i$). En general se supone que la velocidad es directamente proporcional a la presión. La constante de proporcionalidad de esta relación representa la movilidad del límite (M).

$$v = MP \quad (2.2)$$

La movilidad de los límites de grano dependen de la temperatura y generalmente obedece una relación tipo Arrhenius de la forma [22]:

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.3)$$

La energía de activación aparente (Q) puede estar relacionada con los procesos atómicos activados térmicamente que se producen durante el movimiento del límite. Sin embargo, hay varios mecanismos propuestos donde se muestra que la movilidad depende de la fuerza conductora y entonces la proporcionalidad asumida se puede degradar.

Aunque los límites migran durante la recuperación, la recristalización y el crecimiento de grano bajo fuerzas derivadas de defectos o del límite grano curvado [23], se sabe desde hace tiempo que los límites simétricos de inclinación se pueden mover fácilmente bajo la influencia del esfuerzo. La movilidad de dichos límites se ha demostrado que depende de

la temperatura, pero también de la desorientación del límite. A medida que la desorientación aumenta y las dislocaciones en el límite se acercan más, la movilidad disminuye. Se presume que el mecanismo dominante durante la migración de los límites es el deslizamiento de las dislocaciones de borde que comprenden el límite.

Los mecanismos de migración del límite de ángulo bajo presentan las siguientes características:

- Los límites de ángulo bajo migran a una velocidad constante, mostrando que la movilidad es una constante para un límite particular durante el proceso de recocido isotérmico.
- La migración de los límites de ángulo bajo es controlada por un proceso de difusión másico.
- La movilidad del límite aumenta significativamente con el aumento de la desorientación.

El movimiento de los límites de ángulo alto se produce por la transferencia de átomos entre los granos vecinos. La facilidad con que esto puede ocurrir depende de la estructura del límite, de la cristalografía de los granos involucrados, los átomos de impurezas y la temperatura. El hecho de que un límite tiene un gran número de sitios de red coincidente, no es necesariamente una indicación de que tiene una alta movilidad y es bien conocido que el límite de ángulo alto con los sitios de mayor coincidencia, como el límite $\Sigma 3$, tiene una movilidad muy baja.

Incluso en metales de alta pureza se puede encontrar a veces un cambio en la movilidad y en la energía de activación a temperaturas muy altas. Hay dos posibles explicaciones para esto:

- Los cambios en la estructura de los límites se pueden producir a temperaturas elevadas, donde los sitios de coincidencia o límites ordenados pueden llegar a ser más desordenados y por lo tanto, pierden sus propiedades especiales.
- El mecanismo de migración del límite se puede cambiar a temperaturas altas.

Un límite que se mueve puede actuar como una fuente de defectos, y existen pruebas de que en un material con baja densidad de dislocación, la migración del límite produce una mayor densidad de dislocaciones. Esto se atribuye a la formación de dislocaciones por errores de crecimiento en lugar de la emisión de dislocaciones por relajación de la tensión en el límite.

2.1.3.2 Límites de maclas. Se producen cuando una porción del cristal toma una orientación que está relacionada de un modo simétrico definido con la del resto del cristal sin deformar. La parte del cristal deformada es una imagen especular del cristal original (Figura 2.7). La energía interfacial de este tipo de límite, es mucho menor que la de los límites de grano que se forman cuando los cristales de orientación arbitraria crecen juntos. Un cambio entre muchos espacios atómicos produce una región de macla. El plano de simetría entre las dos partes se denomina como plano de macla [17]. Considerando que el movimiento de dislocaciones es muy sensible a la velocidad de deformación y a la temperatura, el maclado tiene una menor sensibilidad a estos parámetros. Sin embargo, es bien conocido que la actividad de las dislocaciones está íntimamente conectada con la nucleación y crecimiento de maclas.

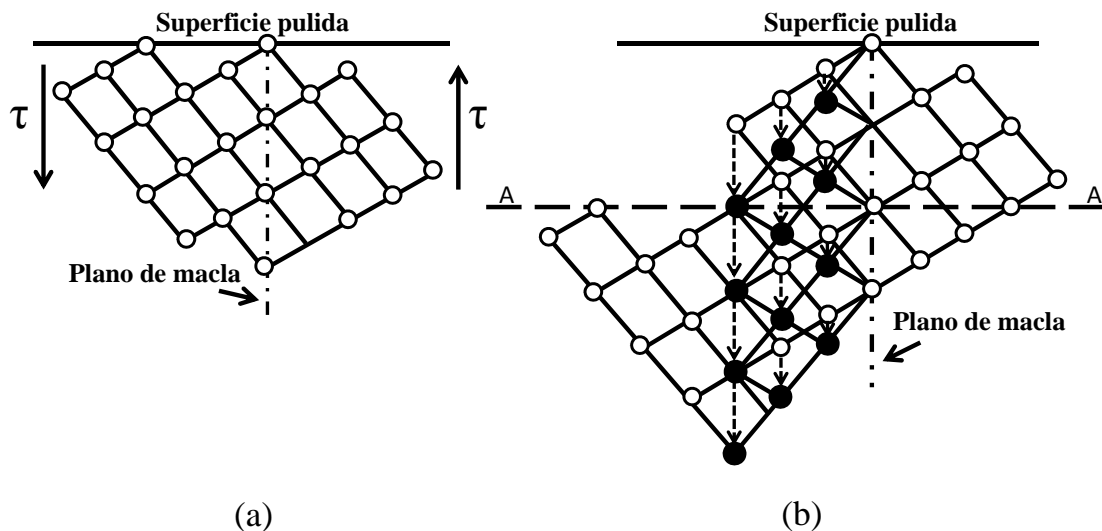


Figura 2.7. Esquema clásico del maclaje [17]

El proceso de maclado difiere del deslizamiento en varios aspectos específicos. En el deslizamiento, la orientación de los cristales en la parte superior e inferior del plano de deslizamiento es la misma, antes y después del deslizamiento, mientras que en maclado se produce una diferencia de una orientación a lo largo del plano de macla. Normalmente se considera que el deslizamiento se produce en múltiplos discretos del espaciado atómico, mientras que para maclado los movimientos de los átomos son inferiores a una distancia atómica.

El deslizamiento se produce sobre planos aislados, relativamente muy dispersos en el cristal, pero en la zona maclada de un cristal todos los planos atómicos intervienen en la deformación. El proceso crítico durante el maclado es la nucleación ya que su crecimiento puede ocurrir a tensiones que son una fracción de la tensión de nucleación.

- **Tipos de maclas.** Las maclas se pueden producir por deformación mecánica o como resultado del recocido posterior a la deformación plástica. Las primeras se conocen como maclas mecánicas y las segundas se llaman maclas de recocido.

- ◆ **Maclado mecánico.** Los metales FCC no deforman normalmente por maclado mecánico, pero se han observado maclas mecánicas en el cobre por deformación a tracción a 4K. En metales y aleaciones FCC, el esfuerzo de maclado está directamente relacionado a la energía de falla de apilamiento. Mientras que el movimiento de la dislocación es muy sensible a la velocidad de deformación y a la temperatura, el maclado tiene una sensibilidad menor a estos parámetros. El maclado mecánico puede tener dos efectos sobre la evolución de la deformación plástica [24]:

- Subdivide los granos y por lo tanto aumenta las barreras al deslizamiento, y la velocidad de endurecimiento por trabajo.
- Contribuye a la deformación plástica debido al corte por maclado, el cual induce un decrecimiento en la velocidad de endurecimiento por trabajo.

La disminución en el tamaño de grano hace que la deformación por maclado sea más difícil. En metales FCC, debe existir un régimen extremo de deformación (a bajas temperaturas o a altas velocidades de deformación) para producir maclaje. Sin embargo, simulaciones de dinámica molecular realizadas por Yamakov et al. [25], predicen la presencia del maclado mecánico en la deformación de aluminio nanocristalino.

Varios procesos de deformación plástica que implican la generación de maclas a partir de los límites de grano pueden presentar diferentes formas de generación de maclas, como son

1. Nucleación heterogénea de láminas de macla desde los límites de grano.
2. Nucleación homogénea de láminas de maclas desde el interior de los granos
3. Crecimiento de láminas de maclas para formar un nuevo grano

Estas maclas y fallas de maclado reaccionan con las dislocaciones y forman redes de maclas complejas incluyendo límites de macla coherentes. Meyers et al. [5], calcularon el tamaño del núcleo crítico para maclado como una función del esfuerzo aplicado usando el formalismo elipsoide de deformación de Eshelby. Este análisis predice el radio del núcleo crítico, r_c igual a:

$$r_c = \frac{5\pi G \gamma_{TB}}{4\tau'_T} \quad (2.4)$$

Donde γ_{TB} es la energía de límite de macla (directamente relacionada a la energía de falla de apilamiento) y τ'_T es el esfuerzo de corte de maclado local (no el global). A un nivel de esfuerzo local de 500 MPa, característico de metales nanocristalinos, el radio crítico está sobre el orden de 50 nm para cobre. Esto indica que el núcleo crítico se vuelve insostenible a tamaños de grano por debajo de 100 nm. Hay por lo menos tres posibles razones para esto:

- a) El mecanismo de nucleación convencional cambia en la nanoescala
- b) Hay concentración de esfuerzo local (juntas triples) que elevan el esfuerzo significativamente por encima del nivel de 500 MPa, propiciando radios críticos más pequeños.
- c) La separación de dislocaciones parciales se incrementan en el rango nanométrico, fomentando el maclado.

• **Mecanismos de formación de maclas en metales FCC.** Varios mecanismos fundamentales para maclado mecánico en materiales FCC han sido propuestos en la literatura sin obtener unanimidad, debido al carácter heterogéneo de las observaciones (diferentes materiales y diferentes condiciones de deformación). Estos mecanismos pueden ser categorizados en tres grupos principales, dependiendo de las características de los procesos de disociación del deslizamiento de dislocaciones [26]:

➤ **Mecanismo polo.** Acorde a este modelo, las fuentes de deslizamiento prismático, podrían disociarse bajo la acción de un esfuerzo en una dislocación parcial de Frank (dislocación polo o sésiles) del tipo $a/3 \langle 111 \rangle$ y una macla parcial de Schockley (glísiles) de tipo $a/6 \langle \bar{2}11 \rangle$:

$$\frac{a}{3} \langle 111 \rangle + \frac{a}{6} \langle \bar{2}11 \rangle$$

La dislocación parcial de Schockley creada se aleja de la dislocación sésil de Frank, dejando una gran falla de apilamiento intrínseca detrás de ella. Cuando se alcanza la configuración semicircular inestable, la dislocación parcial de Schockley desliza hasta el plano de empaquetamiento subyacente, donde se recombinan. Si este proceso es repetido sobre cada plano, se forma una estructura de macla. En este caso, son necesarias configuraciones de dislocaciones muy particulares y procesos de disociación de dislocaciones, los cuales son energéticamente desfavorables. Además, este proceso no puede explicar la alta velocidad con la cual el fenómeno de maclado ocurre.

Otro mecanismo propuesto sobre las dislocaciones polo con un tipo de disociación similar al anterior, son las dislocaciones: $a/6 \langle 411 \rangle$ y $a/3 \langle 221 \rangle$. Se sugirió que las dislocaciones parciales de Schockley en el plano de macla, pueden reaccionar durante su movimiento con dislocaciones perfectas en la matriz y formar varias dislocaciones de Frank en el plano interfacial, siendo consideradas como “fuentes polares secundarias”, acorde a la ecuación:

$$\frac{a}{2} \langle \bar{1}0\bar{1} \rangle_{(11\bar{1})} + \frac{a}{6} [121]_{(1\bar{1}1)} \rightarrow \frac{a}{3} [\bar{1}1\bar{1}]_{sésil}$$

Estas reacciones representan el más eficiente camino de obstaculizar la propagación de maclas desde los límites de macla. Esto también puede explicar la estabilidad de las maclas después del proceso de deformación.

➤ **Modelo basado en procesos de desviación.** Ocurre cuando una dislocación perfecta se disocia en una dislocación de tornillo parcial de Frank sésil (inmóvil) y una dislocación parcial de Schockley glísil (móvil) y se encuentran en una barrera de Cottrell - Lomer. La ecuación de disociación es:

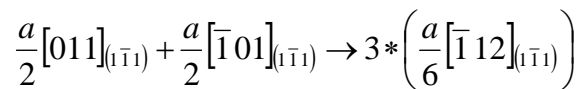
$$\frac{a}{2} [101]_{(1\bar{1}\bar{1})} \rightarrow \frac{a}{3} [1\bar{1}1]_{sésil} + \frac{a}{6} [121]_{(1\bar{1}1)}$$

Por otro lado, existe un mecanismo adicional conocido como “escalera-barras deslizamiento cruzado”, el cual consiste de la disociación de una dislocación parcial de Schockley, la cual desliza en el plano de deslizamiento primario, en una dislocación sésil “escalera-barra” a la intersección de los planos primarios y conjugados y una parcial de Schockley emitida en el plano conjugado siguiendo la ecuación:

$$\frac{a}{6}[\bar{2}11]_{(111)} \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{sésil}} + \frac{a}{6}[\bar{1}21]_{(\bar{1}\bar{1}1)}$$

Para los dos modelos, el deslizamiento múltiple y la alta concentración de esfuerzos son necesarios para obtener disociación de dislocaciones en el plano de macla.

➤ **Modelos basados en la presencia de una falla de apilamiento extrínseca.** Para este modelo se ha propuesto la disociación de dos dislocaciones perfectas coplanares en tres dislocaciones parciales de Schockley, sobre tres planos empacados adyacentes consecutivos, resultando en una configuración de falla de apilamiento extrínseca que actúan como núcleos de tres capas para el maclado. Una macla macroscópica podrá evolucionar, cuando estas capas de tres núcleos, están distribuidos y creciendo en diferentes niveles dentro de la región localmente deslizada. Por ejemplo, la reacción en el plano $(1\bar{1}1)$ es:



◆ **Maclas de recristalización o de recocido.** La presencia de las maclas de recocido es un factor muy importante en la optimización de la resistencia y la ductilidad en materiales. Lu et al. [6] mostraron un equilibrio entre resistencia mecánica y conductividad eléctrica en cobre lo cual puede ser obtenido por la introducción de una alta densidad de maclas de recocido a escala nanométrica. Ellos demostraron una resistencia a la tracción 10 veces mayor que la del cobre convencional de grano grueso, pero conservando una conductividad comparable al cobre puro. Argumentaron que el incremento en la resistencia se produce por el bloqueo efectivo del movimiento de dislocaciones por numerosos límites de macla coherentes que poseen una extremadamente baja resistividad eléctrica a diferencia de otros tipos de límites de grano. En esas investigaciones también se observó el incremento en el alargamiento uniforme pasando de 1% sin nanomaclas a 10% con la introducción de nanomaclas.

Formación de maclas de recocido. Los mecanismos por el cual las maclas de recocido son formadas se ha explicado por dos métodos básicos [29]: accidentes de crecimiento de granos y fallas sobre planos $\{111\}$ o nucleación via falla de apilamiento. Muchos modelos de formación de maclas requieren migración de límite de grano, pero el modelo de falla de apilamiento llamado “pop out” es independiente de la migración del límite de grano. Se

han tratado de unificar las dos aproximaciones de la siguiente forma: en la migración de límites el número de maclas es proporcional a la fuerza conductora para la migración, y hay una alta probabilidad de accidentes de crecimiento. Se demostró que la nucleación de dislocaciones parciales por accidentes de crecimiento sobre los planos $\{111\}$ están asociadas con la migración de límites de grano. Subsecuentemente hay crecimiento lateral de fallas debido a la repulsión entre las dislocaciones parciales, lo cual resulta en una macla de recocido.

- **Maclaje relacionado con la ingeniería de límite de grano.** El término de “límite especial” aparece extensamente en la literatura, especialmente en conexión con la ingeniería de límite de grano. Algunas definiciones de límites especiales se relacionan con la geometría, algunas a las propiedades y algunas las interrelaciona. Por ejemplo, con respecto a la geometría un límite especial es una transformación cristalográfica entre dos cristales. Por otro lado, cuando se refiere a las propiedades de los límites especiales, esta definición puede ser asociada íntimamente con el CSL. Un CSL será especial solamente en términos de sus propiedades, si se puede mantener una estructura periódica en el plano límite. Sin embargo, hasta ahora la ingeniería de límite de grano se ha referido principalmente a la presencia de maclado múltiple cuando solamente se presentan en abundancia límites CSL del tipo $\Sigma 3$, que en su mayoría poseen propiedades especiales, más unos pocos de otros tipos Σ^n .

Para describir la estructura con límites de granos de ángulos altos, se usa el modelo de sitios de red coincidentes (CSL). El CSL describe los límites de grano que tienen una estructura ordenada cuando la orientación de dos granos adyacentes es tal que el límite de grano es un plano con una alta densidad de sitios coincidentes [27]. Un CSL se produce como sigue: dos cristales son considerados para llenar todo el espacio. En algunas orientaciones relativas varios puntos de red pueden pertenecer a los dos cristales y estos puntos comunes de la red forman una red que se puede considerar como la red de sitios coincidentes. Los límites CSL son caracterizados por valores específicos de desorientación lo cual permite que los átomos desde redes vecinas coincidan ficticiamente, y la densidad recíproca de sitios coincidentes es designada por Σ . El valor Σ indica la fracción de átomos en coincidencia. Si dos cristales vecinos prácticamente se superponen, por ejemplo, un límite $\Sigma 3$ tiene $1/3$ de átomos en sitios coincidentes, un límite $\Sigma 5$ tiene $1/5$ de átomos en sitios coincidentes y un $\Sigma 7$ tiene $1/7$ de átomos en sitios coincidentes (Figura 2.8). La

clasificación Σ de un límite de grano es por lo tanto sólo determinada por la desorientación [28]. Para comparar la desorientación entre los límites de granos medidos con desorientaciones CSL (θ), es conveniente describir los límites coincidentes con la ayuda de los ángulos de Euler.

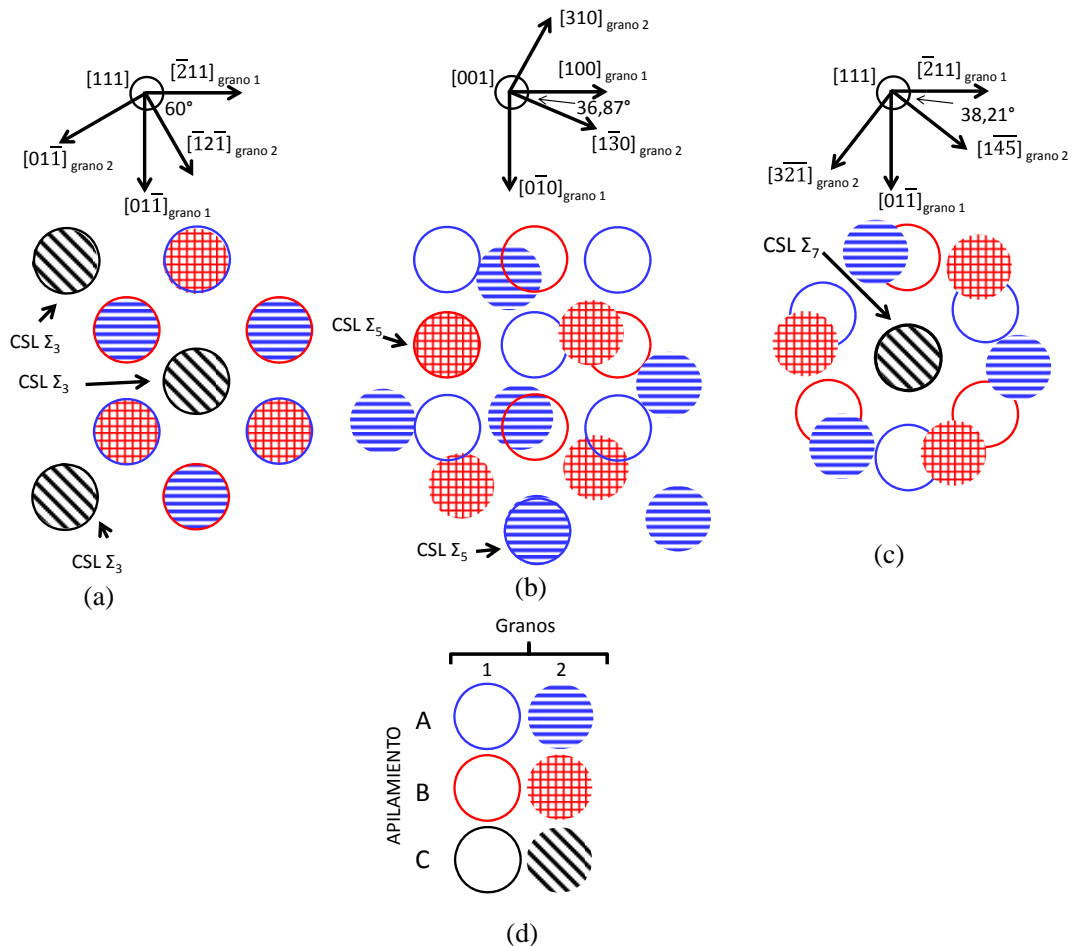


Figura 2.8. Esquemas de los límites de grano especiales (CSL). (a) Límites de macla coherente Σ_3 (en donde 3 de los 9 átomos coinciden), (b) límite Σ_5 (en donde 2 de los 10 átomos están en coincidencia), (c) límite Σ_7 (en donde 1 de los 7 átomos están en coincidencia) y (d) nomenclatura utilizada para cada grano, con apilamiento ABC para los planos (111) y AB para los planos (001) [29]

✓ **Cristalografía Σ_3 .** Muchos de los CSL generados mediante ingeniería de límite de grano son Σ_3 o Σ_3^n . Una macla de recocido tiene una desorientación Σ_3 y límites de grano en planos $\{111\}$. Estos son algunas veces conocidos como “maclas coherentes”, en contraste a las “maclas incoherentes” las cuales tienen una desorientación Σ_3 en el plano $\{112\}$. Hay otras interfaces las cuales comprenden la clase Σ_3 , es decir otras inclinaciones

y giros sobre planos racionales y límites de grano $\Sigma 3$ sobre planos irracionales, los cuales son también incoherentes.

Las maclas coherentes $\Sigma 3$ sobre los planos $\{111\}$ tienen particularmente bajo volumen libre (donde el volumen libre es la principal característica intrínseca que gobierna el comportamiento del límite). Considerando otros $\Sigma 3$ teniendo planos “especiales” (inclinación o giros, sobre planos de bajo índice) y tienen mayor volumen libre, estos son todavía mucho menor que el valor promedio de los límites de ángulo grande. Las propiedades de los tipos $\Sigma 3$ coherentes e incoherentes son marcadamente diferentes (las maclas coherentes son inmóviles y las incoherentes son muy móviles). En general se puede decir que potencialmente todas las $\Sigma 3$ tienen propiedades que son diferentes a los límites aleatorios [30].

✓ **Interacciones $\Sigma 3^n$.** Cuando la proporción de $\Sigma 3$ está por encima del nivel límite, estos sitios de red interactúan durante la migración de límite de grano y conducen a “maclado múltiple”, lo cual es un factor clave en el desarrollo de una microestructura de ingeniería de límite de grano en materiales que maclan fácilmente. Las interacciones están gobernadas por la siguiente regla referente a la unión o disociación de CSL.

$$\Sigma A + \Sigma B \rightarrow \Sigma(A \times B) \quad (2.5)$$

$$\Sigma A + \Sigma B \rightarrow \Sigma(A/B) \quad (2.6)$$

La segunda relación se aplica solamente si A/B es un entero y $A > B$. De acuerdo a la ecuación (2.5) la unión de dos $\Sigma 3$ produce un $\Sigma 9$, y si dos límites en una unión de grano triple son $\Sigma 3$ y $\Sigma 9$, la tercera unión será $\Sigma 3$ o $\Sigma 27$. Similarmente pueden ocurrir interacciones que incluyen $\Sigma 3^n$ y tienen valores mayores de “n”, por ejemplo:

$$\Sigma 27 + \Sigma 9 \rightarrow \Sigma 243 \quad \text{o} \quad \Sigma 27 + \Sigma 9 \rightarrow \Sigma 3 \quad (2.7)$$

Cada desorientación posible en el sistema cúbico puede ser descrito por $\Sigma 3^n$, $n \leq 9$. En muchas investigaciones sobre metales y aleaciones de baja energía de falla de apilamiento la proporción de $\Sigma 3$ es alta, mientras que la proporción de $\Sigma 9$ es aproximadamente una quinta parte que las $\Sigma 3$ y la proporción de $\Sigma 27$ es solamente ligeramente superior a la de una distribución aleatoria. En la literatura se muestra que los materiales con baja energía de falla de apilamiento presentan una alta fracción de CSL, y por lo general están compuestos

de $\Sigma 3$ y $\Sigma 9$ significativamente por encima del nivel aleatorio. La Tabla 2.1 resume los límites CSL más comunes.

Tabla 2.1. Ejes y ángulos de rotación para sitios de red coincidente (CSL) [22]

Σ	Eje	θ°_{\min}	Σ	Eje	θ°_{\min}	Σ	Eje	θ°_{\min}
1	cualquiera	0	25a	$\langle 100 \rangle$	16.25	39a	$\langle 111 \rangle$	32.21
3	$\langle 111 \rangle$	60	25b	$\langle 331 \rangle$	51.68	39b	$\langle 321 \rangle$	50.13
5	$\langle 100 \rangle$	36.87	27a	$\langle 110 \rangle$	31.58	41a	$\langle 100 \rangle$	12.68
7	$\langle 111 \rangle$	38.21	27b	$\langle 210 \rangle$	35.42	41b	$\langle 210 \rangle$	40.88
9	$\langle 110 \rangle$	38.94	29a	$\langle 100 \rangle$	43.61	41c	$\langle 110 \rangle$	55.88
11	$\langle 110 \rangle$	50.48	29b	$\langle 221 \rangle$	46.39	43a	$\langle 111 \rangle$	15.18
13a	$\langle 100 \rangle$	22.62	31a	$\langle 111 \rangle$	17.9	43b	$\langle 210 \rangle$	27.91
13b	$\langle 111 \rangle$	27.8	31b	$\langle 211 \rangle$	52.19	43c	$\langle 332 \rangle$	60.77
15	$\langle 210 \rangle$	48.19	33a	$\langle 110 \rangle$	20.05	45a	$\langle 311 \rangle$	28.62
17a	$\langle 100 \rangle$	28.07	33b	$\langle 311 \rangle$	33.55	45b	$\langle 221 \rangle$	36.87
17b	$\langle 221 \rangle$	61.93	33c	$\langle 110 \rangle$	58.98	45c	$\langle 221 \rangle$	53.13
19a	$\langle 110 \rangle$	26.53	35a	$\langle 211 \rangle$	34.04	47a	$\langle 331 \rangle$	37.07
19b	$\langle 111 \rangle$	46.83	35b	$\langle 331 \rangle$	43.23	47b	$\langle 320 \rangle$	43.66
21a	$\langle 111 \rangle$	21.79	37a	$\langle 100 \rangle$	18.92	49a	$\langle 111 \rangle$	43.58
21b	$\langle 211 \rangle$	44.4	37b	$\langle 310 \rangle$	43.13	49b	$\langle 511 \rangle$	43.58
23	$\langle 311 \rangle$	40.45	37c	$\langle 111 \rangle$	50.57	49c	$\langle 322 \rangle$	49.22

2.1.3.3 Fallas de apilamiento. Como ya se ha mencionado, un cambio en la secuencia de apilamiento sobre algunas separaciones atómicas produce lo que se denomina una falla de apilamiento. Una falla de apilamiento es la interrupción de una o dos capas en la secuencia de apilamiento de planos atómicos. Las fallas de apilamiento ocurren en una serie de estructuras cristalinas. Sin embargo, es más fácil observarlas en las estructuras compactas. Por ejemplo, las estructuras cúbicas de cara centrada (FCC) difieren de las estructuras hexagonales compactas (HCP) sólo en el orden de apilamiento.

Para las estructuras FCC y HCP, las dos primeras capas se disponen de forma idéntica, y se dice que tienen una disposición AB. Si la tercera capa está colocada de forma que sus

átomos están directamente encima de los de la primera capa (A), el apilamiento será ABA. Esta es la estructura HCP, y continúa de forma ABABABAB. Sin embargo, es posible que los átomos de la tercera capa se organicen de manera que estén en línea con la primera capa para producir una disposición ABC, que es la de la estructura FCC. Por lo tanto, si la estructura HCP va adelante como ABABAB y de repente cambia a ABABABCABAB, hay un fallo de apilamiento presente. Alternativamente, en la disposición FCC el patrón es ABCABCABC. Una falla de apilamiento en una estructura FCC aparecería como la falta de uno de los planos C y el patrón se convertiría en ABCABCAB_ABCABC. Si una falla de apilamiento no se corrige inmediatamente, sino continúa durante un cierto número de espacios atómicos, se producirá un segundo fallo de apilamiento que es el doble del primero. Por ejemplo, si el patrón de apilamiento es ABABABAB y cambia a ABCABCABC por un período de tiempo antes de cambiar nuevamente a ABABABAB se produce un par de maclas por fallas de apilamiento.

La influencia de la energía de falla de apilamiento sobre la forma de deslizarse de las dislocaciones en los metales FCC, se puede dividir en dos partes, la afectación cuantitativa y una cualitativa. Esta última indica que a través de la disminución de la energía de falla de apilamiento, el modo de deslizamiento de las dislocaciones puede cambiar de ondulado a planar. Sin embargo, antes del cambio cualitativo, el modo de deslizamiento de las dislocaciones permanece del modo ondulado, mientras las fallas de apilamiento entre dos dislocaciones parciales se amplía, a medida que la energía de falla de apilamiento disminuye, lo que mejorará la resistencia al deslizamiento transversal de las dislocaciones [31]. Los efectos de la energía de falla de apilamiento sobre la relación resistencia-dureza se puede resumir en dos aspectos: uno actúa indirectamente afectando la evolución de la microestructura durante el proceso de deformación plástica. De acuerdo con el efecto crucial de la energía de falla de apilamiento sobre el modo de deslizamiento de las dislocaciones, existen dos casos basados en el cambio de amplitud de la energía de falla de apilamiento. Para un cambio relativamente pequeño de la energía de falla de apilamiento, el modo de deslizamiento de las dislocaciones permanece ondulado y el refinamiento del grano se produce todavía por mecanismo de subdivisión de las dislocaciones. Sin embargo, después del cambio del mecanismo de refinamiento de grano, debido a la variación en la energía de falla de apilamiento, la presencia de maclas y fallas de apilamiento durante el procesamiento por deformación plástica severa desempeñará un papel significativo en el

freno del movimiento de las dislocaciones existentes, con el fin de prevenir la aniquilación y el ablandamiento y así aumentar la capacidad de endurecimiento por deformación. El otro efecto de la energía de falla de apilamiento se presenta en la relación resistencia-dureza, ya que actúa directamente sobre el movimiento de las dislocaciones durante la deformación plástica de metales ultrafinos. En metales FCC, con el fin de reducir la energía de deformación durante el deslizamiento, las dislocaciones perfectas con vector de Burger de $\frac{1}{2}[110]$ se disocian en dos dislocaciones parciales con vector Burger de $\frac{1}{6}[112]$ más una falla de apilamiento entre ellas. El ancho de la falla de apilamiento se determina por el valor de la energía de falla de apilamiento. Cuando una dislocación de tornillo se desliza transversalmente a otro plano de deslizamiento, las dislocaciones extendidas tienen que restringirse a una anchura determinada, para evitar una distorsión severa, lo que indica que el grado de dificultad de una dislocación de tornillo para realizar un deslizamiento transversal está determinado por el valor de la energía de falla de apilamiento. Por lo tanto, es muy importante en los materiales ultrafinos restringir la aniquilación de las dislocaciones, mediante la reducción de su energía de falla de apilamiento, de tal manera que el reblandecimiento local es restringido y el alargamiento uniforme se recupera finalmente. A través de la disminución de la energía de falla de apilamiento, ya sea grande o pequeña, se puede realizar la mejora simultánea de la resistencia y de la plasticidad. Los efectos beneficiosos de energía de falla de apilamiento en la relación resistencia-dureza, para los metales FCC son válidos tanto en los materiales ultrafinos, como en los granos máxicos [31].

2.1.3 Imperfecciones volumétricas. Los defectos máxicos se producen en una escala mucho más grande que el resto de los defectos cristalinos y afectan el movimiento de las dislocaciones. Los **huecos** son regiones donde hay un gran número de átomos que faltan de la red. Los huecos pueden aparecer por un número de razones. Cuando los huecos se producen debido a las burbujas de aire que se quedan atrapadas en el proceso de solidificación, se llaman porosidades. Cuando se produce un vacío debido a la contracción de un material a medida que se solidifica, se denomina como cavitación o rechupe. Otro tipo de defecto mayor se produce cuando átomos de impurezas se agrupan en forma de pequeñas regiones de una fase diferente, que a menudo se llaman precipitados o **inclusiones**.

2.2 RECRISTALIZACIÓN

El proceso de recristalización implica la nucleación y crecimiento de nuevos granos libres de deformación con el fin de reemplazar la microestructura deformada o recuperada. La recristalización de la microestructura deformada es a menudo llamada recristalización primaria con el fin de distinguirla del proceso de crecimiento anormal del grano que puede ocurrir en un material completamente recristalizado y que a veces se llama recristalización secundaria.

La recristalización ocurre por dos mecanismos principales: un núcleo aislado puede expandirse dentro de un grano deformado, o un límite de grano de ángulo alto puede emigrar a una región más deformada del metal. En cada caso, la estructura del lado cóncavo del límite que se mueve está libre de deformación y tiene una energía interna relativamente baja, mientras que la estructura del lado convexo de la interfaz que se mueve está altamente deformada y presenta una gran densidad de dislocaciones y una energía interna alta. Por lo tanto, el crecimiento de un nuevo grano en expansión durante la recristalización primaria conduce a una disminución global en la energía interna del metal por la sustitución de regiones deformadas por regiones libres de deformación [22].

La recristalización primaria puede ser dividida en dos regímenes: nucleación, lo que corresponde a la primera aparición de nuevos granos en la microestructura y el crecimiento durante el cual los nuevos granos reemplazan el material deformado. Aunque estos dos eventos ocurren de manera consecutiva para cualquier grano particular, tanto la nucleación como el crecimiento pueden ocurrir en cualquier momento a lo largo del espécimen.

En general, los granos recristalizados no están orientados aleatoriamente, y tienen una orientación o una textura preferencial. La magnitud del tamaño de grano final se puede racionalizar en términos de los efectos de distintos parámetros en los procesos de nucleación y de crecimiento. Cualquier factor, tal como una deformación alta o un tamaño de grano inicial pequeño, que favorecería la presencia de un gran número de núcleos o una velocidad de nucleación rápida, conducirá a un tamaño pequeño del grano final. Si los granos están distribuidos uniformemente y el crecimiento es isotrópico, entonces la estructura recristalizada estará compuesta de poliedros equiaxiales. Aunque en muchos casos, los granos recristalizados son aproximadamente equiaxiales, hay algunos casos en los que el crecimiento anisótropo conduce a granos con forma de placa.

2.2.1 Recristalización estática

La formación de nuevos granos en este proceso ocurre preferentemente en las regiones de deformación heterogénea, tales como la proximidad de los límites de grano, bandas de deformación y / o bandas de corte. La recristalización estática se produce después de que la deformación ha sido aplicada y la muestra ha sido descargada, y por lo general, cuando la temperatura se ha incrementado desde la temperatura de deformación durante un periodo de tiempo. Después de la deformación plástica severa, las microestructuras están fuertemente deformadas y fuera del equilibrio (microestructuras celulares), las cuales se pueden estabilizar generalmente mediante un recocido posterior. El recocido de estas microestructuras ocurre por migración de límites de ángulo alto y bajo. Un engrosamiento uniforme de tales microestructuras celulares conduce a procesos continuos tales como engrosamiento de subgranos y crecimiento normal de grano (recristalización estática continua) mientras un crecimiento heterogéneo de las microestructuras celulares resulta en procesos discontinuos, tales como un crecimiento anormal de grano (recristalización estática discontinua) [22]. A mayor pureza del material, se produce más fácilmente el proceso de recristalización estática discontinua, la cual se caracteriza por la presencia de etapas de nucleación y crecimiento de grano claramente identificables, las cuales se presentan heterogéneamente en todo el material [32].

Takayama et al. [33] estudiaron las características del recocido de un cobre procesado por forja multidireccional a temperatura ambiente y determinaron que en el rango de baja deformación ($\epsilon < 2$), donde se produce el endurecimiento por deformación, se presenta el proceso de recristalización estática discontinua convencional, es decir, se produce la nucleación de nuevos granos seguidos por una migración de larga distancia de sus límites conduciendo a un estado de recocido completo. La cinética de la recristalización estática discontinua incrementa mediante el aumento de la deformación previa y su energía de activación es similar a la de auto-difusión en el cobre. En el rango de alta deformación ($\epsilon > 3$), donde aparece un flujo estable que acompaña la formación de granos ultrafinos, se presenta la recristalización estática continua acompañando el crecimiento de los granos, que apenas alcanzan un estado de recocido completo. La cinética de la recristalización estática continua no depende de la deformación anterior y su energía de activación es aproximadamente la mitad del valor de las de auto-difusión y de la de difusión del límite de grano para el cobre.

Durante la recristalización estática continua, estructuras de granos ultrafinos inducidos por deformación, muestran sólo un crecimiento de grano que se realiza en dos etapas: un período de incubación, y un crecimiento rápido y limitado de los granos durante un corto período de tiempo. Después de la recristalización estática continua, se produce un crecimiento clásico (normal) del grano.

Hasegawa et al. [34] observaron para níquel con 99.9% de pureza, que para la recristalización estática, después de una compresión uniaxial, que la relación de $40^\circ \langle 111 \rangle$ que favorece el crecimiento de grano, no aparece entre las orientaciones preferentes de la matriz deformada y de la zona recristalizada. Esto puede ser debido a que el crecimiento de grano orientado preferentemente no ocurre, debido a que las fibras de textura tienen varias orientaciones en las direcciones que forman un ángulo recto con el eje $[011]$. Además, la investigación reveló que en la primera etapa de deformación estática, la distribución de la orientación de los nuevos granos es aleatoria, pero en una etapa posterior, el componente principal de nuevos granos presenta el plano (011) , aunque la textura es débil. Este fenómeno puede ser entendido a partir del hecho que nuevos granos nuclean en la proximidad de los límites iniciales de grano donde la deformación es heterogénea en una primera fase, pero nuclean en las regiones de deformación relativamente homogénea, es decir, en el centro del grano, en una etapa posterior.

2.2.2 Recuperación y recristalización dinámica

Los procesos de ablandamiento (restauración) tales como la recuperación y la recristalización pueden ocurrir en los materiales durante la deformación a altas temperaturas. Estos fenómenos son conocidos como recuperación y recristalización dinámica y se presentan durante operaciones de procesamiento de metales tales como laminado en caliente, extrusión y forja [22].

En cuanto a la recuperación dinámica, los mecanismos principales se basan en el escalamiento de las dislocaciones, deslizamiento y deslizamiento cruzado. Lo cual resulta en la formación de límites de ángulo bajo de igual forma a como ocurre durante la recuperación estática. Sin embargo, el esfuerzo aplicado provee una fuerza impulsora adicional para el movimiento de los límites de ángulo bajo. Esta migración de límites de dislocaciones asistida por esfuerzo puede contribuir significativamente a la deformación

global del material. Tales migraciones producen la aniquilación de algunas dislocaciones, tanto en los límites de grano como en los puntos de intersección de los mismos, permitiendo a los subgranos mantenerse prácticamente equiáxicos durante la deformación.

En cuanto al proceso de recristalización dinámica, el cual está caracterizado por la reconstrucción y reordenamiento de límites de grano durante deformación plástica de materiales a temperaturas elevadas. Los principales factores que afectan el proceso de recristalización dinámica en metales y aleaciones son: la cantidad de deformación previa del metal, la temperatura, el tiempo, el tamaño del grano inicial y la composición del metal o de la aleación [35]. Bajo condiciones dinámicas, la formación de nuevos granos y el grado de endurecimiento por deformación tienen lugar de manera simultánea, haciendo más complejo el análisis de la textura en los materiales. Wusatowska-Sarnek et al. [36] encontraron para un cobre con un 99,9999 % de pureza, que la evolución de los granos recristalizados dinámicamente provoca una distribución aleatoria de las orientaciones de grano con una reducción significativa de la textura $\langle 101 \rangle$ con el incremento de la temperatura. La textura desarrollada bajo recristalización dinámica en este caso, es independiente de la pureza del material, tamaño de grano y de la textura inicial.

Los componentes de textura que se forman después de la recristalización dinámica son generalmente los mismos que los componentes de textura de deformación. El componente de textura principal que puede originarse a partir del proceso de recristalización dinámica y que es diferente de los componentes de deformación, es el componente cubo. Este componente se presenta girado hacia la dirección del proceso de corte simple. Este comportamiento fue observado por Toth et al. [37] durante el proceso de torsión de cobre. La orientación cubo obtenida por recristalización dinámica aparece girada debido a que el cubo gira de acuerdo a la rotación del cuerpo rígido y sigue girando a la misma velocidad que el cubo no-rotado, incluso en posiciones giradas.

La recristalización dinámica se puede presentar por dos mecanismos: la nucleación y crecimiento de nuevos granos y la conversión continua de límites de celdas de dislocaciones de ángulo bajo en límites de grano de ángulo alto, formando subgranos. El primer mecanismo se conoce como recristalización dinámica discontinua (DDRX) mientras que el segundo es llamado recristalización dinámica continua (CDRX). La recristalización dinámica discontinua se caracteriza por el engrosamiento y la subdivisión

de subgranos durante el corte continuo en el proceso de ECAP. Durante la recristalización dinámica discontinua, tanto los límites de grano de ángulo alto como los límites de grano de ángulo bajo soportan grandes diferencias en la densidad de dislocaciones a través de ellos, lo cual puede proveer cierta movilidad (aunque limitada). La recristalización dinámica discontinua es favorecida por la alta pureza del material, por una baja energía de falla de apilamiento, por altas temperaturas y por bajas velocidades de deformación. Durante la recristalización dinámica continua, las dislocaciones producidas por el endurecimiento por deformación se acumulan en los límites de grano de ángulo bajo, los cuales se convierten en límites de grano ángulo alto a medida que se incrementa la deformación. La recristalización dinámica continua se presenta en materiales con una energía de falla de apilamiento alta, tales como el aluminio [32].

2.2.2.1 Recristalización dinámica discontinua. En metales en los que los procesos de recuperación son lentos, tales como aquellos con una energía de falla de apilamiento baja o media (como el cobre), la recristalización dinámica se puede presentar cuando se alcanza una condición de deformación crítica. Los nuevos granos se originan en los viejos límites de grano, pero, a medida que el material continúa su deformación, la densidad de dislocaciones de los granos nuevos aumenta, lo que reduce la fuerza impulsora para el crecimiento adicional, y los granos recristalizados eventualmente dejan de crecer. Un factor adicional que puede limitar el crecimiento de los nuevos granos, es la nucleación de granos adicionales en los límites de migración. Hay otros mecanismos que producen límites de grano de ángulo alto durante la deformación a alta temperatura, y que pueden ser considerados como tipos de recristalización dinámica.

La recristalización dinámica se origina en los límites de ángulo alto. Estos pueden ser los límites iniciales de grano, límites de granos recristalizados dinámicamente, o límites de ángulo alto creados durante la deformación. La recristalización dinámica generalmente comienza en los límites viejos de grano. Si hay una gran diferencia entre el tamaño de grano inicial (D_0) y el tamaño de grano recristalizado (D_R), se puede formar una estructura de granos tipo "collar", y finalmente, el material estará completamente recristalizado. A diferencia de la recristalización estática, el tamaño del grano medio recristalizado dinámicamente no cambia a medida que avanza la recristalización [22].

Las características generales de la recristalización dinámica son las siguientes:

- La curva de esfuerzo-deformación para un material que se somete a recristalización dinámica generalmente presenta un pico ancho que es diferente a la meseta, característico de un material que se somete sólo a la recuperación dinámica.
- Una deformación crítica (ϵ_c) es necesaria para iniciar la recristalización dinámica. Esto ocurre un poco antes del pico (σ_{max}) en la curva esfuerzo-deformación.
- La deformación crítica (ϵ_c) disminuye constantemente a medida que disminuye el esfuerzo, aunque a velocidades de deformación muy bajas, la deformación crítica puede aumentar de nuevo.
- El tamaño de los granos recristalizados dinámicamente (D_R) aumenta monótonamente con la disminución del esfuerzo. El crecimiento del grano no se produce y el tamaño de grano se mantiene constante durante la deformación.
- La tensión de flujo (σ) y tamaño de los granos recristalizados dinámicamente (D_R) son casi independientes del tamaño de grano inicial (D_0), aunque la cinética de la recristalización dinámica se acelera en muestras con tamaños más pequeños de los granos iniciales.
- La recristalización dinámica se inicia generalmente en los límites de grano pre-existentes, aunque para velocidades de deformación muy bajas y tamaños grandes de los granos iniciales, la nucleación intragranular se vuelve más importante.

En 1972, McQueen et al. [38] observaron el proceso de recristalización dinámica discontinua en el cobre a $0.8 T_m$ y 10 s^{-1} con una separación promedio entre los límites de grano de $15 \mu\text{m}$ y entre los límites de subgranos alrededor de $2 \mu\text{m}$. Algunos granos más finos ($\sim 3\text{-}4 \mu\text{m}$) tenían densidades de dislocaciones comparativamente bajas y por lo tanto fueron considerados como nuevos núcleos; sus límites parecen haberse formado por la acumulación de dislocación en vez de por abultamiento de los límites existentes observados a velocidades de deformación más bajas [39]. Además, se reportó que en aleaciones de cobre con valores de ductilidad muy bajos debido a la fisuración por límite de grano, se logró un incremento en la ductilidad durante el trabajo en caliente debido a la aparición de la recristalización dinámica. En 1973, Bromley et al. [40] observaron el proceso de recristalización dinámica en aleaciones de Cu con 7,6% de Al, donde el esfuerzo pico aumentó con el contenido de la aleación, pero no la deformación, lo que indica que la recristalización dinámica no se retardó.

2.2.2.2 Recristalización dinámica continúa. Este proceso se observa en algunos materiales en los cuales bajo ciertas condiciones de operación han presentado en su microestructura, la evolución de límites de grano de ángulo bajo a límites de grano de ángulo alto de maneras distintas a la nucleación y crecimiento de los granos pre-existentes en los límites durante la deformación a alta temperatura. Metales con alta energía de falla de apilamiento presentan el proceso de recristalización dinámica continúa y no el discontinuo, durante su deformación a alta temperatura. Esto ocurre por la alta eficiencia del proceso de recuperación dinámica de estos materiales, por lo que los nuevos granos no son formados por un mecanismo de nucleación clásico sino que la microestructura recristalizada se desarrolla por la transformación progresiva de subgranos en nuevos granos, dentro de los granos iniciales previamente deformados. Las dislocaciones generadas durante el proceso de endurecimiento por deformación, se acumulan progresivamente en los límites de grano de ángulo bajo (subgranos), lo que produce el incremento en su desorientación y permite la formación de límites de grano de ángulo alto cuando se alcanza un valor crítico ($\theta \geq 15^\circ$) [41]. El proceso de recristalización dinámica continúa ha sido identificado también en algunas aleaciones con baja energía de falla de apilamiento deformadas a bajas velocidades y a temperaturas moderadas.

El proceso de recristalización dinámica continúa se puede presentar mediante dos mecanismos principales: recristalización dinámica geométrica y la rotación progresiva de red.

➤ **Recristalización dinámica geométrica.** Este mecanismo se ha observado a temperaturas elevadas donde se presenta el proceso de recuperación dinámica que incluye la formación de límites de subgranos. Cuando un material es sometido a una gran reducción en su sección transversal, los granos iniciales se aplanan y al final la microestructura presentará pequeños granos equiaxiales con una gran proporción de los límites de grano de ángulo alto [42, 43].

➤ **Recristalización dinámica por rotación progresiva de la red.** En ciertos materiales, se pueden formar nuevos granos con límites de grano de ángulo alto durante la deformación, debido a la rotación progresiva de subgranos acompañada de una pequeña migración del respectivo límite. El fenómeno implica la rotación progresiva de subgranos adyacentes a los límites de grano pre-existentes a medida que el material se deforma y los granos viejos desarrollan un gradiente de desorientación del centro al borde. En el centro

de los granos viejos, los subgranos no son bien desarrollados o pueden tener muy bajas desorientaciones. Hacia el límite de grano, las desorientaciones se incrementan, y a grandes deformaciones, se puede desarrollar los límites de grano de ángulo alto.

Las principales características de la recristalización dinámica continua se pueden resumir de la siguiente manera [44]:

- Las curvas esfuerzo-deformación presentan un máximo único y suave, seguido por una etapa de ablandamiento lento pero significativo. Un estado estable se puede observar a deformaciones muy grandes.
- El tamaño de los cristalitas disminuye fuertemente hasta una deformación $\epsilon \sim 5$, luego aumentan lentamente hasta alcanzar un valor estable para deformaciones grandes ($\epsilon \sim 30$).
- Los límites de grano de ángulo bajo se generan a deformaciones bajas, parte de ellos comienzan a transformarse a límites de grano de ángulo alto a deformaciones moderadas ($\epsilon \sim 1$).
- Una fuerte textura cristalográfica se forma a grandes deformaciones.

Además, se presenta una migración del límite de grano muy lenta, pero no despreciable.

Varios investigadores han sugerido que la recristalización dinámica continua consiste en la acumulación promedio de ángulos de desorientación para subgranos dentro de dicha estructura, controlada por la recuperación. Sin embargo, el mecanismo de este proceso es incierto, pero se ha atribuido al crecimiento, coalescencia y rotación de los subgranos, y además, a la acumulación de dislocaciones en los límites de grano durante la deformación a temperatura elevada [45].

2.2.2.3 Recristalización metadinámica. Cuando la deformación crítica (ϵ_c) para la recristalización dinámica es superada, se presentaran en el material núcleos recristalizados. Si la deformación es suprimida pero el recocido se mantiene, estos núcleos crecerán de manera heterogénea produciendo una matriz parcialmente recristalizada dinámicamente. Este fenómeno es conocido como recristalización metadinámica. La microestructura de un material el cual ha sido objeto del proceso de recristalización dinámica es muy heterogénea y puede contener:

- Pequeños granos recristalizados dinámicamente (núcleos) los cuales están casi libres de dislocaciones.
- Granos grandes recristalizados con una moderada densidad de dislocaciones los cuales crecen dinámicamente.
- Material no recristalizado con una alta densidad de dislocaciones (ρ_m).

2.3 DEFORMACIÓN PLÁSTICA SEVERA

En la actualidad debido al sinnúmero de aplicaciones estructurales que implican un alto rendimiento de los materiales, se ha estimulado el desarrollo de una gama de nuevos materiales con composiciones, microestructuras y texturas cristalográficas especiales que cumplan con estas necesidades.

Las propiedades mecánicas de los materiales de ingeniería son el resultado de la distribución espacial de las características microestructurales, que además de la red cristalina comprenden defectos puntuales, dislocaciones, límites de granos, partículas de soluto o los límites de fases, para mencionar sólo algunos. Entre estas características subestructurales, dos de las principales características que influyen el comportamiento plástico de los metales son el tamaño de grano y la densidad de dislocaciones. Como consecuencia del procesamiento, la mayoría de los materiales para aplicaciones ingenieriles son policristalinos, es decir, presentan una amplia variedad de granos con diferentes orientaciones cristalográficas y definidos por dislocaciones geoméricamente necesarias que constituyen los límites de granos. Dentro de estos granos, existe un gran número de defectos lineales de red como consecuencia de la historia del procesamiento y de las perturbaciones de la red [46]. Taylor [47] propuso una fórmula que relaciona la resistencia mecánica con la densidad de dislocaciones:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha MGb\rho^{1/2} \quad (2.8)$$

donde σ_0 es la fuerza de cizallamiento causado por la fricción, α es una constante que depende del arreglo de las dislocaciones, M es el factor de Taylor, G es el módulo de cizalladura, b es la longitud del vector de Burgers y ρ representa la densidad de dislocaciones [48].

El tamaño de grano puede influir las propiedades de los materiales de varias maneras. Los procesos básicos que conducen a la densificación y crecimiento de grano hacen que las propiedades se mejoran de acuerdo con la dependencia del tamaño de grano. Hall [49] y

Petch [50] fueron los primeros en examinar la influencia del tamaño de grano en la resistencia de los materiales. Según ellos, la dureza aumenta con el inverso de la raíz cuadrada del tamaño del grano. En los sistemas metálicos la relación de Hall-Petch describe la dependencia del tamaño de grano, como resultado de la interacción de las dislocaciones y los límites de grano:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2.9)$$

donde σ_y representa el esfuerzo de fluencia, σ_0 es el esfuerzo cortante de la red cristalina debido a la fricción, d es la dimensión del (sub)grano y k es una constante que depende del contenido de impurezas de materiales y elementos de aleación [51].

Varios autores han reportado que este comportamiento cambia drásticamente cuando el tamaño de grano se encuentra por debajo de un valor crítico, en el régimen nanométrico. En este caso, el material se vuelve menos resistente a medida que el tamaño de grano se reduce y, en consecuencia, el efecto se denomina como el efecto inverso Hall-Petch. Es evidente que diversos procesos que requieren menor deformación que la interacción entre dislocación y límite de grano están operativos en el régimen nanométrico. El deslizamiento del límite de grano es un proceso alternativo. Existen muchas teorías que describen procesos que involucran a la difusión y a las dislocaciones en el relajamiento de las altas deformaciones en los puntos triples de unión cuando ocurre el deslizamiento entre los granos [52]. Castro-Fernández et al. demostraron que una combinación de ambos enfoques es admisible para integrar los efectos de la densidad de dislocaciones y el tamaño de grano [53]. Existen, por supuesto, algunas limitaciones en el caso de granos nanocristalinos y es posible que los nuevos procesos conduzcan a una dependencia diferente del tamaño de grano. Como ejemplo se describe la deformación plástica o superplástica de metales y cerámicas con tamaños de grano nanocristalino [54].

Los materiales nanocristalinos fueron definidos por Herbert Gleiter [55] en 1989, como materiales con un tamaño de grano inferior a 100 nm, los cuales han tenido un rápido desarrollo en los últimos años debido a su importancia tecnológica y científica [56]. Estos materiales se pueden sintetizar por dos técnicas principales, de abajo hacia arriba (bottom-up) y de arriba hacia abajo (top-down). En la técnica “bottom up” la nanoestructura se construye átomo por átomo o capa por capa. En la técnica “top down” se parte de un

material másico y se secciona su microestructura hasta lograr nanoestructurarlo. El enfoque de abajo hacia arriba incluye diferentes técnicas que se basan en procesos en fase líquida o gas. Clásicamente, los procesos químicos húmedos tales como la precipitación y sol-gel se han empleado para obtener nanopartículas, sin embargo, presentan una grave desventaja, la aglomeración. El enfoque de arriba hacia abajo inicia con materiales convencionales con microestructuras cristalinas, normalmente metales y aleaciones, a los cuales son introducidos defectos tales como dislocaciones y defectos puntuales por deformación plástica severa (SPD) [57].

Deformación plástica severa (SPD) es el nombre aplicado a los procesos que involucran la utilización de altas deformaciones plásticas para producir materiales con granos ultrafinos. Tales materiales pueden tener propiedades físicas y mecánicas únicas, y son actualmente de gran interés. Las técnicas SPD implican la aplicación de deformaciones muy grandes, sin cambiar las dimensiones iniciales de la muestra. Estas operaciones se realizan mediante el uso de equipos y dispositivos de trabajo con características geométricas especiales que impiden el flujo libre del material durante la deformación plástica y por lo tanto resulta en la aparición de una presión hidrostática con valores significativos. La alta presión hidrostática combinada con un alto esfuerzo cortante, resulta en una gran densidad de defectos en la red, especialmente dislocaciones, que producen un refinamiento significativo de los granos en el material. El mecanismo de deformación de los procesos SPD involucra la subdivisión de la red gruesa (granos gruesos) en áreas mucho más pequeñas (subgranos) con diferentes sistemas de cizallamiento y rotación de granos [58]. La recristalización continua del material conduce a tamaños de granos más finos y bajo ciertas condiciones de procesamiento a materiales nanoestructurados.

Numerosos métodos SPD han sido desarrollados tales como presión en canal angular de sección constante (equal channel angular pressing - ECAP) [4, 59], unión por laminación acumulada (accumulative roll-bonding - ARB) [60, 61], torsión a alta presión (high pressure torsion - HPT) [62, 63], molienda mecánica (ball milling – BM) [64, 65], compresión cíclica de extrusión (cyclic extrusion compression - CEC) [66, 67], forja multidireccional (multidirectional forging - MDF) [68, 69], corrugación y enderezamiento repetitivo (repetitive corrugation and straightening - RCS) [70, 71], extrusión torsional (twist extrusion – TE) [72], presión calibrada restringida (constrained groove pressing –

CGP) [73], deformación por torsión severa (severe torsion straining - STS) [74], forja cíclica en matriz cerrada (cyclic closed-die forging - CCDF) [75], laminado muy corto de pasadas múltiples (super short multi-pass rolling - SSMR) [76]. Los cinco procesos más investigados (ECAP, HPT, CEC ARB y BM) se presentan esquemáticamente en la Figura 2.9.

La unión por laminación acumulada usa ciclos repetidos de laminación, corte, apilado y relaminado. La torsión de alta presión utiliza cizalladura aplicada por torsión bajo cargas altas de compresión hidrostática para suprimir la fractura y lograr deformaciones plásticas grandes. La molienda mecánica consiste en introducir el material que se desea moler en un recipiente que contiene bolas las cuales van reduciendo el tamaño del material debido al impacto. La extrusión por compresión cíclica consiste en empujar una muestra a través de un cilindro con cuello (sección corta de menor diámetro), induciendo tanto extrusión como compresión en el material.

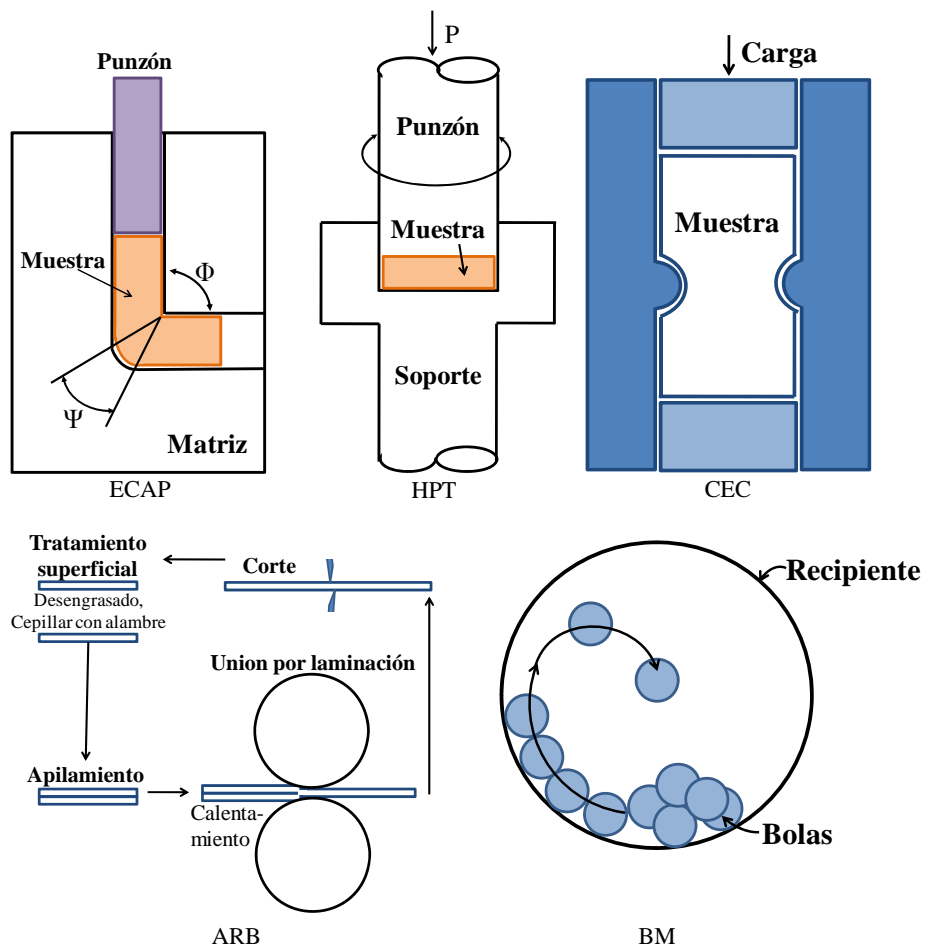


Figura 2.9. Principales procesos SPD

El método SPD más estudiado es la extrusión en canal angular de sección constante (ECAE/ECAP). En este método la pieza de trabajo es forzada a pasar a través de una matriz con canales de entrada y salida con la misma sección transversal. La deformación ocurre por cizallamiento, bajo altas tensiones hidrostáticas de compresión, en el plano de la intersección de los dos canales. En la mayoría de los procesos de SPD (excepto HPT) la deformación se aplica con cambios repetitivos en la trayectoria de deformación, debido a que no sólo la microestructura sino también la textura cristalográfica de las muestras son afectados por SPD.

2.3.1 Caracterización después del procesamiento por los métodos de SPD

2.3.1.1 Microestructura. La ventaja de los métodos SPD es que se pueden preparar materiales nanoestructurados másicos con una densidad teórica [77]. Teniendo en cuenta que las dimensiones iniciales de la pieza de trabajo no cambian durante una operación de deformación plástica severa, se puede concluir que el proceso se puede repetir varias veces con el fin de inducir deformaciones extremadamente grandes en el material (esto tiene carácter acumulativo en el caso de los procesos SPD). Una característica distintiva de estos materiales con granos ultrafinos o nanométricos, es la presencia de un alto porcentaje de límites de granos de ángulo alto (HAGB) [78], lo cual puede lograrse mediante tres mecanismos [79]. El primero es el alargamiento de los granos existentes durante la deformación plástica, causando un aumento en el área de límites de ángulo alto. El segundo mecanismo es la formación de límites de ángulo alto por los mecanismos de subdivisión de grano. Finalmente un grano alargado se puede dividir por bandas de cizallamiento.

En el segundo mecanismo, el desarrollo de nuevas fronteras dentro de un grano original por deformación, se produce por la subdivisión del grano que comienza desde deformaciones bajas hasta que los granos se dividen en celdas y bloques de celdas [80]. Con el aumento de la deformación, esta subestructura evoluciona hacia una estructura laminar. Durante este proceso se generan nuevos límites de ángulo alto, debido a la acción simultánea de un mecanismo microestructural y de textura [81]. El mecanismo microestructural empieza a deformaciones bajas y consiste en la acumulación de dislocaciones en los límites de las celdas y los bloques de celdas donde las desorientaciones aumentan gradualmente con la deformación. Algunos límites siguen

siendo límites de granos de ángulo bajo (LAGB), pero una fracción significativa evoluciona a límites de ángulo medio-alto que en su mayoría se encuentra en el rango de $15^\circ - 30^\circ$. El mecanismo de textura consiste en la rotación de diferentes partes de un grano subdividido hacia orientaciones diferentes, que pueden generar desorientaciones muy altas en el rango de $20^\circ - 60^\circ$. Cuando la deformación es aplicada bajo una ruta continua de deformación, resultará en una estructura fibrosa con una fracción relativamente alta de límites de ángulo bajo. Sin embargo un cambio en la ruta de deformación, normalmente genera una estructura granular, con una mezcla de HAGB y LAGB. En el caso de la presencia de partículas grandes no deformables se produce una deformación heterogénea de la matriz adyacente y la destrucción de la planaridad de los límites. Finalmente, en materiales con baja energía de falla de apilamiento, el refinamiento de la microestructura se realiza a través de la formación de bandas de cizallamiento [78]. Esto puede causar desplazamientos importantes de la estructura de grano [82]. En conclusión, la mayoría de los límites de ángulo alto retenidos después SPD tienen un carácter de no-equilibrio [83].

2.3.1.2 Textura. La Figura 2.10 presenta un modelo de evolución de la textura inicial de un material UFG bajo corte puro (Figura 2.10b) y corte simple (Figura 2.10c). En estos casos, los granos con orientaciones estables no giran ni cambian su forma por deslizamiento cristalográfico acorde a las líneas de deslizamiento α y β . Bajo corte puro, las orientaciones inestables giran en la dirección del primero esfuerzo principal σ_1 orientado a un ángulo de $\pm 45^\circ$ de las líneas de deslizamiento. Tal rotación está acompañada por el incremento del factor de Schmid y el endurecimiento de la textura. Por el contrario, para corte simple, las orientaciones inestables giran a la línea de deslizamiento α que disminuye el factor de Schmid y conduce al ablandamiento de la textura [84].

La mayoría de las técnicas de deformación plástica severa presentan como modo de deformación el corte simple. Las texturas de corte simple pueden ser fácilmente producidas por grandes deformaciones de torsión de una barra, si la longitud de la barra presenta cambios pequeñas con respecto a la deformación por esfuerzo cortante [85]. Durante la deformación impuesta por los procesos SPD, se desarrolla también una textura específica. El grado de deformación máxima, así como la heterogeneidad de la textura hacen que se compliquen significativamente los cambios en la estructura [86].

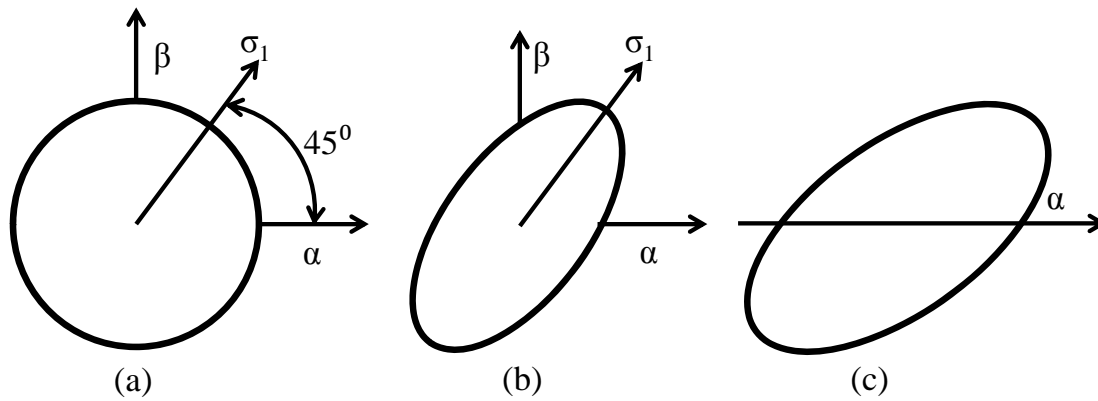


Figura 2.10. Orientaciones cristalográficas estables para: (a) la posición inicial, (b) después del corte puro, (c) después del corte simple

Las fibras de textura representa la simetría circular alrededor de un eje de la muestra y los componentes de textura representan las orientaciones de la red con plano normal (hkl) en la dirección normal y en una dirección de la red [uvw] a la dirección de deformación (extrusión). Los componentes ideales de texturas de corte simple presentan pequeñas desviaciones con respecto a sus posiciones ideales y su intensidad también varía significativamente con la deformación y pueden ser interpretados con la ayuda del campo de rotación, que es característico para el corte simple. El campo de rotación es una representación del giro de la red, que se obtiene como la diferencia entre el giro del cuerpo rígido y el giro producto de la deformación plástica [85].

La rotación del cuerpo rígido es inherente a la deformación por cizallamiento. Se presenta en la misma proporción para todos los granos del policristal (en un modelo Taylor) y actúa como un componente de rotación común de los cristales. El giro producto de la deformación plástica tiene que equilibrar la rotación del cuerpo rígido para obtener un giro cero de la red para una orientación ideal. Un giro producto de la deformación plástica grande se puede conseguir solamente si el número de sistemas de deslizamiento operativos es bajo. Esta es la razón por la cual solamente existe un número máximo de dos sistemas de deslizamiento operativos en las orientaciones ideales de las texturas de corte simple. Cuando la sensibilidad a la velocidad de deformación de deslizamiento es importante, el número de sistemas de deslizamiento operativos aumenta a medida que el índice de sensibilidad de la velocidad de deformación (m) aumenta. En tal caso, un giro igual a cero

de la red no se puede obtener en corte simple y los componentes ideales de textura deben girar lentamente en la dirección de la rotación del cuerpo rígido [85]. Por eso podemos decir que los componentes ideales de texturas de corte simple no son estables. Debido a las condiciones de procesamiento y configuraciones específicas del sistema de deslizamiento, pueden existir componentes típicos de textura para diferentes estructuras cristalinas [87]. Para especificar una orientación, es necesario definir un marco de referencia que consiste como mínimo de dos ejes, que se conocen como sistema de coordenadas. Para definir los ejes se utilizan comúnmente las superficies o direcciones importantes asociadas con la forma del espécimen (ver Figura 2.11). Durante las mediciones de la orientación de los cristales, se utilizan a menudo figuras de polos o figuras inversas de polos con el fin de describir las orientaciones en una sola figura.

❖ **Figuras de polos.** La figura de polos es una proyección estereográfica bidimensional, con una orientación especificada con respecto a la muestra, que muestra la variación de la densidad del polo con respecto a la orientación del polo, para un conjunto de planos cristalinos seleccionado $\{hkl\}$. La intersección de los polos cristalográficos con la superficie de la esfera es la base del método de la proyección estereográfica.

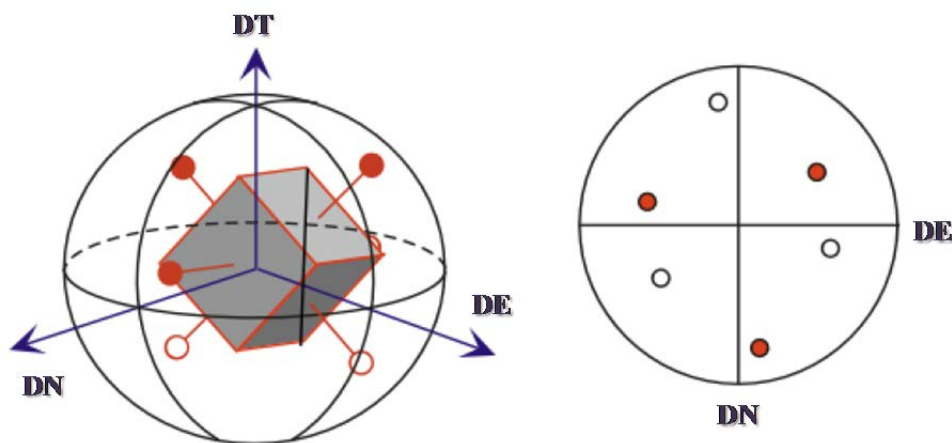


Figura 2.11. Formación de figura de polos

❖ **Función de distribución de las orientaciones.** La orientación y desorientación de las redes cristalinas se puede presentar en varias maneras. La función de distribución de las orientaciones (ODF) utiliza ángulos de Euler para la representación, siendo necesarios por lo menos tres ángulos para especificar la orientación completa de un cristal. Los ángulos de

Euler se definen de la siguiente manera: si el sistema de referencia del cristal se alinea con el sistema de coordenadas de la muestra, el primer ángulo, φ_1 , gira alrededor del eje z [001], el segundo ángulo, ϕ sobre el nuevo eje x [100] y el tercer ángulo, φ_2 , sobre el nuevo eje z [001] (ver Figura 2.12). Los ángulos de Euler describen la orientación de un cristal en vez del plano como es en el caso de una figura de polos, y por lo tanto requieren una representación tridimensional.

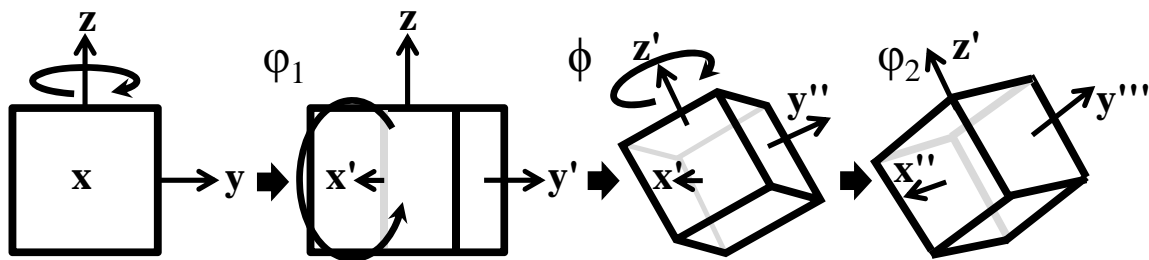


Figura 2.12 Los ángulos de Euler para un sistema cubico

Los parámetros angulares se representan en coordenadas cartesianas y la función de densidad se proyecta paralelo a φ_2 . Esta función describe la frecuencia de cristales que tienen una orientación específica y resta las orientaciones preferentes a partir de las diferencias de intensidad en los ODF. La intensidad se calcula como la relación entre la densidad observada sobre la densidad aleatoria (por una distribución aleatoria de los granos). La intensidad de los componentes presentes describe la anisotropía del material.

❖ **Deformación de cobre.** Cuando los metales sólidos se deforman plásticamente bajo cargas aplicadas y a una temperatura en donde los átomos individuales no son móviles, dos mecanismos principales de deformación compiten entre sí: el deslizamiento y el maclado. La deformación por deslizamiento se produce en planos distintos de la red llamados planos de deslizamiento en una dirección de deslizamiento determinada y son característicos de una estructura cristalina determinada. Casi sin excepción, las direcciones de deslizamiento son las direcciones cristalográficas con la distancia más corta entre los átomos o iones y los planos de deslizamiento son generalmente planos densamente empaquetados. La magnitud del desplazamiento de corte es un múltiplo entero de distancias interatómicas, así que la red se queda inalterada después del deslizamiento. Por el contrario, la deformación por maclado introduce distorsiones en la red inicial. La contribución de la deformación por maclado en la deformación total es mucho menor que la del deslizamiento cristalográfico. Sin embargo, esta pequeña contribución es

significativa, en el sentido de que cambios significativos en la red causados por maclado pueden orientar la red para favorecer el deslizamiento adicional.

La gran deformación plástica a la cual una muestra está expuesta durante la deformación plástica severa tiene un gran impacto en la microestructura y en la textura cristalográfica del material. Estos cambios influyen las propiedades mecánicas, en términos de resistencia y anisotropía, y su comportamiento durante el recocido posterior. Es importante anotar, sin embargo, que debido a la gran cantidad de las diferentes características microestructurales que se desarrollan durante la deformación, es difícil obtener una descripción unificada y completa de estructuras de deformación. En cuanto a los materiales nanocristalinos y debido al tamaño de grano tan pequeño, estos deforman a través de mecanismos diferentes a los de sus homólogos de grano grueso [88, 89].

Deslizamiento cristalográfico. Este mecanismo se produce cuando la tensión que actúa sobre el plano de deslizamiento supera el esfuerzo cortante crítico (CRSS). En la mayoría de los casos es lo mismo para tracción y compresión. Una reorientación gradual del cristal es inducida por la deformación por deslizamiento que invierte su movimiento cuando se aplica una tensión en dirección opuesta. Los planos y las direcciones de deslizamiento en un cristal tienen formas cristalográficas específicas. Los planos de deslizamiento son normalmente los planos con mayor densidad de átomos, es decir, aquellos que no están ampliamente espaciados, y la dirección de deslizamiento es uno de los vectores de translación de la red más cortos. A menudo, esta dirección es una en la cual los átomos están más estrechamente espaciados. Los vectores más cortos de la red son $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ para el sistema FCC y el deslizamiento ocurre con frecuencia sobre los planos $\{111\}$, en direcciones $\langle 110 \rangle$. Un plano de deslizamiento y una dirección de deslizamiento constituyen un sistema de deslizamiento. Los cristales FCC tienen cuatro planos $\{111\}$, con tres direcciones $\langle 110 \rangle$ por cada plano, y por lo tanto, tiene 12 sistemas de deslizamiento $\{111\}\langle 110 \rangle$ posibles. La Figura 2.13 muestra los planos de deslizamiento activos y las direcciones de deslizamiento en un metal FCC.

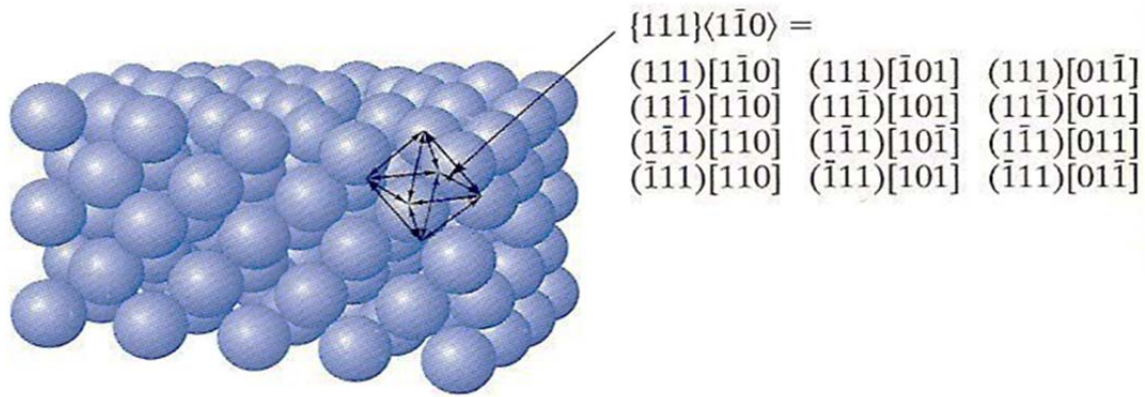


Figura 2.13. Sistemas de deslizamiento en la estructura FCC

Los policristales están compuestos de muchos granos con diferentes orientaciones cristalográficas relativas. Cuando un material no tiene textura, los granos están orientados de forma aleatoria. Cuando el material se deforma, cada grano individual sufre deslizamiento. La tensión a la cual comienza el deslizamiento en cada grano depende de su orientación con respecto al eje de tracción, siguiendo la ley de Schmid.

Deformación por maclado. A diferencia del deslizamiento, la deformación por maclado produce un cizallamiento homogéneo, uniformemente distribuido sobre una región tridimensional. La deformación total de corte por maclado es pequeña y limitada, pero puede tener efectos importantes. Para las estructuras FCC, los límites de maclas son paralelos a un conjunto de los planos $\{111\}$. En el caso del cobre con tamaño de grano grueso se conoce que no deforma por maclado [90], excepto a velocidades de deformación muy altas y/o a temperaturas muy bajas. Por el contrario, el maclado se convierte en un mecanismo de deformación importante en el cobre nanocristalino procesado por deformación plástica severa a temperatura ambiente y a una velocidad de deformación baja [89]. Por lo tanto, los materiales en el orden nanocristalino, en efecto pueden deformar a través de mecanismos que no son accesibles a sus homólogos de grano grueso y el tamaño de grano juega un papel crítico en la formación de maclas de deformación. Los mecanismos de maclado que pueden aparecer en los metales FCC son: duplicación de las cintas de falla de apilamiento, que se forman por la superposición dinámica de dos extensas dislocaciones parciales con fallas de apilamiento en planos de deslizamiento adyacentes; emisión parcial de los límites de grano y el maclado con la deformación macroscópica baja [91].

2.3.1.3 Propiedades mecánicas. La mayoría de los datos mecánicos reportados en la literatura se obtienen por pruebas de tracción y/o compresión, donde la resistencia y la ductilidad de los materiales están afectadas por el método de procesamiento utilizado. La resistencia y la ductilidad son las propiedades mecánicas claves de cualquier material pero estas propiedades típicamente tienen características opuestas. Así, los materiales pueden ser fuertes o dúctiles pero raramente los dos a la vez. Para tener la combinación deseada de alta resistencia y alta ductilidad para aplicaciones estructurales, no es deseable siempre tener granos muy pequeños. Generalmente la ductilidad disminuye al disminuir el tamaño de grano en materiales nanoestructurados. Los metales y aleaciones nanoestructurados con tamaños de grano de menos de 20 nm puede tener tanto una menor resistencia mecánica como una más baja ductilidad que los materiales con tamaños de grano más grandes. Existe un rango de tamaño de grano óptimo en el cual un nanomaterial tiene alta resistencia y buena ductilidad. Sin embargo, los nanomateriales producidos mediante técnicas de SPD tienen generalmente una alta resistencia y una buena ductilidad. Se puede demostrar que el procesamiento por SPD reduce la ductilidad en un grado menor que los procesos de deformación convencionales, tales como laminado, trefilado y extrusión. La baja ductilidad de los nanomateriales se ha atribuido a su bajo grado de endurecimiento debido a que a tamaños de grano tan pequeño no se produce la acumulación adicional de dislocaciones [92]. Sin embargo, el maclado podría ser utilizado para incrementar el endurecimiento de los nanomateriales y mejorar en consecuencia, su ductilidad. En conclusión, una alta resistencia y buena ductilidad en los materiales se obtienen muy pocas veces de forma simultánea. Por lo tanto, esta combinación es muy atractiva para aplicaciones estructurales avanzadas en áreas como industria aeroespacial, industria automovilística, industria electrónica y para artículos deportivos [57].

Algunos materiales después de ser procesados por SPD presentan propiedades mecánicas excepcionales como la superplasticidad, la cual puede ser descrita como "la capacidad de un material para sufrir deformación plástica muy elevada". En la mayoría de los casos la superplasticidad se obtiene a altas temperaturas (típicamente por encima de $0.5T_m$ donde T_m es la temperatura de fusión, en Kelvin) y a velocidad baja de deformación (típicamente $10^{-3}/s$ ó $10^{-4}/s$). El mecanismo principal de deformación es el deslizamiento del límite de grano, pero este deslizamiento no puede ocurrir sin un mecanismo de alojamiento controlado por difusión. Esta propiedad a veces se conoce como superplasticidad de

estructura fina, porque una condición necesaria para obtenerla es mediante la presencia de un tamaño de grano pequeño (generalmente inferior a 10 μm). A altas velocidades de deformación se activa el mecanismo clásico de deslizamiento de las dislocaciones, pero a velocidades bajas de deformación es dominante el deslizamiento del límite de grano. Una disminución en el tamaño de grano desplaza la relación esfuerzo - velocidad de deformación hacia arriba en el caso del mecanismo clásico de deslizamiento de dislocaciones y hacia abajo cuando domina el deslizamiento del límite de grano. Esto cambia el dominio donde está activo el deslizamiento del límite de grano, hasta el dominio de velocidades de deformación más altas. La producción de materiales submicrométricos por SPD crea una oportunidad para reducir el tiempo de producción de la conformación superplástica (normalmente 20-30 minutos/pieza) por un factor de 10 o más. Una estrategia alternativa es reducir la temperatura de deformación. Varios resultados experimentales demuestran la aparición de la superplasticidad a altas deformaciones y a bajas temperaturas [93]. El mecanismo propuesto para explicar el fenómeno de deformación superplástica es mediante la deformación intergranular, donde los granos permanecen equiáxicos y hay un desplazamiento de unos granos con respecto a otros. El desplazamiento intergranular propio de la deformación superplástica necesita una superficie intergranular por unidad de volumen lo más grande posible, a través de un grano ultrafino. La deformación superplástica es un mecanismo de deformación difusiva en la cual un grano equiáxico y muy pequeño favorece y reduce las distancias de difusión.

Aunque la resistencia y la ductilidad son las dos propiedades mecánicas más importantes, existen otras propiedades importantes para aplicaciones estructurales, las cuales incluyen, la tenacidad a la rotura, resistencia a la fatiga y resistencia al desgaste. La resistencia a la fatiga es otra propiedad mecánica importante, pero los estudios reportados son bastante limitados. La vida a la fatiga total ha sido convencionalmente dividida en dos regiones de acuerdo a los tiempos requeridos para nuclear una grieta y propagarla. La resistencia a la iniciación de la grieta naturalmente requiere de un alto esfuerzo mientras que la tolerancia al avance de la grieta requiere de una buena ductilidad. La característica más prometedora de los materiales SPD, los cuales sugieren la posibilidad de obtener una mejora significativa en las propiedades a la fatiga, está asociado con una combinación de alta resistencia y buena ductilidad en el estado nanoestructurado. Las investigaciones preliminares sugieren que la mayoría de los metales procesados por SPD tienen una vida de fatiga de ciclo alto

mejorada, pero una vida de fatiga de ciclo bajo más corta [94]. La explicación de esta tendencia consiste en observaciones de que la vida de fatiga de ciclo alto se correlaciona fuertemente con el esfuerzo mientras que la vida de fatiga de bajo ciclo se correlaciona fuertemente con la ductilidad y, como ya se ha documentado, los nanomateriales tienen generalmente una mayor resistencia y menor ductilidad que los materiales equivalentes con granos gruesos. Además, los nanomateriales tienen una dureza mayor que sus homólogos de grano grueso.

2.3.1.4 Propiedades físicas. Las investigaciones de la estabilidad térmica de los materiales procesados por SPD es muy importante, debido a que estos materiales no sólo tienen tamaños de grano muy pequeños, si no también, dependiendo del tipo de aleación y las condiciones de procesamiento, pueden tener una alta densidad de dislocación, altas concentraciones de vacantes y altas tensiones internas. Materiales tales como Cu [95, 96], Ni [95], y Al [97] procesados por técnicas de SPD presentan concentraciones de vacancias en el orden de 10^{-4} . Esto es considerablemente más alto que el $\sim 3 \times 10^{-20}$ calculado para la concentración de vacancias de equilibrio térmico a temperatura ambiente, pero cerca del valor $\sim 1,5 \times 10^{-4}$ calculado a la temperatura de fusión [98]. Al examinar específicamente las técnicas de SPD, la presión hidrostática presenta un papel importante en el desarrollo de la concentración de vacancias, es decir, el aumento de la presión hidrostática aumenta la concentración de vacancias [99]. Como resultado, las microestructuras ultrafinas a menudo son térmicamente inestables [100]. Las energías almacenadas en varias configuraciones de estos defectos ofrecen la fuerza motriz para la mayoría de la recuperación observada y también para los fenómenos de recristalización [22, 101]. Las dislocaciones que contribuyen a la mayor parte de esta energía almacenada en materiales severamente deformados son en su mayoría integradas en los límites de grano, límites de las celdas o enredos complejos que son propensos a la aniquilación en respuesta al calentamiento, lo que resulta en la transformación microestructural. El análisis por calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una herramienta especialmente eficaz para el estudio de la estabilidad térmica, ya que la energía liberada en este análisis está directamente relacionada con los cambios microestructurales, tales como cambios en la densidad de dislocaciones [100].

La microestructura mucho más fina y la concentración de vacancias relativamente alta en los materiales UFG, procesados por técnicas de SPD, implica que la energía almacenada en estos materiales sea mayor que la de los materiales procesados por técnicas comunes de

deformación, tales como el laminado. Por lo tanto se espera que tanto el refinamiento microestructural, como la concentración de vacancias jueguen un papel importante en la determinación del comportamiento del material, desde el punto de vista de sus propiedades mecánicas, estabilidad térmica, y otras propiedades físicas [95-97].

En cuanto a las propiedades eléctricas, cuando un material es procesado por SPD se introducen una densidad extremadamente alta de defectos en la red (límites de granos, dislocaciones, defectos puntuales, o fases de refuerzo) [102] que conduce al fortalecimiento de estos materiales e incrementan la dispersión de los electrones, aumentando así la resistividad eléctrica del metal. Para los materiales conductores, estas dos propiedades esenciales, alta conductividad eléctrica y alta resistencia mecánica son contradictorias [103]. Con el fin de obtener metales resistentes pero conductores, la solución es encontrar una microestructura adecuada en la cual los movimientos de dislocaciones estén restringidos mientras la dispersión de electrones conductores es minimizada. Una forma de lograr esto es mediante la presencia de límites especiales (límites de maclas), lo cual provee al metal un endurecimiento efectivo sin perder su alta conductividad eléctrica [6].

2.4 PRESIÓN/EXTRUSIÓN EN CANAL ANGULAR CON SECCIÓN CONSTANTE (ECAP/ECAE).

El proceso de presión en canal angular de sección constante (ECAP), conocido también como extrusión en canal angular de sección constante (ECAE), fue desarrollado por Segal et al. en 1972 en el Instituto Técnico de Física de la Academia de Ciencias de Bielorrusia, antigua Unión Soviética [104]. Los términos ECAE y ECAP se utilizan alternativamente en la literatura, aunque a través de este proceso, las muestras no son extruidas en el sentido clásico. Las dimensiones de la sección transversal de la muestra permanecen sin cambios en la mayoría de los casos, por lo que en el Seminario NATO Advanced Research Workshop on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation (Moscú, Rusia, agosto de 1999) se hicieron recomendaciones para el uso de la denominación de ECAP [105].

El proceso ECAP consiste en presionar una pieza metálica a través de una matriz especial, que contiene dos canales de igual sección transversal que se interceptan en un ángulo

interno (Φ), que puede estar comprendido entre 60° y 160° [106] y en un ángulo externo (Ψ). El proceso tiene como objetivo imponer una gran deformación en el material procesado cuando cruza el canal. Durante el procesamiento por ECAP el material sufre una deformación plástica intensa por corte simple, sin ningún cambio correspondiente en el tamaño de la sección transversal de la muestra [107]. El corte simple puede ser considerado un método casi ideal de deformación para el refinamiento estructural y la formación de textura en el procesamiento de los metales. Por lo tanto, la muestra sufre una deformación por corte simple cuando es presionada por la esquina de la intersección. Las grandes deformaciones plásticas conducen a un aumento en la densidad de dislocaciones en los materiales cristalinos dúctiles y este aumento en la densidad de dislocaciones es seguido por un aumento de la resistencia. Por lo tanto, con una acumulación suficiente de deformación plástica, la nueva estructura de tamaño de grano submicrométrico o incluso grano nanométrico sustituye a la anterior [108]. Con el refinamiento de grano obtenido por ECAP, se puede observar un endurecimiento significativo lo que resulta en un incremento notable en la resistencia de muchos materiales [109, 110]. El proceso también conduce a la formación de una fuerte textura cristalográfica en el material.

El proceso ECAP está caracterizado por varios parámetros fundamentales tales como:

- Deformación impuesta por pase a través de la matriz
- Rutas de procesamiento
- Sistemas de deslizamiento operando durante el proceso
- Patrones de corte presentes dentro de las muestras

En conjunto, estos parámetros definen la naturaleza del proceso ECAP y juegan un papel crítico en determinar la naturaleza de la estructura de grano ultrafino (UFG) introducida. El proceso ECAP es una técnica de procesamiento muy atractiva por las siguientes razones:

- Puede ser aplicado a piezas con diferentes secciones transversales (circulares y cuadradas), lo que permite la producción de materiales para una amplia gama de aplicaciones estructurales.
- Es un proceso relativamente simple de realizar en un amplio rango de aleaciones.
- Puede ser aplicado a materiales con diferentes estructuras cristalinas desde aleaciones endurecibles por precipitación a compuestos de matriz metálica.

- Se obtiene una razonable homogeneidad en gran parte de la muestra cuando es sometida a un procesamiento continuo a una deformación suficientemente alta.
- El proceso puede ser escalado a muestras relativamente grandes lo que podría facilitar su implementación a nivel industrial.

A continuación se hará un análisis de cada parámetro con el fin de brindar un mayor entendimiento del proceso.

2.4.1 Deformación impuesta en ECAP. Durante cada pase por la matriz ECAP, se impone una gran deformación sobre las muestras metálicas, la cual puede ser estimada usando una aproximación analítica basada en varias configuraciones de la matriz, ilustradas esquemáticamente en la Figura 2.14.

Se pueden plantear tres condiciones diferentes en función de la configuración de la matriz ECAP. Para la simulación de cada condición se usó un elemento cuadrado pequeño situado en la entrada del canal, etiquetado “abcd”, que pasa a través de un plano de corte teórico y se distorsiona en el paralelogramo etiquetado como “a’b’c’d’”. Al pasar la muestra por los canales de la matriz, los valores de las tensiones de von Mises correspondientes al grado de deformación equivalente que dependen de los valores del ángulo externo (Ψ) y del ángulo interno (Φ). La deformación es estimada asumiendo que los especímenes están completamente lubricados por lo tanto los efectos de fricción pueden ser despreciados.

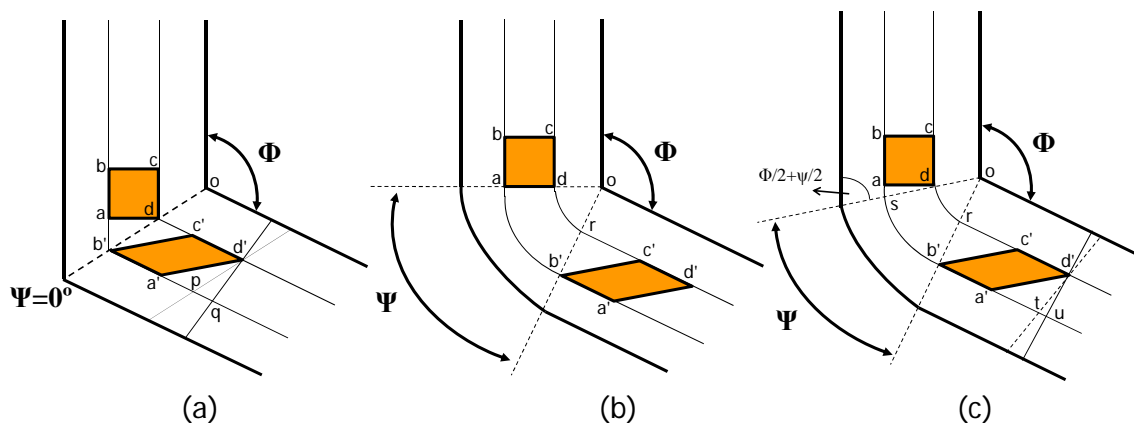


Figura 2.14. Principios de ECAP donde Φ es el ángulo de intersección de los canales y ψ representa el ángulo asociado con el arco de curvatura donde las dos canales se interceptan (a) $\psi=0^\circ$, (b) $\psi= (\pi-\Phi)^\circ$, (c) $0^\circ < \psi < (\pi-\Phi)^\circ$ [4]

Caso 1: De acuerdo a la Figura 2.14a, la cual corresponde a una situación límite donde $\Psi = 0^\circ$, la deformación cortante equivale a $\gamma = a'q/qd'$, en donde $qd' = ad$ y $ab' = dc' = a'p = pq = ad \cot \frac{\Phi}{2}$ y $a'q = 2ad \cot \frac{\Phi}{2}$, por lo tanto “ γ ” fue calculada por la siguiente relación [4]:

$$\gamma = 2 \cot \frac{\Phi}{2} \quad (2.10)$$

Algunos autores han planteado otra relación alternativa para calcular la deformación impuesta por pase en el proceso ECAP, para la forma más simple de una matriz ECAP la cual contiene dos canales rectos que se interceptan con esquinas agudas internas y externas. La Figura 2.15 muestra que el ángulo interno de la matriz, Φ , es igual a $\alpha + \beta$. Como en el proceso ECAP los dos canales son iguales en sección transversal, se puede asumir que $\alpha = \beta$, por lo tanto $\Phi = 2\alpha$.

Lee [111] mostró que la deformación cortante para la deformación en canal angular (CAD), en la cual los canales no son iguales en su sección transversal y donde los ángulos de la matriz son distintos $\alpha \neq \beta$ como se puede observar en la Figura 2.15, puede ser definida como la relación de la velocidad normal al plano cortante a la velocidad paralela a este plano [112]:

$$\gamma = \cot \alpha + \cot \beta \quad (2.11)$$

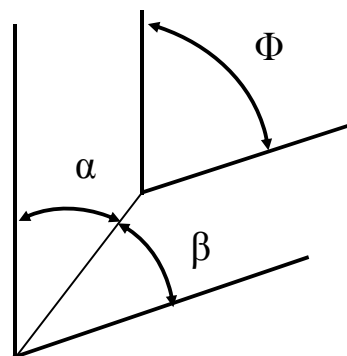


Figura 2.15. Vista esquemática de la geometría de una matriz CAD [112]

Sin embargo, cuando los ángulos α y β son iguales, la deformación en canal angular (CAD), calculada con la ecuación (2.11), se convierte en deformación por ECAP y se determina con la ecuación (2.10).

Caso 2: De acuerdo a la Figura 2.14b, la cual corresponde a la situación donde $\Psi = (\pi - \Phi)^\circ$, la deformación cortante equivale a $\gamma = rc'/rb'$, en donde $rb' = da = (oa - od)$, $ab' = dc' = oa\Psi = (rc' + od\Psi)$ y $rc' = (oa - od)\Psi$. Por lo tanto “ γ ” cumple la siguiente relación [4]:

$$\gamma = \Psi \quad (2.12)$$

Caso 3: De acuerdo a la Figura 2.14c, la cual corresponde a la situación intermedia donde $0^\circ < \psi < (\pi - \Phi)^\circ$, la deformación cortante equivale a $\gamma = a'u/d'u$, en donde $d'u = ad$ y $a'u$ puede ser obtenida por las relaciones $a'u = (a't + tu) = (rc' + as)$, y como $as = ad \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)$, $ab' = dc' = (as + os\Psi) = (rc' + od\Psi)$, $(os - od) = ad \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)$ y $a'u = 2ad \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + ad\Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)$. Por lo tanto “ γ ” cumple la siguiente relación [4]:

$$\gamma = 2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \quad (2.13)$$

La deformación equivalente, ε_{eq} , está representada por:

$$\varepsilon_{eq} = \left[\frac{2 \left\{ \varepsilon_x^2 + \varepsilon_y^2 + \varepsilon_z^2 + \frac{\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2}{2} \right\}}{3} \right]^{1/2} \quad (2.14)$$

Por lo tanto la deformación, ε , después de 1 pase es:

$$\varepsilon = \left[\frac{2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right] \quad (2.15)$$

Y la deformación equivalente después de N pasadas por la matriz de ECAP, ε_N está representada por la relación desarrollada por Iwahasi et al. [113]:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \csc\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) \right] \quad (2.16)$$

La relación (2.16) es consistente con estimaciones de deformación anteriores donde fue analizada una matriz con $\psi = 0^\circ$, el ángulo del canal Φ se tomó como 2φ y la deformación después de N pasadas fue estimada como [59]:

$$\varepsilon_N = \frac{2N}{\sqrt{3}} \cot \varphi \quad (2.17)$$

Hay evidencias experimentales, pero también resultados de métodos de elementos finitos que apoyan la ecuación (2.16) [112]. Goforth et al. [114] ha propuesto una relación para ECAE en la forma:

$$\varepsilon_N = \frac{N}{\sqrt{3}} \left[2 \cot \left(\frac{\Phi + \Psi}{2} \right) + \Psi \right] \quad (2.18)$$

Usando una velocidad de campo, Alkorta et al. [115] han identificado la ecuación (2.16) para matrices con esquinas externas curvadas y Aida et al. [116] mostró que las ecuaciones (2.16) y (2.18) dan los mismos resultados en los límites superiores e inferiores cuando el ángulo del arco es $\Psi = \Phi - \pi$ y $\Psi = 0^\circ$, y que difieren por 5% en las otras condiciones cuando el ángulo del canal, Φ , es igual a 90° o mayor.

Luis Pérez [117] propuso la introducción de un ángulo de curvatura en la esquina superior de la intersección de los canales, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.16a, donde R es el radio del filete para los dos arcos el interior y el exterior.

Para esta condición, siguiendo la misma aproximación desarrollada anteriormente acorde a la ecuación (2.16) donde el elemento abcd es deformado a a'b'c'd' después de una pasada a través de zona cortante, se puede mostrar que la deformación cortante es dada por $2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} \right)$ el cual es consistente con la ecuación (2.16) e idéntica a la ecuación (2.10). Por otra parte, es importante anotar que esta relación se cumple para cualquier valor de radio del filete R. La generalidad de esta relación para todos los valores de R ha llevado a la propuesta de cambiar el diseño de la matriz para mejorarla usando una configuración del tipo presentado en la Figura 2.16.

De acuerdo a la Figura 2.16b y siguiendo un razonamiento similar al planteado anteriormente, se determinó que la deformación cortante cumplen la siguiente relación [117].

$$\gamma = 2 \cot \left(\frac{\Phi}{2} + \frac{x}{2} \right) + (\pi - \Phi) \frac{2 \sin \left(\frac{x}{2} \right)}{\cos \left(\frac{x}{2} \right) \sin \left(\frac{x}{2} + \frac{\Phi}{2} \right)} \quad (2.19)$$

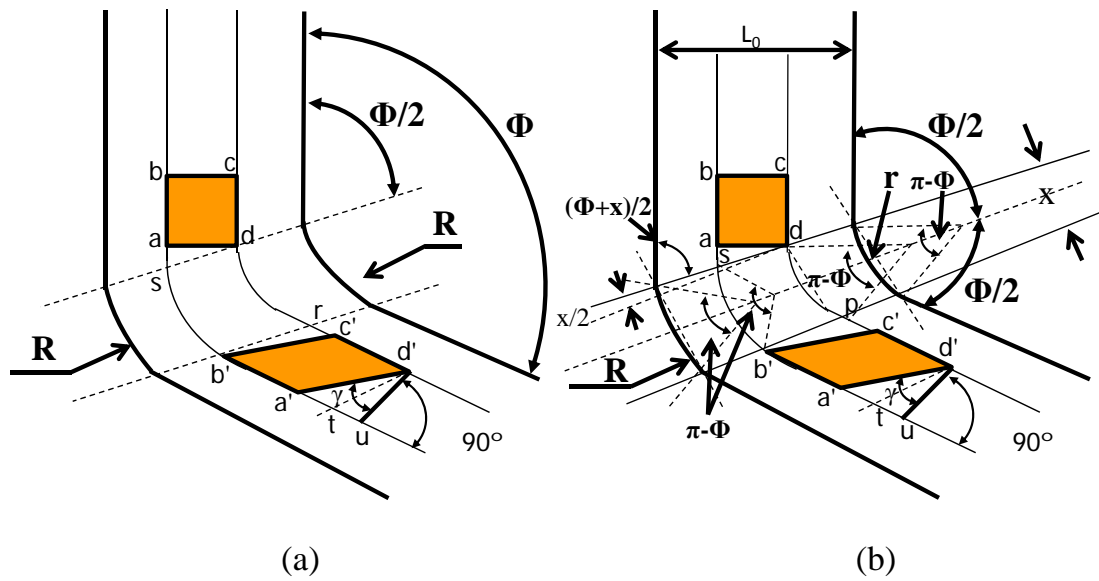


Figura 2.16. Matriz ECAP mostrando valores iguales para los radios de los filetes, R , en los arcos de intersección interior y exterior entre los dos canales [117].

El ángulo x se calcula de acuerdo a la siguiente relación:

$$\tan\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{(R-r)\sin(\Phi)}{L_0 + (r-R)\cos^2\left(\frac{\Phi}{2}\right)} \right) \quad (2.20)$$

En donde R , r , L_0 y Φ son variables de la matriz ECAP (ver Figura 2.16b). Desde el punto de vista práctico, sin embargo, este enfoque alternativo tiene algunas dificultades, porque las matrices divididas se construyen fácilmente sin curvatura tanto para los puntos de intersección exterior como para los puntos de intersección interior en la matriz sólida. También se observó que cuando se requiere un arco de curvatura del arco exterior, es difícil mecanizar una matriz teniendo radios de filetes iguales en ambas intersecciones, tanto interna, como externa. En vista de estas dificultades, es razonable concluir que la aproximación más factible es construir una matriz sin arco de curvatura en el punto interno de intersección de las dos partes del canal.

2.4.2 Rutas de procesamiento en ECAP. Como la sección transversal de la muestra procesada por ECAP se mantiene constante y el proceso se puede repetir varias veces [118], cada repetición se llama pasada o pase. Hay varios tipos de posibles secuencias de pasadas, o rutas de procesamiento, que varían en función de la reorientación del plano cortante en la muestra en relación con el plano cortante de la matriz [119]. Hay 4 rutas básicas de procesamiento por ECAP, las cuales introducen diferentes sistemas de deslizamiento durante las operaciones de prensado de manera que dan lugar a diferencias significativas en las microestructuras producidas por ECAP. Las 4 rutas de procesamiento se resumen esquemáticamente en la Figura 2.17. En la ruta A la muestra es presionada sin rotación. En la ruta B_A la muestra es rotada 90° en direcciones alternadas entre pases consecutivos. En la ruta B_C la muestra es rotada 90° en el mismo sentido (horario o antihorario) entre pases y en la ruta C la muestra es rotada 180° entre pases [120]. En todas estas rutas la muestra se gira alrededor de su eje longitudinal. Varias combinaciones de estas rutas también son posibles, tales como combinar la rutas B_C y C por rotaciones alternativas entre 90 y 180° después de cada pasada, pero en la práctica la evidencia experimental obtenida hasta la fecha, sugiere que estas combinaciones más complejas no presentan una mejora adicional de las propiedades mecánicas de los materiales procesados. En consecuencia, para el procesamiento simple de barras y varillas, la atención general se dedica exclusivamente a las 4 rutas de procesamiento planteadas en la Figura 2.17.

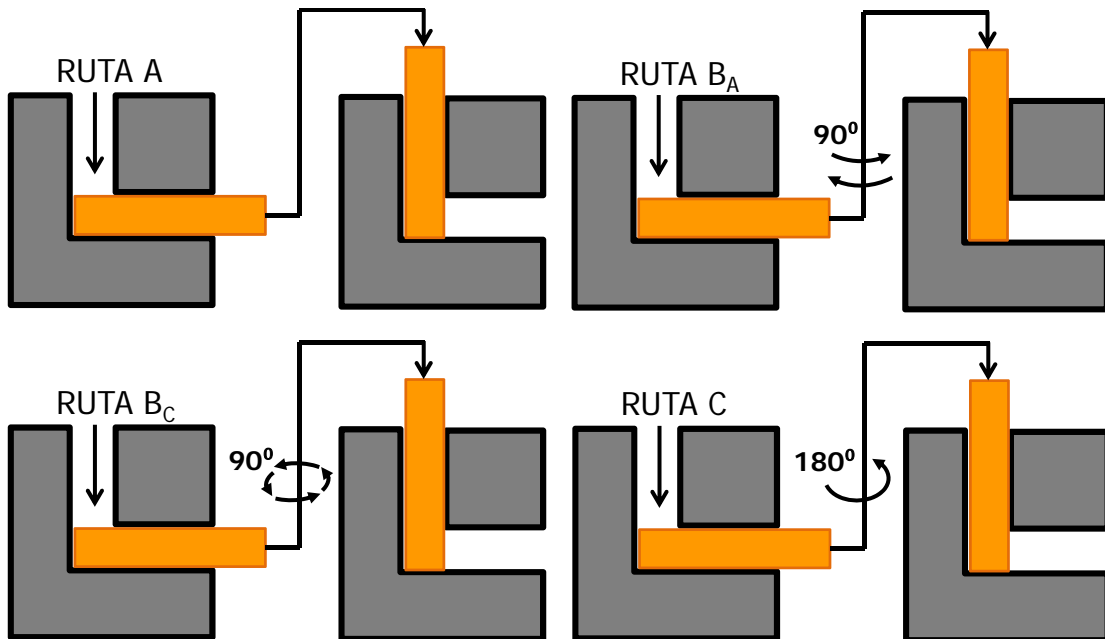


Figura 2.17. Rutas de procesamiento fundamentales en ECAP [4]

2.4.3 Sistemas de deslizamiento para las diferentes rutas de procesamiento. Los diferentes sistemas de deslizamiento asociados con las diferentes rutas de procesamiento se representan esquemáticamente en la Figura 2.18. Se muestra el deslizamiento para diferentes pasadas en cada ruta de procesamiento, llegando hasta 4 pasadas por ECAP.

La ruta A presenta dos planos separados de corte que se interceptan en un ángulo de 90° y la ruta B_A presenta cuatro planos distintos de corte que se interceptan en ángulos de 120° . En las rutas A y B_A , la deformación tiene un carácter acumulativo, porque se realiza un corte adicional para cada pase sucesivo por la matriz. Por el contrario, en la ruta C, el corte es continuo sobre el mismo plano en cada pase sucesivo por la matriz, pero la dirección de corte es invertida después de cada pase: la ruta C es denominada como un proceso de deformación redundante y la deformación es restaurada después de cada número par de pases. Se puede notar que también la ruta B_C es un proceso de deformación redundante porque el deslizamiento en la primera pasada es cancelado por el deslizamiento en la tercera pasada y deslizamiento en la segunda pasada es cancelado en la cuarta pasada.

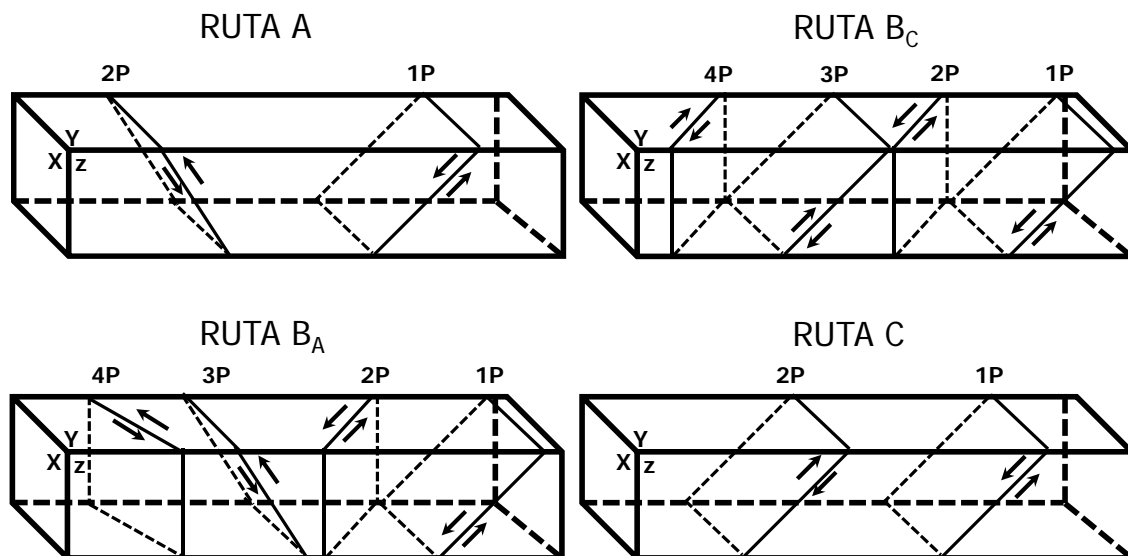


Figura 2.18. Sistemas de deslizamientos vistos sobre los planos X, Y y Z para pasos consecutivos usando las rutas de procesamiento A, B_A , B_C y C [4]

Los planos X, Y y Z corresponden a los tres planos ortogonales mostrados en la Figura 2.19, donde X es el plano transversal, perpendicular a la dirección del flujo, Y es el plano longitudinal, paralelo a la superficie superior del canal de la matriz en la zona de la salida

de la matriz y Z es el plano de flujo, paralelo a los lados del canal de la matriz, también en la zona de salida de la matriz.

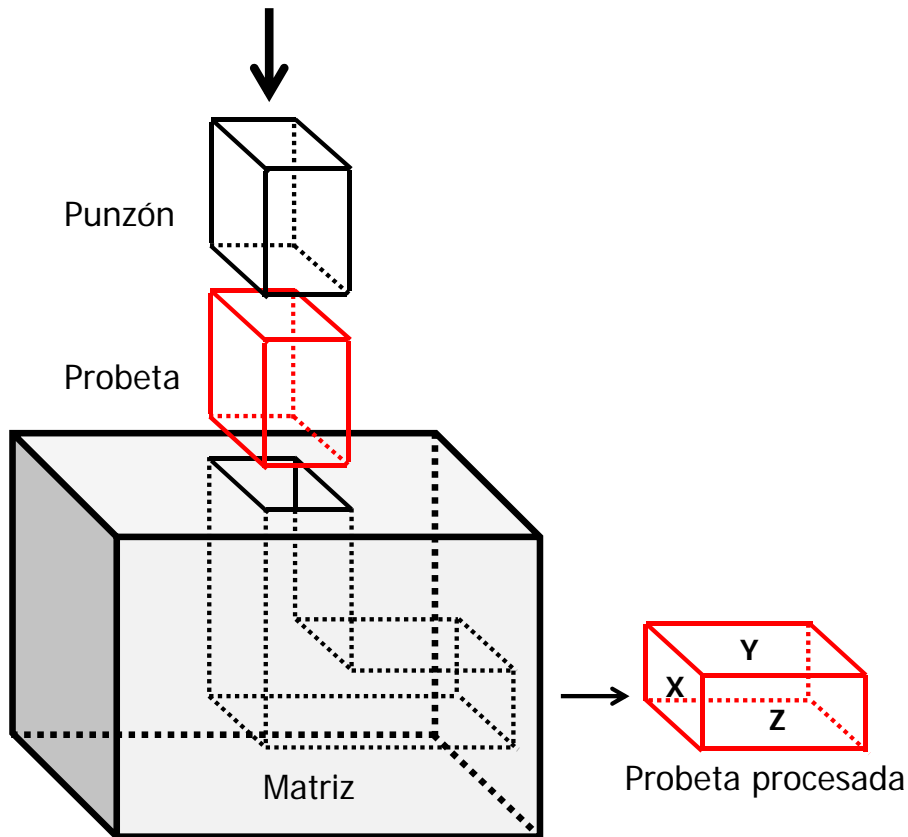


Figura 2.19. Ilustración esquemática del proceso ECAP: los planos X, Y y Z corresponden el plano transversal, el plano longitudinal y el plano de flujo, respectivamente [4]

Las implicaciones de los sistemas cortantes que aparecen en el material durante ECAP para las cuatro diferentes rutas de procesamiento se ilustran en la Figura 2.20 [121]. La ilustración representa las distorsiones macroscópicas introducidas en un elemento cúbico, como se ve en los planos X, Y y Z, hasta un punto máximo de 16 pasadas por la matriz.

En la Figura 2.20 se puede observar que la ruta B_A presenta características de corte del elemento de volumen similares a la ruta A, mientras que la ruta B_C presenta características similares a la ruta C. Mediante la ruta C el elemento cúbico se está restaurando cada 2 pasadas y usando la ruta B_C cada 4 pasadas, mientras que mediante las rutas A y B_A las distorsiones se agudizan. Además, cuando se usan las rutas A y C se observa que el plano Y no se deforma. Por consiguiente, las rutas B_C y C son rutas preferidas a las rutas B_A y A, por la restauración del elemento cúbico de volumen después de un cierto número de

pasadas y que la ruta B_C es preferida a la ruta C debido a la falta de deformación del elemento de volumen en el plano Y.

RUTA	PLANO	NÚMERO DE PASES										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	16	
A	X											
	Z											
	Y											
B _A	X											
	Z											
	Y											
B _C	X											
	Z											
	Y											
C	X											
	Z											
	Y											

Figura 2.20. Distorsión introducida en elementos cúbicos sobre los planos X, Y y Z para las rutas de procesamiento A, B_A, B_C y C de 1 a 16 pasadas [121]

2.4.4 Patrones de corte asociados a ECAP. Para examinar las implicaciones de ECAP un planteamiento útil es considerar los patrones de corte que se desarrollan en cada plano ortogonal para cada ruta de procesamiento. En la Figura 2.21 se presentan los patrones de corte que se obtienen para el procesamiento de ECAP para las cuatro rutas principales, utilizando un ángulo de canal $\phi = 90^\circ$, teniendo en cuenta que la rotación de la muestra se realiza alrededor del eje X. La línea superior de la Figura 2.21 muestra el deslizamiento, visto en X, Y y Z, después de la primera pasada (1 pasada). Las siguientes líneas muestran los patrones obtenidos para las rutas A, B_A, B_C y C después de dos (2 p), tres (3 p) y cuatro (4 p) pasadas.

2.4.5 Factores experimentales que afectan el proceso de ECAP. Cuando los materiales son procesados por ECAP, diferentes factores influyen las características microestructurales de las piezas procesadas. Estos factores se dividen en tres categorías:

- Factores asociados directamente con el equipo experimental ECAP, tales como los valores de los ángulos dentro de la matriz (Φ y Ψ).

- Factores experimentales relacionados al régimen de procesamiento, por ejemplo, la velocidad de presión, la temperatura de la muestra durante el proceso y la presencia o ausencia de alguna contrapresión.
- Otros factores de procesamiento, los cuales pueden influenciar el refinamiento de grano y la homogeneidad de la microestructura resultante, incluyendo el carácter de la textura cristalográfica y la distribución de desorientaciones de grano en el material inicial antes de ser deformado. Se puede concluir que es importante hacer una caracterización detallada del material antes de empezar el proceso de ECAP.

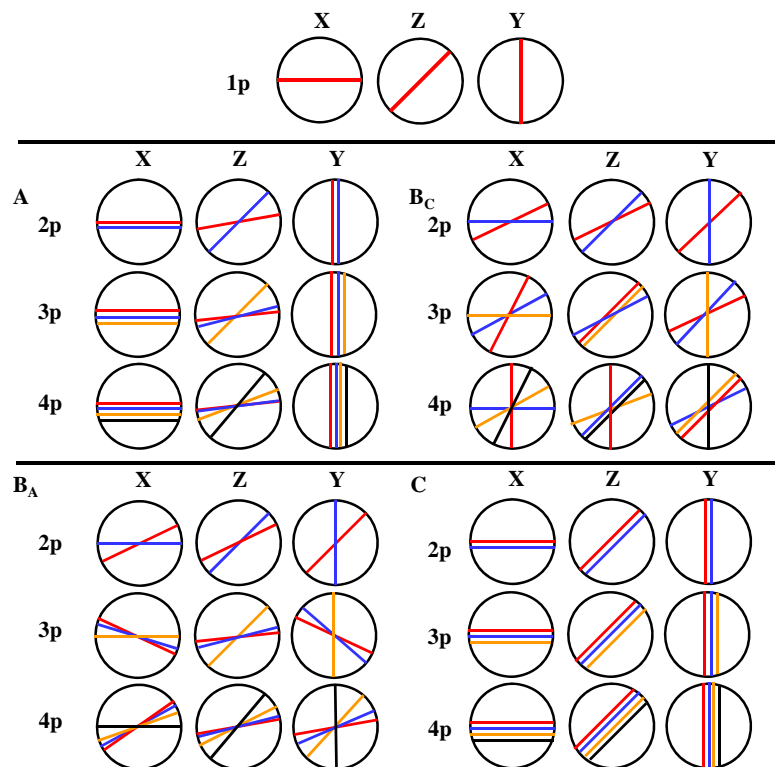


Figura 2.21. Patrones de corte sobre los planos X, Y y Z para las rutas de procesamiento A, B_A, B_C y C cuando se presiona de 1 a 4 pasadas: los colores rojo, azul, naranja y negro corresponden a la primera, segunda, tercer y cuarta pasada, respectivamente [4]

2.4.6. Influencia del ángulo del canal Φ . El ángulo del canal, Φ , es el factor experimental más importante ya que determina la deformación total impuesta en cada pase, como se muestra en la Figura 2.22, y por lo tanto tiene una influencia directa sobre el carácter de la microestructura obtenida después del procesamiento. En principio, la matriz ECAP pueden ser diseñada con ángulos de intersección entre 60 y 160° [106], pero según la relación (2.10) cuanto menor es el ángulo Φ mayor es la deformación producida por cada pasada.

En la práctica, cuanto menor es el ángulo Φ mayor es la fuerza requerida para realizar cada pasada, y por lo tanto, la resistencia de los materiales a ser procesados limita los ángulos de intersección de las matrices. Sin embargo, a pesar de la importancia fundamental de este ángulo, la mayoría de los experimentos realizados usan valores de 90° a 120° [4].

Valiev y Langdon [4] presentaron dos reportes separados que describen las evaluaciones experimentales sobre la importancia del ángulo del canal. El primer reporte describe experimentos sobre aluminio puro usando una serie de matrices con ángulos “ Φ ” entre 90° y 157.5° y el segundo reporte describe experimentos sobre cobre OFHC (oxigen free high conductivity) procesado en dos matrices con ángulos del canal de 90° o 120° . Para resaltar el efecto de Φ , las deformaciones totales impuestas por el procesamiento ECAP con diferentes ángulos eran iguales. El material ideal con granos ultrafinos equiaxiales con microestructura homogénea separada por límites de grano de ángulo alto se observó sólo para el procesamiento por la matriz con un ángulo Φ de 90° .

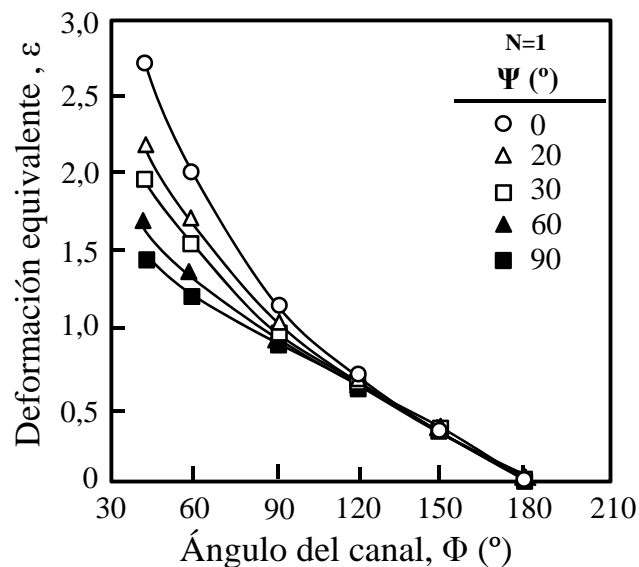


Figura 2.22. Variación de la deformación equivalente ε con el ángulo del canal Φ : las deformaciones son mostradas para una sola pasada donde $N = 1$ [4]

A pesar de haber concluido que la matriz con un ángulo de 90° es la condición más efectiva para producir materiales de granos ultrafinos durante el proceso ECAP, la deformación intensa por pase que resulta de esta configuración puede introducir grietas visibles o bandas de corte catastróficas para materiales frágiles. En este caso, puede utilizarse un ángulo Φ mayor, tal como 110° o 135° , para la matriz de ECAP.

2.4.7. Influencia del ángulo de curvatura Ψ . El ángulo de curvatura Ψ denota el arco exterior donde las dos partes del canal se interceptan dentro de la matriz. Este ángulo también puede influir la deformación impuesta sobre la muestra, como se observa para las deformaciones equivalentes estimadas resumidas en la Figura 2.22 [122]. El papel de este ángulo también es importante, porque el ángulo Ψ tiene función tecnológica ya que facilita el flujo del material durante el prensado y porque en las matrices convencionales compuestas de dos partes son fácilmente construidas con $\Psi=0^\circ$, pero todas las matrices sólidas necesariamente se fabrican con un ángulo de curvatura $\Psi>0^\circ$.

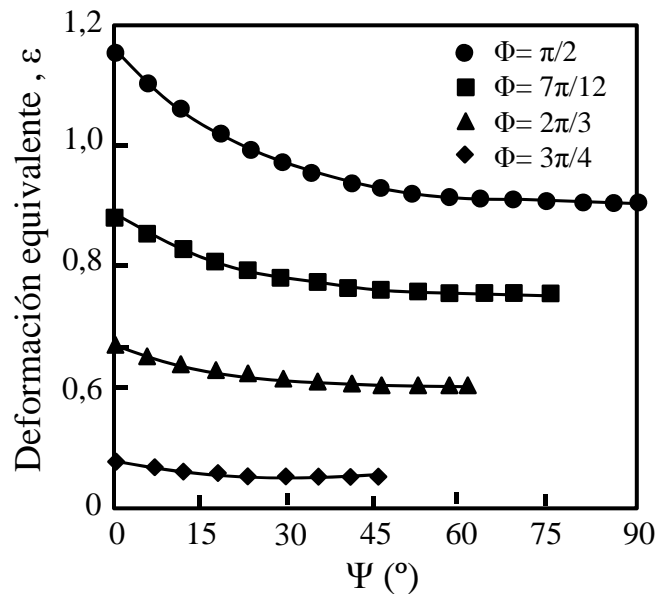


Figura 2.23. El efecto del ángulo de la curvatura de la matriz en la deformación total para cuatro ángulos de la matriz Φ diferentes [122]

En la Figura 2.23 se muestra el efecto del ángulo exterior sobre la deformación total de la matriz, para cuatro ángulos Φ diferentes (90° , 105° , 120° y 135°) [122]. Se puede observar que la deformación disminuye con el incremento del ángulo Φ , como con el ángulo exterior Ψ . Por lo tanto, el uso de matrices con un ángulo Φ pequeño, pero con un ángulo de curvatura muy alto es beneficioso porque dicha configuración permite no sólo una gran deformación, sino también la posibilidad de extruir a los materiales de baja ductilidad [123]. El ángulo de curvatura Ψ está asociado a la fricción durante el procesamiento por ECAP. Segal [104] propuso un modelo de deformación para ECAP utilizando un modelo de corte simple si la matriz no es redonda. En el enfoque de Segal, la deformación es por corte simple y se localiza en una zona estrecha alrededor del plano de intersección de los

dos canales que están conectados a un ángulo Φ , tomando en cuenta la hipótesis de que en los canales no hay fricción. Sin embargo, en la mayoría de los casos prácticos hay diferentes condiciones de fricción en ambos canales (fricción igual en los dos canales y fricción distinta en los canales). Las líneas de flujo pueden ser muy redondeadas, y eso puede ser interpretado como un signo de la desviación por corte simple. Estas líneas de flujo pueden ser descritas por el modelo de abanico. La zona de las líneas de deslizamiento incluye una zona de abanico y una zona de rotación rígida alrededor de un centro, separadas por arcos circulares (Figura 2.24). También, las zonas locales de tensión lineal y de compresión pueden aparecer alrededor de las esquinas. La extensión de las superficies libres depende de los esfuerzos de compresión en los límites, que pueden desaparecer para ángulos de 90° y la fricción perceptible o la contrapresión que existe en el segundo canal. Sin embargo, puede existir una situación diferente cuando el material presenta endurecimiento por deformación.

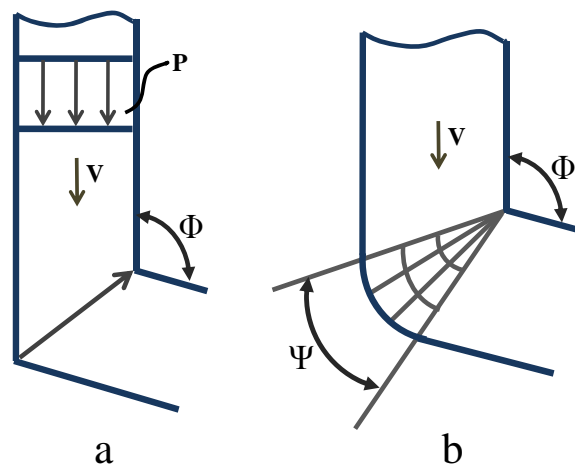


Figura 2.24. La zona de las líneas de deslizamiento para el proceso ECAP: (a) sin fricción y (b) con fricción [104]

2.4.8. Influencia de la velocidad de presión. El procesamiento por ECAP es usualmente realizado usando una prensa hidráulica de alta capacidad que opera con velocidades relativamente altas. Típicamente, las velocidades de presión están en el rango de $\sim 1-20$ mm/s. Sin embargo, es factible la construcción de matrices que pueden ser utilizadas en máquinas convencionales de ensayos mecánicos y esto ofrece la capacidad de extender las velocidades de presión sobre un amplio rango. La velocidad de presión no tiene una influencia significativa sobre el tamaño de equilibrio de los granos ultrafinos formados por ECAP pero como la recuperación ocurre más fácilmente cuando la presión se hace a

velocidades más lentas, las velocidades menores producen microestructuras más equilibradas [124].

2.4.9. Influencia de la temperatura de presión. La temperatura de trabajo es un factor clave en cualquier uso de ECAP debido a que puede ser controlada relativamente fácil. Después de diferentes experimentos realizados con materiales FCC [125], se han resaltado dos tendencias importantes.

- El tamaño de grano de equilibrio presenta un incremento con el incremento de la temperatura.
- La fracción de límites de grano de ángulo pequeño se incrementa con el incremento de la temperatura. Esto se puede explicar con las mayores velocidades de recuperación a altas temperaturas, lo cual lleva a un incremento en la aniquilación de dislocaciones dentro de los granos y un subsecuente decrecimiento en el número de dislocaciones absorbidas en las paredes de los subgranos. En conclusión se puede afirmar que, aunque experimentalmente es más fácil presionar especímenes a alta temperatura, las microestructuras de grano ultrafino óptimo se alcanzarán cuando la presión se realiza a la temperatura más baja posible. Mantener una temperatura de presión baja asegura alcanzar el menor tamaño de grano de equilibrio posible y la mayor fracción de límites de grano de ángulo grande [4]. También debe tenerse en cuenta el efecto térmico adicional que se produce durante la deformación, representado por el aumento de la temperatura, ΔT . Se han realizado varios estudios en materiales con estructura FCC que documentan la importancia del ΔT . Estos estudios mostraron que en las pruebas se produce un aumento súbito de la temperatura, cuando pasan a través del plano de corte. El análisis de los valores experimentales de ΔT muestra que los valores varían directamente con la resistencia a la tracción de los materiales [126]. El efecto térmico de la deformación se vuelve más importante para el procesamiento de los materiales resistentes por ECAP. A través de un análisis sobre la transferencia de calor global, Kim [127] calculó el aumento de temperatura, ΔT , durante el procesamiento por ECAP de Al puro y aleado, utilizando una matriz con ángulos Φ de 90° y Ψ de 45° . Además, ignoró cualquier falta de heterogeneidad de la temperatura en la muestra. Sus resultados demostraron que la temperatura se incrementa linealmente con el aumento de la resistencia del material, tanto a bajas (0.18mm/s) como a altas (18 mm/s) velocidades de deformación, notándose un mayor efecto a altas velocidades de deformación para todos los materiales en estudio. El incremento promedio de la

temperatura observado, fue inferior a 100K para las aleaciones de aluminio. Adicionalmente, planteó que para cobre se podrían alcanzar incrementos de temperatura del orden de 150K e incluso podrían ser superiores a 200K, debido a los altos valores de esfuerzos (~400MPa) obtenidos después de ECAP, mientras que para el titanio con un esfuerzo máximo de 1500MPa podría superar los 350K.

2.4.10. Influencia de la contrapresión. Una ventaja importante en imponer contrapresión es que conduce a una mejora considerable en la viabilidad de las muestras procesadas. Por ejemplo, durante el procesamiento por ECAP de muestras de cobre en ausencia de contrapresión se ha encontrado que aparecen grietas sobre la superficie de la pieza después de 12-13 pases. Sin embargo, cuando una contrapresión de solamente 300MPa es impuesta durante ECAP, las mismas muestras permanecen sin ninguna grieta perceptible después de 16 o más pases [128].

Otra ventaja importante de la contrapresión es la visible mejora introducida en la uniformidad del flujo de metal durante la operación de ECAP. Durante el proceso ECAP, en el ángulo externo de la matriz se forma una zona muerta y, especialmente en el caso de los materiales endurecidos por deformación, también hay un cambio en la forma de la zona de deformación desde una línea de corte simple a una forma de abanico dentro de la matriz. Como resultado el refinamiento microestructural se vuelve menos uniforme, especialmente en la vecindad de la superficie inferior de la pieza. En cambio, la aplicación de contrapresión lleva a la eliminación de la zona muerta, y la zona de deformación se acerca más a la forma de una banda de corte localizada. La influencia de la contrapresión sobre el grado de refinamiento del grano ha sido investigado usando cobre con una contrapresión impuesta de 400 MPa [4]. Estos experimentos mostraron que el tamaño de grano se reduce desde 0.24 μm sin ninguna contrapresión hasta 0.18 μm en presencia de la contrapresión. Aun es necesario determinar si este refinamiento de grano adicional es consecuencia del cambio de los patrones de flujo en el metal durante el procesamiento o si la presión aplicada influye directamente el proceso de evolución microestructural. Técnicamente, una contrapresión puede imponerse en varias formas diferentes. El procedimiento más simple es incrementar el nivel de fricción en el canal de salida o hacer uso de un medio viscoso dúctil.

Se puede concluir que una deformación exitosa por ECAP se puede lograr mediante el control de los parámetros de procesamiento combinado con las propiedades de los materiales iniciales (composición, fase, esfuerzo de fluencia, tamaño de grano, textura, etc.).

2.5 ESTADO ACTUAL DE LAS INVESTIGACIONES SOBRE COBRE Y SUS ALEACIONES, PROCESADAS POR PRESIÓN EN CANAL ANGULAR DE SECCIÓN CONSTANTE

2.5.1 Características microestructurales después de ECAP. Con el fin de comprender la naturaleza de las microestructuras producidas por ECAP, se deben tener en cuenta algunos antecedentes sobre la evolución microestructural durante este proceso. Por ejemplo, Lugo et al. [129] observaron la presencia de granos altamente deformados, con una gran cantidad de dislocaciones y la formación de subgranos para un cobre de alta pureza después de ocho pases por ECAP. Por otro lado, Skrotzki et al. [130] encontraron que al procesar por ECAP un cobre recocido, los granos se alargan y se orientan paralelamente al eje de extrusión. La fragmentación de los granos está dominada por la presencia de límites de grano de ángulo bajo (límites de subgranos con desorientaciones $<15^\circ$). Con el incremento del número de pases, la desorientación entre granos aumenta, es decir, el porcentaje de límites de granos de ángulos alto aumenta. La presencia de una alta fracción de límites de ángulo pequeño puede ser debido a la introducción en exceso de un gran número de dislocaciones por pase. Sin embargo, Etter et al. [131] al procesar después de 8 pases por ECAP cobre de pureza comercial obtuvieron una estructura deformada y alineada hacia la dirección de corte. En la microestructura también se observó la presencia de granos grandes, libres de dislocaciones y en algunos casos maclados, que fueron asociados a la presencia del proceso de recristalización dinámica. En este orden de ideas, Estrin et al. [132] dividieron en tres tipos la microestructura de un cobre de pureza comercial (99,95%) procesado por ECAP a temperatura ambiente siguiendo la ruta Bc: después de uno o dos pases, el material presenta una estructura fuertemente deformada y alargada, con un tamaño de grano promedio de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ y con una alta densidad de dislocaciones. Además, la desorientación de granos individuales fue baja. Después de cuatro pases, el cobre presenta una estructura mixta caracterizada por dos familias de granos: granos alargados con una desorientación mayor que en los pasos anteriores y con

una alta densidad de dislocaciones y granos relativamente grandes libres de dislocaciones y maclados. Este tipo de estructuras de tipo bimodal, es típica de materiales fuertemente deformados en la cual se ha presentado un proceso parcial de recristalización. Las muestras sometidas a ocho pases por ECAP presentaron granos relativamente grandes. Estos granos, fueron considerados como el resultado del proceso de recristalización dinámica.

Básicamente, la evolución de la microestructura durante la deformación se puede describir como la formación y evolución de estructuras tipo celdas. A deformaciones bajas e intermedias, los bloques de celdas formados por la subdivisión de granos son delineados por dislocaciones en los límites que presentan ángulos de desorientación significativamente grandes entre celdas individuales. Con el incremento de la deformación estos bloques se vuelven más delgados. En consecuencia, se disminuye la separación entre los límites de los bloques de celdas, mientras que las desorientaciones a través de ellos se hacen más grandes. A muy grandes deformaciones, estas estructuras presentan una morfología equiaxial compuestas de granos y subgranos con límites de ángulo grande y pequeño. Sin embargo, se ha observado en aleaciones de cobre como Cu-30%Zn de pureza comercial la presencia de maclas inducidas por deformación, las cuales aumentan su densidad con la disminución del tamaño de grano y alcanza un valor máximo para un tamaño de grano crítico y son independientes de las condiciones de procesamiento. Por debajo del tamaño de grano crítico, la densidad de maclas disminuye con la disminución del tamaño de grano. Esto podría ser causado por la conversión de los límites de maclas en límites de grano, de acuerdo a un proceso conocido como demaclado [133].

2.5.2 Texturas obtenidas por ECAP. La textura cristalográfica tiene un efecto significativo sobre muchas propiedades sensibles a la estructura, de modo que un análisis de textura cuidadoso hace posible estimar el mecanismo responsable para el progreso de deformación plástica y las transformaciones de fases. Como ya se ha comentado, el proceso de deformación básico del procesamiento por ECAP es el corte simple, y la evolución de su textura está gobernada por tres factores principales: la deformación aplicada (que dependen de Φ , N y de la ruta aplicada), los mecanismos de deformación (por ejemplo, deslizamiento, los sistemas de maclado) y la textura inicial. El ángulo de la matriz, Φ , determina no sólo la deformación por corte impuesta sino también la orientación del plano de corte con respecto al eje de la muestra. Diferentes ángulos de la matriz pueden resultar en figuras de polos distintas [134]. El ángulo de la matriz Φ influye en la evolución

de la textura principalmente de dos maneras. El primer efecto es un cambio en las posiciones ideales de los componentes (derivados de los componentes de corte simple). El segundo efecto es el grado de evolución de la textura. Reduciendo el ángulo Φ la deformación por pasadas incrementa, y los componentes ideales aparecen más fuertes.

Por otro lado, cuando la matriz ECAP no presenta ángulo de curvatura ($\Psi = 0^\circ$) los esfuerzos cortantes se localizan únicamente en un solo plano (plano de 45° de la matriz). Los esfuerzos cortantes pueden ser negativos (sentido anti horario) o positivos (sentido horario) en el plano de 45° con respecto al sistema de referencia definido para el procesamiento de ECAP. Cuando la matriz ECAP presenta un ángulo externo mayor que 0° (redondeada) la deformación por corte disminuye [135], por la formación de un abanico de planos cortantes.

En las rutas A y C, la simetría monoclinica de la textura es mantenida durante muchas pasadas hasta que la deformación de la muestra es homogénea. En las rutas Bc y B_A, después de la primera pasada, la simetría monoclinica inicial se pierde en las pasadas subsiguientes. La razón de esto es que la textura se gira entre pasadas alrededor de un eje que no es el eje de simetría de la textura del proceso. Las texturas desarrolladas en estas rutas son altamente dependientes del número de pasadas. Estas características hacen que las texturas desarrolladas por rutas Bc y B_A sean relativamente difíciles de caracterizar. En simetría monoclinica las intensidades de los componentes A y \bar{A} , como de los componentes B y \bar{B} , son iguales, respectivamente, mientras que en la ausencia de esa simetría son distintos. Cuando la simetría monoclinica no está presente, el intervalo del ángulo ϕ_1 tiene que estar entre $0-360^\circ$, como para las rutas de B_A y Bc. La Figura 2.25 muestra la ubicación de los componentes de textura ideales en la función de distribución de orientaciones según los ángulos de Euler [32].

En algunos casos es posible que las posiciones de los componentes de corte obtenidos por ECAP se desvíen de las posiciones ideales esperadas teóricamente. Estas desviaciones en la rotación se conocen como "inclinaciones" y pueden llegar a valores tales como 20° [135, 136]. En algunos casos, las inclinaciones de las texturas obtenidas por ECAP pueden ser relativamente pequeñas y dependientes de los componentes. Debido a esto la precisa medición de las inclinaciones es posible solamente en una representación ODF de la textura. Suwas et al. [137] encontraron que los componentes de textura para un cobre de alta pureza se encuentran a 6° de las posiciones ideales en la primera pasada, pero llegan a una desviación de hasta 20° en las pasadas subsiguientes. En el cobre deformado por ECAP

(ruta A) se forma una fuerte textura, que se fortalece aún más en la segunda pasada. Sin embargo, se debilita ligeramente en el tercer pase. También se observó que la evolución de la textura por corte en el cobre deformado por ECAP es dependiente de las variables del material (textura inicial y contenido de impurezas). Además, las intensidades relativas y la fracción de volumen de los componentes de textura individuales son bastante sensibles a la microestructura inicial y del porcentaje de impurezas del material de partida [137].

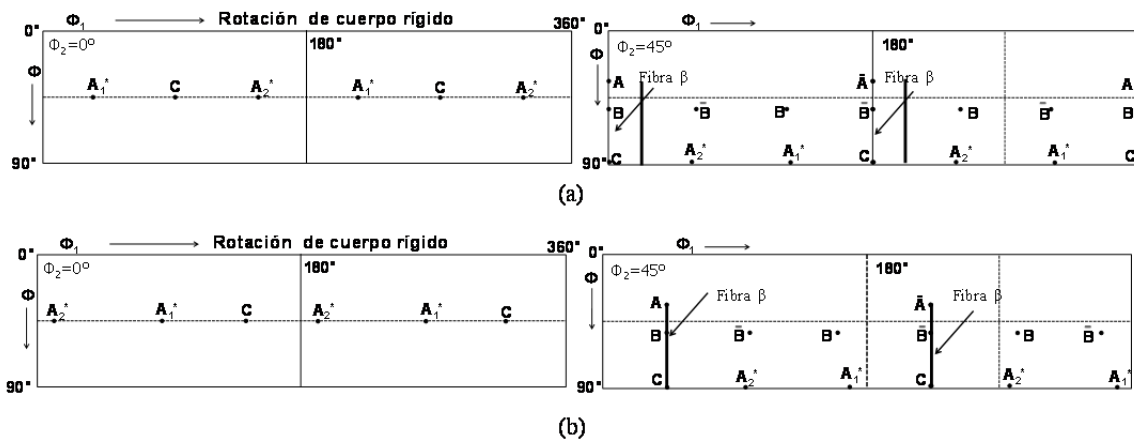


Figura 2.25. La relación entre posiciones ideales para un material FCC en (a) corte simple y (b) después de corte por ECAP con un ángulo de la matriz de $\Phi = 90^\circ$ [32]

Durante la deformación plástica severa se desarrollan microestructuras con subgranos. La parte subestructurada dentro de un grano está desorientada y por lo tanto cada grano desarrolla su propia textura. La desorientación de los subgranos puede cambiar con la deformación, incluso después de la saturación del tamaño de grano. Li et al. [138] han evidenciado, mediante la técnica de EBSD para un cobre procesado por ECAP, que la desorientación a través de los subgranos incrementa en una o dos pasadas en la ruta C. En consecuencia la subestructura puede afectar la evolución de la textura directamente, reorientando una fracción de volumen de los granos, o indirectamente, creando barreras direccionales para el deslizamiento. Los límites de grano fomentan el deslizamiento en planos de deslizamiento paralelos o impiden deslizamiento en el cruce de los planos. Si estos elementos de subestructura no se deforman independientemente de sus vecinos que los rodean, se usan sistemas de deslizamiento diferentes. Para un cobre policristalino, Xue et al. [139] estudiaron la evolución subestructural después de un pase por ECAP mediante TEM y encontraron que las mejores orientaciones de grano para el refinamiento del grano son aquellos granos que promueven una transición del deslizamiento planar de un plano a

otro durante el curso de la extrusión. La primera actividad durante el deslizamiento es construir límites paralelos de dislocaciones al plano principal y la segunda actividad es construir encima de los otros límites otro conjunto de límites de intersección, fragmentando el grano.

La deformación por maclado es otro mecanismo de deformación que está relacionado con la textura (es decir, es dependiente de la orientación) y puede ayudar al refinamiento del grano mediante la introducción de límites de maclas con altas desorientaciones y mediante la reorientación en direcciones favorables al deslizamiento a partes del cristal, promoviendo así microestructuras de deformación inducidas por deslizamiento.

2.5.3 Propiedades mecánicas y funcionales obtenidas por ECAP. La reducción del tamaño de grano y la alta densidad de defectos inherentes en materiales UFG procesados por deformación plástica severa, produce un incremento en la resistencia mecánica del material en comparación con su contraparte de grano grueso. El logro de estas características importantes permitirá el desarrollo de materiales de alta resistencia mecánica, resistentes al desgaste y la generación de aleaciones avanzadas y metales superplásticos con una alta vida a la fatiga.

2.5.3.1 Resistencia y ductilidad. Durante la última década ha sido extensamente demostrado que un mayor refinamiento de grano, hasta el rango nanométrico, puede dar lugar a una alta dureza en varios metales y aleaciones. Sin embargo estos materiales exhiben invariablemente una baja ductilidad a tracción. Es importante tener en cuenta que el procesamiento por técnicas SPD, conduce a una reducción de la ductilidad la cual es generalmente menor que en muchas técnicas de procesamiento convencional tales como laminado, trefilado y extrusión.

En estudios recientes se ha demostrado que los efectos de la dimensión o de la geometría aparente de las muestras de tracción son importantes para el estudio de las propiedades mecánicas del cobre con grano ultrafino. Se ha observado que el valor del alargamiento después de la estricción aumenta significativamente con el aumento de espesor de la muestra y la disminución de la longitud. Además, se ha encontrado que la ductilidad aumenta con el aumento del espesor y reducción en la longitud calibrada de la muestra, pero estas tendencias no fueron analizadas sistemáticamente [140].

Besterci et al. [141] recomendaron la reducción de área como una medida de la ductilidad debido a que es más sensible a la deformación local que el alargamiento hasta la rotura. Es importante señalar que la reducción de área aumenta con el número de pasadas por ECAP de manera similar a la resistencia. Este comportamiento es muy diferente del presentado por los metales después de deformación plástica convencional.

En cuanto a los datos de tracción reportados en la literatura para el cobre procesado por ECAP, Besterci et al. [142] reportaron que los valores del esfuerzo último fluctúa entre 410 y 470 MPa, entre 3 y 10 pasadas, mientras Goto et al. [143] reportaron un valor de 443 MPa después de 12 pases de ECAP y Vinogradov et al. [144] reportaron un valor de ~ 520 MPa siguiendo la ruta Bc. Generalmente, después del primer pase se observa un rápido incremento de la resistencia mecánica de los materiales. Sin embargo, después de varios pases, la resistencia se satura o incluso disminuye. Ensayos de tracción realizados por Park et al. [145] a temperatura ambiente para un cobre de alta conductividad libre de oxígeno procesado por ECAP, mostraron un valor del límite elástico casi 10 veces mayor que el valor de la muestra inicial, pero con una drástica pérdida de ductilidad. La relación entre YS/UTS de la muestra inicial fue de ~ 0,25, mientras que para las muestras procesadas por ECAP fue de 0.87-0.95, indicando una falta de endurecimiento por deformación de las muestras procesadas por ECAP. Además, la investigación mostró que los valores de YS y UTS para las muestras procesadas a través de la ruta Bc fueron ligeramente más altos que los de las muestras procesadas a través de la ruta A y que el efecto del número de pasadas sobre el esfuerzo no fue significativo en las muestras procesadas por la misma ruta.

Zhang et al. [31] muestran que la resistencia mecánica para dos aleaciones Cu-Zn y un cobre de pureza 99.90%, procesadas por ECAP siguiendo la ruta Bc, mejora en gran medida, mientras que el alargamiento uniforme se reduce extremadamente (de ~ 35% a menos del 5%) después de la primera pasada. Después de 2, 3 y 4 pasadas por ECAP, la resistencia y el alargamiento uniforme muestran un moderado aumento. Este leve incremento en el alargamiento uniforme se explica generalmente por la recuperación en la capacidad de endurecimiento que presentan los materiales después de la primera pasada [31]. Además, observaron que después de la primera pasada por ECAP la densidad de dislocaciones aumenta significativamente, lo cual incrementa la resistencia mecánica y reduce la ductilidad. Con el incremento del número de pasadas por ECAP hasta 4-8 pases, la densidad de dislocaciones presenta un ligero cambio. Sin embargo, el contenido de límites de granos de ángulo alto (HAGB) aumenta significativamente, lo cual indicaría un

cambio en el mecanismo de control del proceso. En cuanto al incremento de la ductilidad con el número de pases por ECAP, se debe principalmente a dos aspectos: (1) La presencia de HAGB lo cual ayuda a bloquear el movimiento de las dislocaciones, lo que conduce al incremento de la capacidad de endurecimiento y la mejora de la ductilidad de los materiales procesados por ECAP. (2) La evolución de HAGB favorece la uniformidad de la microestructura homogeneizando la deformación plástica, mejorando así el alargamiento uniforme. Para un número de pases superior a 4-8, la densidad de dislocaciones disminuye en cierta medida, manteniendo una cierta capacidad de almacenamiento de las dislocaciones y la capacidad de endurecimiento de la microestructura. Por otra parte, la microestructura es más homogénea, por lo que el ablandamiento local y el punto de estricción se retrasan en el ensayo de tracción. Por lo tanto, en esta etapa se puede observar una cierta recuperación en el alargamiento uniforme y una pequeña pérdida en el esfuerzo último [31]. Una explicación similar fue dada por Gubicza et al. [48] para el procesamiento de un cobre puro por ECAP a deformaciones extremadamente grandes, donde la ductilidad está parcialmente restaurada debido a una transformación de los límites de granos de ángulo pequeño en límites de ángulos altos con una estructura más equilibrada.

El comportamiento de la fractura implica la presencia de fenómenos de iniciación, propagación y la coalescencia de huecos o grietas. La rotura a niveles bajos de deformación plástica es a menudo debido a la inestabilidad plástica. La morfología típica de la fractura para metales nanocristalinos consiste en una mezcla de cavidades dúctiles y regiones de corte. Sin embargo, el tamaño de la cavidad, aunque es mucho más pequeña que la de los metales policristalinos convencionales, es varias veces más grande que el tamaño de grano [146]. Las fractografías obtenidas por Mishra et al. [147] en un cobre de pureza comercial (99,9%) procesado a través de ECAP siguiendo la ruta Bc muestran, en la parte inferior de las cavidades, huecos que son los sitios de iniciación de la fractura.

2.5.3.2 Microdureza. Medidas de microdureza Vickers para un cobre de alta pureza procesado a través de ECAP siguiendo la ruta Bc, mostraron que las mediciones en la sección longitudinal fueron más homogéneas que en la transversal para todas las muestras. Los primeros cuatro pases por ECAP introducen anisotropía en las muestras. Después del quinto pase las muestras mostraron un comportamiento más homogéneo en los valores de dureza [148]. Molodova et al. [149] investigaron la evolución de la dureza en función al número de pases por ECAP, para un cobre puro con un contenido de impurezas de 413

ppm. Ellos encontraron que la dureza aumenta durante la primera pasada, pero se satura después de cuatro pases y después de 12 pases la microdureza presentó un valor alrededor de 125 HV.

2.5.3.3 Comportamiento a la fatiga. La fatiga está asociada con el proceso de acumulación de daños y la fractura resultante de los materiales bajo cargas cíclicas a niveles de esfuerzos por debajo de la resistencia a la tracción del material. La vida a la fatiga ha sido convencionalmente dividida en dos regiones correspondientes al tiempo requerido para nuclear y propagar una grieta y puede ser clasificada en regímenes de fatiga de bajo número de ciclos (LCF) y fatiga de alto número de ciclos (HCF). La resistencia a la iniciación de la grieta requiere resistencia mecánica mientras la tolerancia a propagación requiere ductilidad. Las pruebas en el régimen HCF estudian la resistencia del material a la iniciación de las grietas, mientras que las pruebas en el régimen LCF evalúan la tolerancia de los defectos de un material.

En el caso de los ciclos controlados por esfuerzo, la vida a fatiga de los materiales procesados por ECAP es más larga que la vida a fatiga de los materiales con granos grandes. En cambio, en el caso de los ciclos controlados por la deformación, la vida a la fatiga de materiales procesados por ECAP es a menudo más corta que la de los materiales con granos grandes, debido a la inestabilidad de la estructura ultrafina producida por ECAP. La formación de bandas de corte y su agrietamiento se considera que son el mecanismo de daño más importante [150]. Las impurezas o elementos de aleación también pueden ser de gran importancia para la resistencia a la fatiga [151, 152].

En el caso del cobre de grano ultrafino, el mecanismo de fractura está dominado por los vacíos creados por el deslizamiento del límite de grano, lo que deja cuñas en las uniones triples. Vinogradov [153] y Cavaliere [154] reportaron curvas experimentales de propagación de grietas de fatiga para el cobre ultrafino. En estos trabajos se demostró que los materiales ultrafinos muestran un comportamiento de propagación de las grietas similar al de materiales policristalinos, es decir, un umbral, un régimen intermedio de crecimiento estable y un régimen inestable a velocidades altas de crecimiento de las grietas.

Xu et al. [152] detectaron para un cobre comercial con pureza de 99,8% procesado por ECAP, que el número de ciclos a fractura aumentó continuamente con la disminución de la amplitud del esfuerzo y la vida a fatiga de las muestras con microestructura ultrafina fue

sustancialmente más larga para todas las amplitudes del esfuerzo, que para las muestras que presentan granos grandes en su microestructura. El límite de fatiga del cobre ultrafino se mejoró notablemente en comparación con el del cobre con granos grandes. Los datos experimentales demuestran que el límite de fatiga sigue la relación estándar de Hall-Petch, así como el esfuerzo último a la tracción. Han et al. [155] observaron para un cobre libre de oxígeno que con el aumento del número de ciclos cerca de fractura, el daño por fatiga puede ser observado en la superficie. La morfología de la superficie de rotura a fatiga del cobre procesado por ECAP es bastante diferente de la del cobre recocido.

El comportamiento a fatiga de un cobre procesado por ECAP sobre el valor de la deformación fue estudiado por Vinogradov et al. [156], los cuales observaron una saturación después de varios ciclos en todas las muestras. Además se determinó que el proceso de recuperación desde el estado de no equilibrio de los límites de grano, tiene una influencia notable en el comportamiento a fatiga del cobre de grano ultrafino. Hashimoto et al. [157] estudiaron el comportamiento comparativo de dos tipos de cobres procesados por ECAP. Un cobre tenía una estructura de grano ultrafino bastante homogénea, mientras que para el otro cobre, su estructura presentaba granos alargados formando bandas con límites de granos de ángulo bajo. Los ensayos de fatiga mostraron que para una amplitud constante de deformación se observa una etapa de saturación cíclica (fortalecimiento) para el primer cobre, mientras que en el segundo cobre se observa una etapa de ablandamiento.

2.5.4 Propiedades físicas.

2.5.4.1 Estabilidad térmica. La estabilidad térmica de una microestructura se puede definir como la resistencia a los procesos de restauración, recuperación y de recristalización, y puede ser cuantificado por el tiempo hasta el 50% de recristalización (en un experimento isotérmico) o por la temperatura donde se produce el 50% de recristalización (en un calentamiento continuo o un experimento isócrono) [158]. Los materiales procesados por SPD, no solo cuentan con un tamaño de grano muy pequeño, sino una alta densidad de dislocaciones y altas tensiones internas. Estas características tienden a hacer las microestructuras térmicamente inestables. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta poderosa para el estudio de la estabilidad térmica de los materiales ultrafinos, ya que puede medir la liberación de energía durante el recocido térmico. La liberación de energía está directamente relacionada con los cambios

microestructurales tales como disminución de la densidad de dislocación y el crecimiento del grano.

Durante las pruebas DSC y dependiendo de la complejidad de la muestra, se pueden presentar uno o más picos que reflejan las transiciones térmicas inducidas. La posición de los picos en la curva DSC muestra un orden específico de cualquier aleación seleccionada. Según Setman et al. [159] la transición de fase se produce en forma de picos endotérmicos (absorción de calor) y los defectos inducidos por deformación aparecen como picos exotérmicos (liberación de calor). Algunos autores han sugerido que los picos de DSC se pueden asociar inicialmente a un proceso de recristalización estática [160]. Krystian et al. [8] observaron múltiples picos en materiales tales como el paladio y níquel, que se asociaron a los defectos de red, pero en el ensayo DSC para un cobre recocido después de ser procesado por HPT, Setman [161] encontró que se presenta sólo un pico exotérmico el cual fue asociado a la presencia tanto de aglomeraciones de vacancias como de dislocaciones.

En general, la energía almacenada y la temperatura de recristalización no sólo dependen de condiciones de deformación, sino también de los factores relacionados con la estructura del material, tales como tamaño de grano, tipo de límite de grano, impurezas, partículas de segunda fase, orientación cristalina, y energía de falla de apilamiento (SFE). Estudios sobre la estabilidad térmica del cobre puro [149, 162] muestran que la recristalización de las muestras procesadas por ECAP es más rápida que para las muestras de cobre con grano grande. También se observó que la energía almacenada es mayor [162] y la energía de activación es menor [149] para las muestras después de ECAP que para las muestras después de un laminado en frío. La reducción en la energía de activación podría ser debida a un aumento en la concentración de vacancias que puede mejorar la movilidad del frente de recristalización.

Lugo et al. [148] investigaron las curvas DSC de muestras de un cobre de alta pureza procesado por ECAP obtenidas bajo una velocidad de calentamiento de 10 K/min. Esas curvas mostraron la presencia de un único pico exotérmico, el cual fue asociado a procesos de recuperación, especialmente en las pasadas iniciales. También se pudo notar que la entalpía del proceso que inicialmente es constante y relativamente baja, (0,4 J/g), aumenta de forma continua hasta alcanzar un máximo de energía de 1,39 J/g a los cinco pases y después disminuye a un valor superior que al obtenido en la primera pasada (0,8 J/g). En cambio, Gubicza et al. [163] asociaron a procesos de recuperación y

recristalización, el pico exotérmico de la curva DSC obtenido a un velocidad de calentamiento de 40 K/min para un cobre libre de oxígeno, procesado por ECAP siguiendo la ruta Bc a temperatura ambiente.

Las evoluciones de la energía almacenada y la temperatura de recristalización con la deformación después del proceso ECAP en un cobre puro fue analizado por Zhang et al. [164]. En general, la energía almacenada aumenta a medida que aumenta la deformación por ECAP, y alcanza un máximo (~ 57 J/mol) a una deformación equivalente de ~ 12 , después de lo cual la energía almacenada parece disminuir ligeramente con el nuevo incremento de la deformación. Por otro lado, la temperatura de recristalización del cobre procesado por ECAP disminuye a medida que aumenta la deformación, y parece llegar a un valor constante después de una deformación equivalente de ~ 8 . En la investigación también se indicó que las cinéticas de recristalización están controladas por factores de estructura distintos para la energía almacenada a niveles altos de deformación en la estructura ultrafina.

2.5.4.2 Conductividad eléctrica. Ko et al. [165] analizaron la variación de la conductividad eléctrica con respecto a la deformación acumulada para un aleación Cu-3%Ag (porcentaje en peso). La conductividad eléctrica de las muestras disminuyó con la disminución del tamaño de grano. Esta tendencia se observó hasta una deformación efectiva de ~ 10 . Sin embargo, la muestra deformada por 12 pases de ECAP mostró valores de conductividad eléctrica similares a la muestra deformada por 8 pases de ECAP. Aunque la cantidad de deformación era grande, esta tendencia de la conductividad eléctrica se atribuyó a la reordenación de defectos puntuales debido a la mejora en los procesos de difusión provocada por la generación de calor durante la deformación y/o a los límites de grano de ángulo alto de no-equilibrio y con altas tensiones internas. Por otro lado, Xu et al. [166] encontraron un valor de 75% IACS en una aleación Cu-0,5%Cr sometida a tratamiento de envejecimiento y doce pasadas de ECAP, mientras que un valor de 81% de IACS fue encontrado por Vinogradov et al. [167] para una aleación Cu-0,44%Cr-0,2%Zr después de ocho pases por ECAP y un tratamiento de envejecimiento.

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta una descripción global de los materiales y los procedimientos empleados en la obtención y caracterización de las variaciones microestructurales obtenidas durante la deformación plástica severa por presión en canal angular de sección constante del cobre electrolítico y refinado al fuego utilizado en este estudio. Inicialmente se presentan las composiciones químicas de los materiales y a continuación se hace una descripción detallada de los parámetros empleados en el proceso de deformación. Posteriormente se describen los ensayos mecánicos de dureza, tracción, y fatiga haciendo especial énfasis en la geometría de las probetas y las características de los equipos empleados. Además, se describen las condiciones utilizadas en los ensayos de estabilidad térmica mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial y de medición de la conductividad eléctrica mediante la técnica de los cuatro puntos. Finalmente se describen los procedimientos seguidos en la caracterización microestructural y de texturas mediante la técnica de electrones retrodispersados. La metodología experimental que se planteó para la realización de este trabajo de investigación se encuentra resumida en la Figura 3.1.

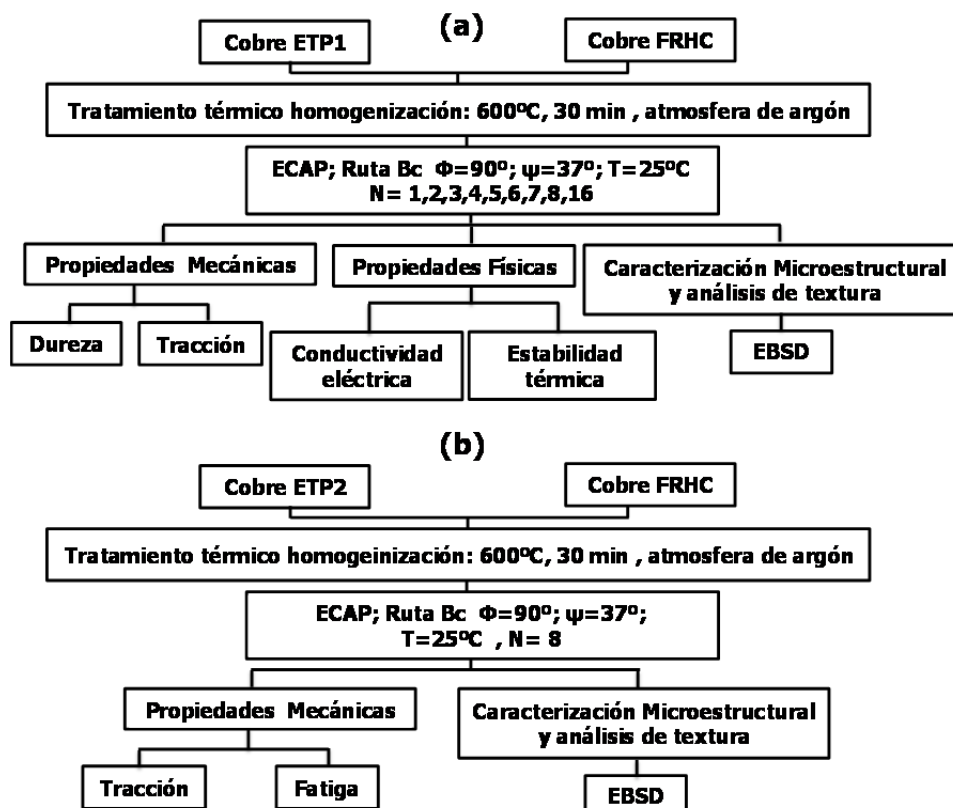


Figura 3.1. Diagrama resumido de la metodología aplicada en este estudio

3.1. MATERIALES EMPLEADOS

En esta investigación se utilizaron tres tipos de cobre donados por la empresa La Farga Lacambra: 2 cobres electrolíticos (ETP) y uno refinado al fuego (FRHC). La composición química fue determinada mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica y se resumen en las Tablas 3.1, 3.2 y 3.3.

Tabla 3.1. Composición química cobre ETP1

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
Cu	99.96	Ag	0.0007	Te	0.00034
Zn	<0.00003	O	0.0308	Se	0.00033
Pb	0.00031	P	0.00029	Bi	0.00005
Sn	<0.0001	Mn	0.00018	S	0.00084
Sb	0.00063	Fe	0.00068	Cr	0.00011
Ni	0.00015	Si	0.00039	Cd	0.00012
As	0.00001	Mg	<0.00002	Be	<0.00001
Al	0.00002	Co	0.0000509	otros	0.00375

Tabla 3.2. Composición química cobre ETP2

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
Cu	99.97	Ag	0.001	Te	0
Zn	0.0001	O	0.025	Se	<0.00002
Pb	0.0002	P	0	Bi	0
Sn	<0.00002	Mn	0	S	0.0002
Sb	0	Fe	0.0002	Cr	0.0001
Ni	0.0001	Si	0.0002	Cd	0
As	<0.00002	Mg	0	Be	0
Al	0	Co	0	otros	0.00284

Tabla 3.3. Composición química cobre FRHC

Elemento	% en peso	Elemento	% en peso	Elemento	% en peso
Cu	99.81	Ag	0.0107	Te	0.00027
Zn	0.0034	O	0.0166	Se	0.00032
Pb	0.0446	P	0.00023	Bi	0.00025
Sn	0.0118	Mn	0.00010	S	0.00071
Sb	0.00306	Fe	0.00056	Cr	0.00003
Ni	0.0126	Si	0.00022	Cd	0.000073
As	0.00126	Mg	<0.00002	Be	<0.00001
Al	<0.00001	Co	<0.00002	otros	0.083184

Se observan diferencias significativas en los tres materiales, en donde los cobres ETP1 y ETP2 presentan mayores porcentajes de pureza (~99.97%) en comparación al cobre FRHC (99.81%). Además, se observa la mayor proporción de elementos de aleación en el cobre FRHC y en especial del plomo, propio del proceso de refinación.

3.2. PRESIÓN EN CANAL DE SECCIÓN CONSTANTE

3.2.1 La matriz de ECAP. En este trabajo se utilizó la matriz ECAP del laboratorio del departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica (CMEM), la cual fue construida mediante la inserción en un bloque de acero al carbono de un inserto metálico de acero de herramientas. El inserto metálico está compuesto por dos canales que se interceptan en un ángulo interno de $\Phi=90^{\circ}$ y un ángulo externo $\Psi=37^{\circ}$, como se muestra en la Figura 3.2. Acorde a esta geometría la deformación equivalente por pase, impuesta a la probeta es aproximadamente igual a 1 [4]. Según las características de la matriz ECAP se fabricaron probetas cilíndricas de diámetro promedio de 9.8 mm y 60 mm de longitud. El maquinado de las piezas se realizó en el Centro Tecnológico de Manresa (CTM).

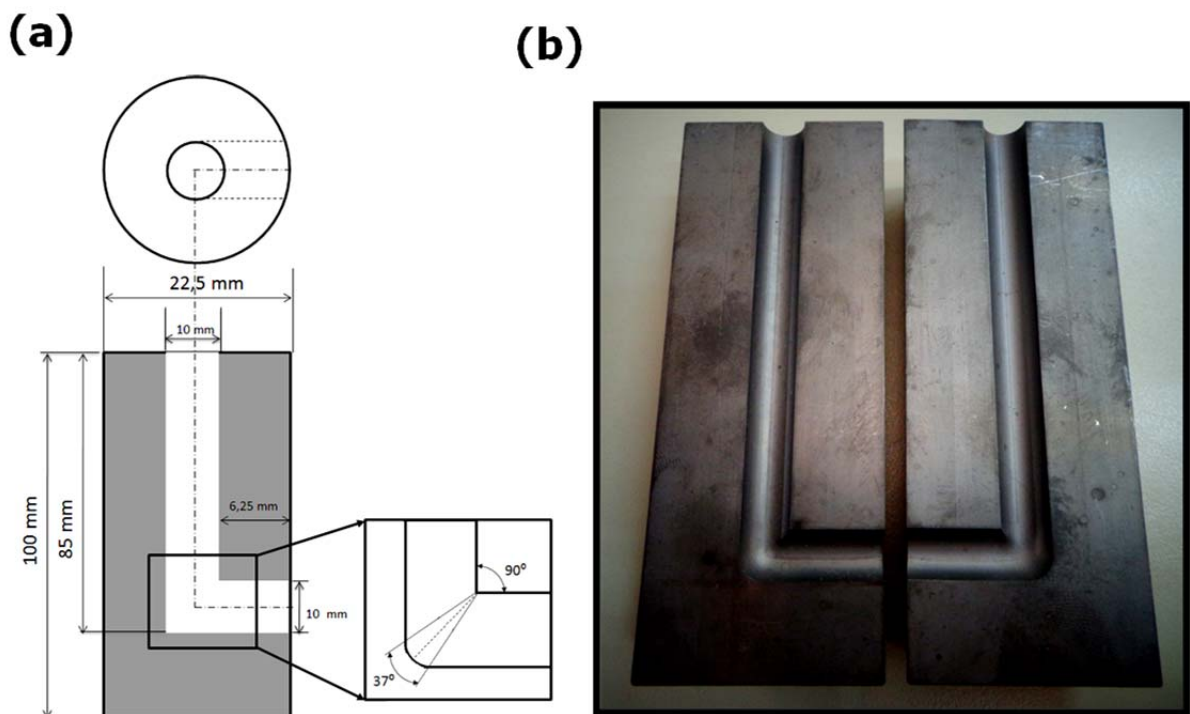


Figura 3.2. (a) Esquema de la matriz ECAP y (b) Inserto utilizado en este estudio

3.2.2 Tratamiento térmico de recocido. Previo al proceso de deformación plástica severa el material se sometió a un tratamiento térmico de recocido a 600 °C durante 30 minutos en ambiente inerte con atmósfera de argón en un horno tubular marca Hobersal modelo ST-16 con programador de rampas WEST 6400 el cual ofrece 4 programas de 16 segmentos cada uno (ver Figura 3.3(a)). El horno cuenta con una capacidad de calentamiento máximo de 1425 °C. El enfriamiento después del tratamiento térmico se realizó al aire. Las probetas se colocaron en un soporte cerámico y se localizaron en la parte central del tubo de alúmina porosa el cual ofrece una zona de temperatura estable de aproximadamente 30 cm. El sistema cuenta en los extremos del tubo de alúmina con un sistema que permite la circulación de argón para evitar en lo máximo posible la oxidación de las probetas como se muestra en la Figura 3.3(b).

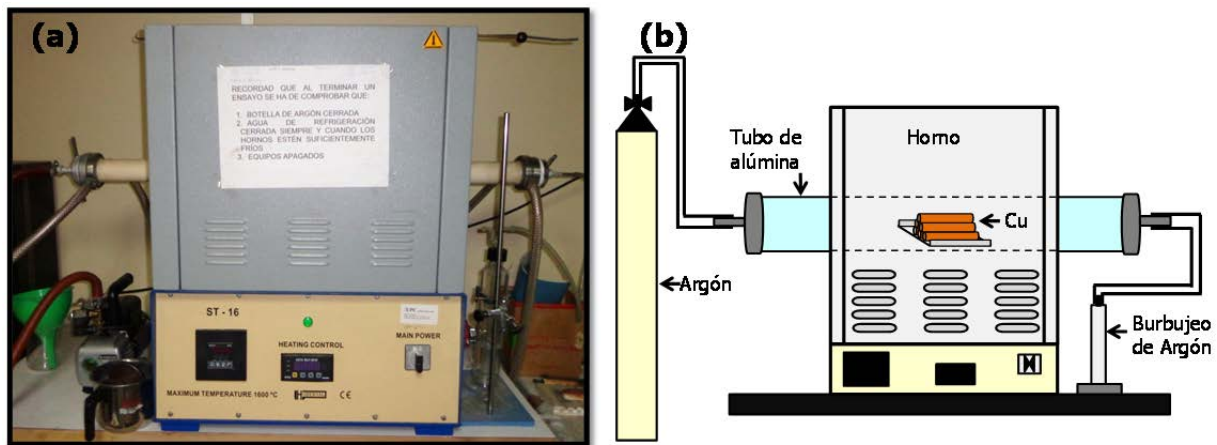


Figura 3.3. (a) Horno tubular Hobersal Modelo ST 16 y (b) localización muestras de cobre en horno tubular

Posteriormente se realizaron los ensayos de ECAP de 1 a 16 pases utilizando una Prensa Hidráulica, modelo DE-80 con una capacidad de 80 Tn aplicando una presión aproximada de 20 Tn por pase a temperatura ambiente. Para disminuir el efecto de la fricción se lubricaron los canales de la matriz y la muestra en cada pase con MOLYKOTE G rapid plus en spray (MoS_2). El sistema de ensayo puede ser visualizado en la Figura 3.4. Después de cada pase las muestras fueron rotadas 90° en el mismo sentido con respecto al eje de extrusión, es decir siguiendo la ruta Bc. Cabe resaltar que por ser muestras de sección circular es muy complicado controlar el sentido de rotación de la muestra, por lo tanto es importante tener un riguroso control al respecto.

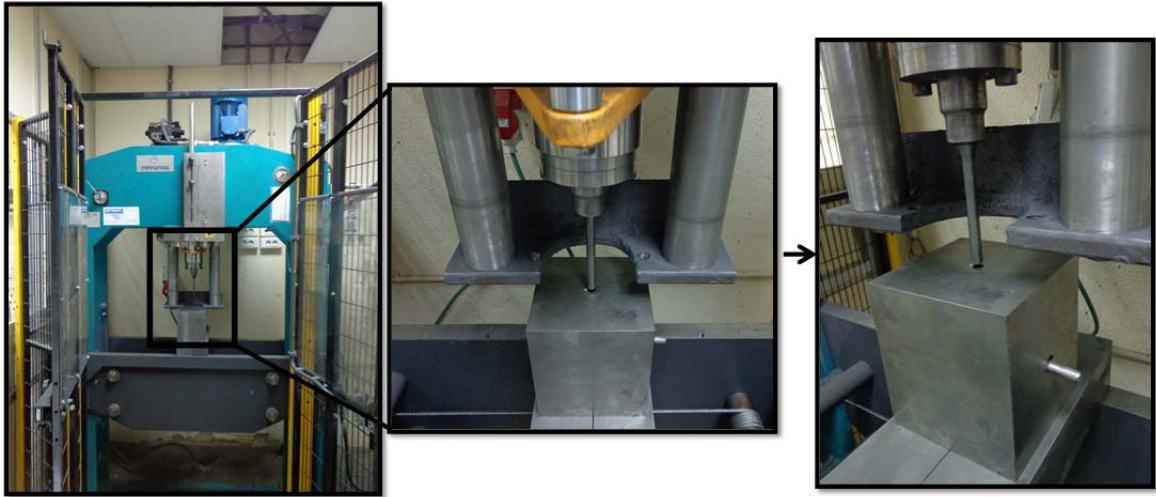


Figura 3.4. Proceso ECAP utilizado en este estudio

Después de cada pase y debido a que el canal de salida del inserto en la matriz es corto (~6.25 mm) el material no sale completamente recto y además, debido al proceso de recuperación elástica las probetas salen con un diámetro ligeramente superior al del canal de entrada de la matriz, lo cual no permite su inmediata introducción y debe ser sometido a un sistema de enderezado y reducción del diámetro, el cual se puede realizar manualmente o mediante el uso de la prensa.

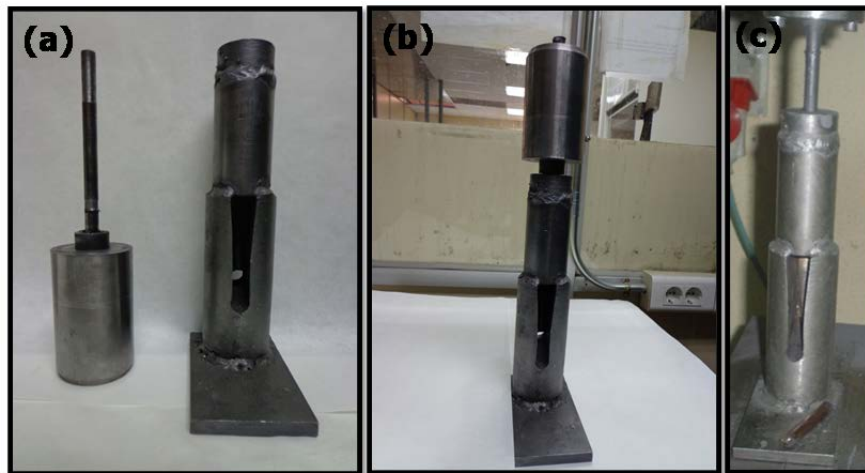


Figura 3.5. (a) Sistema de enderezado de probetas ECAP, (b) manual y (c) con prensa

El proceso de enderezado se muestra en la Figura 3.5. Después de su procesamiento por ECAP, fueron cortados los extremos de las muestras debido a que en esas zonas, la deformación es heterogénea, quedando sólo la parte central (~30 mm), dónde según estudios previos [129, 148] se demuestra que la deformación es bastante homogénea.

3.3 ANALISIS MICROESTRUCTURAL Y DE TEXTURA MEDIANTE LA TÉCNICA EBSD

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD) también conocida como difracción de Kikuchi retrodispersada (backscatter Kikuchi diffraction - BKD) o técnica patrón de electrones retrodispersados (electron backscatter pattern technique - EBSP) es relativamente reciente y se utiliza para estudiar aspectos relacionados con la cristalografía de los materiales tanto monocristalinos como policristalinos. Entre los aspectos más relevantes que pueden ser calculados por esta técnica se encuentra, la textura, las funciones de distribución de orientación, distribución del tamaño de grano y la desorientación entre dos o más granos, entre otras. Para la aplicación de esta técnica, la muestra se coloca dentro de la cámara del microscopio electrónico de barrido (SEM), de tal manera que se forme un pequeño ángulo, entre el haz incidente de electrones y la superficie de la muestra, típicamente de 20°, con el fin de mejorar la fracción de electrones retrodispersados, capaces de experimentar difracción en los planos de red en el volumen de la muestra y escapar desde la superficie de la muestra hacia la pantalla de fósforo localizada en el detector del equipo, produciendo un patrón de difracción de electrones (EBSP) conocido como patrón de Kikuchi, los cuales están directamente relacionados con la estructura reticular de la red cristalina en la región del material analizado. La Figura 3.14 resume la representación esquemática del montaje de la muestra para la aplicación de la técnica EBSD.

Después de la obtención de los patrones de Kikuchi, el paso siguiente es su indexación, para identificar las orientaciones del cristal en un diferencial de volumen particular en la muestra (sitio de obtención del patrón). Con el software EBSD se detectan las bandas patrón mediante una rutina matemática utilizando una versión modificada de la transformada de Hough [168], en la cual cada pixel en el espacio de Hough representa una única línea/banda en el patrón EBSP. La transformada de Hough se utiliza para activar la detección de las bandas, que son difíciles de localizar por el equipo en el patrón EBSP original. Una vez que se ha detectado la localización de las bandas, es posible relacionarlas con las subyacentes orientaciones en el cristal, ya que los ángulos entre las bandas representan los ángulos entre los planos en la red cristalina. Por lo tanto, cuando la posición/ángulo entre tres bandas es conocida, se puede determinar una solución de la orientación. En materiales altamente simétricos típicamente se usan más de tres bandas para obtener y verificar la medición de la orientación.

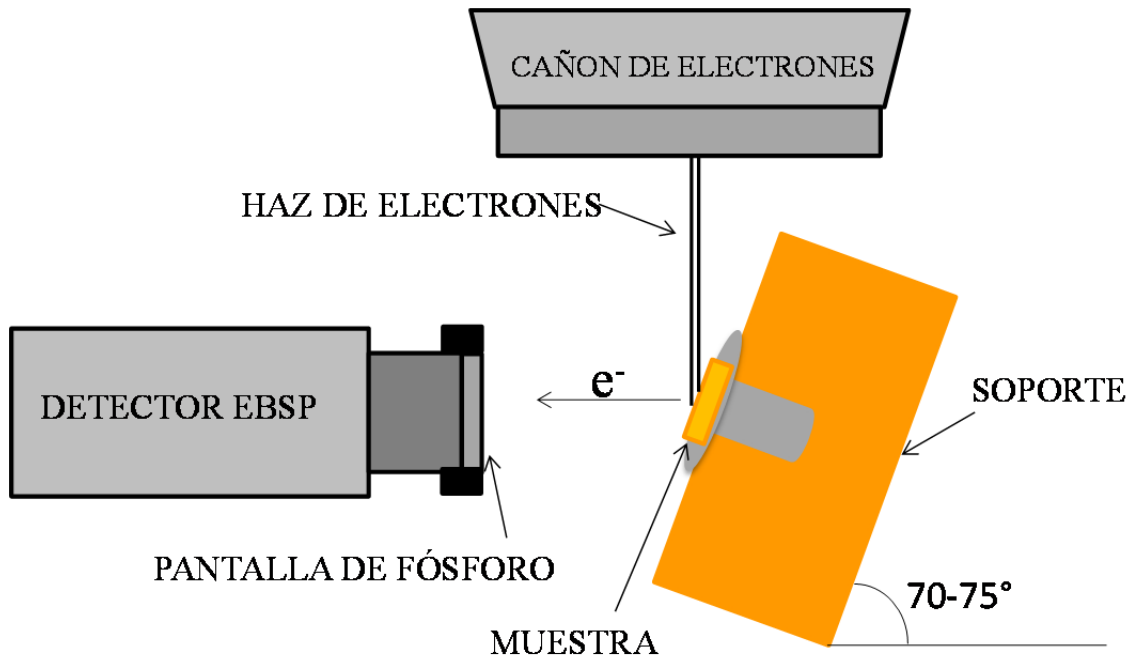


Figura 3.6. Representación esquemática del montaje de la muestra para EBSD

En cuanto a las imágenes obtenidas por esta técnica, se construyen punto a punto a partir de las medidas de las orientaciones de los cristales sobre la superficie de la muestra, como se observa en la Figura 3.7a. Al final se obtiene una imagen que representa algún aspecto de la cristalografía encontrada para cada punto (Figura 3.7b).

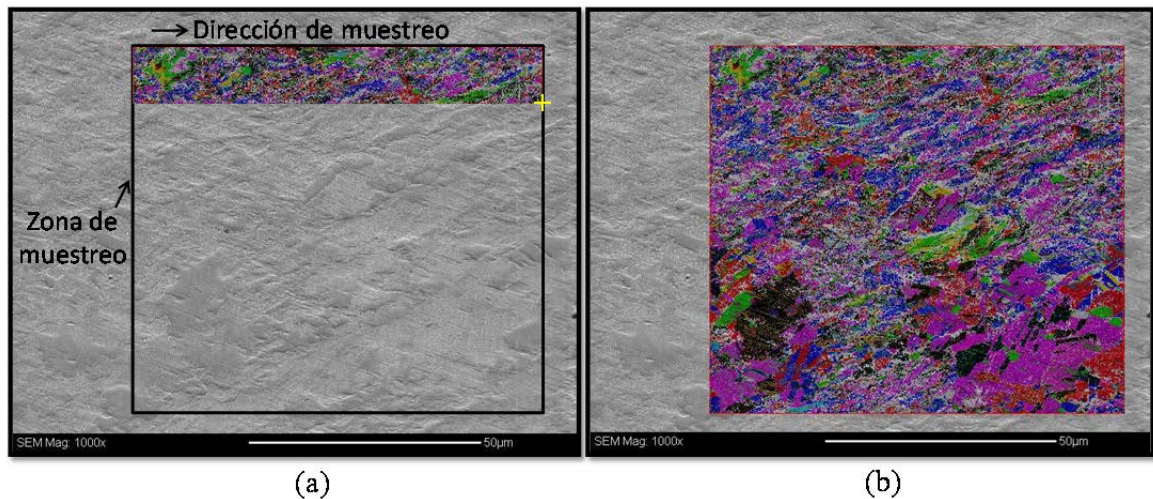


Figura 3.7. (a) Micrografía en proceso de escaneo pixel a pixel por EBSD y (b) micrografía de cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP escaneada por EBSD. Los colores representan las diferentes orientaciones cristalográficas de acuerdo a los ángulos de Euler

A cada punto se le puede asignar un color o un valor de escala gris basado en una serie de parámetros tales como la orientación, la calidad de la imagen, el índice de confianza, fases, etc. Los granos en el mapa de orientaciones son formados por un algoritmo que agrupa los puntos conectados y orientados de manera similar entre granos. Para cada punto escaneado, los vecinos de éste se revisan con el fin de ver si están dentro de un ángulo de tolerancia predefinido por el usuario para el punto dado. Si un punto vecino se encuentra dentro del ángulo de tolerancia, entonces los vecinos de este punto se revisan para ver si están dentro del ángulo también. Este procedimiento se repite hasta que el conjunto de granos conectados limitados por pares de puntos con desorientaciones que excedan el ángulo de tolerancia ($\theta = 15^\circ$). Si las desorientaciones exceden los 15° , se tiene un límite de grano de ángulo alto. Utilizando este enfoque, la desorientación punto a punto en un grano debe ser muy pequeña, pero la propagación de las orientaciones entre todos los puntos en el grano puede ser relativamente grande.

Los análisis OIM se basan en orientaciones locales con <170.000 mediciones. En esta investigación se utilizaron pasos de $0.4 \mu\text{m}$ (para los cobres iniciales), de $0.1 \mu\text{m}$ (para el primer pase por ECAP) y de $0.05 \mu\text{m}$ (del segundo pase hacia adelante) los cuales separan cada punto en la red de mediciones de orientación. Una micrografía OIM reproduce con precisión las características visibles en la micrografía óptica, pero contiene inherentemente un mayor detalle cristalográfico. Las micrografías OIM se basan en datos específicos cristalográficos cuantitativos y espaciales.

Para especificar una orientación es necesario definir un marco de referencia que debe tener por lo menos dos ejes, es conocido como sistema coordenado. Para definir estos ejes se utilizan superficies importantes o direcciones asociadas con la forma de las muestras. La dirección normal a la superficie de las muestras es denotada como (ND), mientras que para los otros planos se denotan como la dirección transversal (TD) y la dirección de laminación (RD) o para el caso del proceso ECAP sería denotada como la dirección de extrusión (ED). El sistema coordenado del cristal está especificado por direcciones en el cristal. Para el caso de la simetría ortogonal (que incluye simetría cúbica) estos ejes están determinados por las direcciones [100], [010] y [001], como se observa en la Figura 3.8.

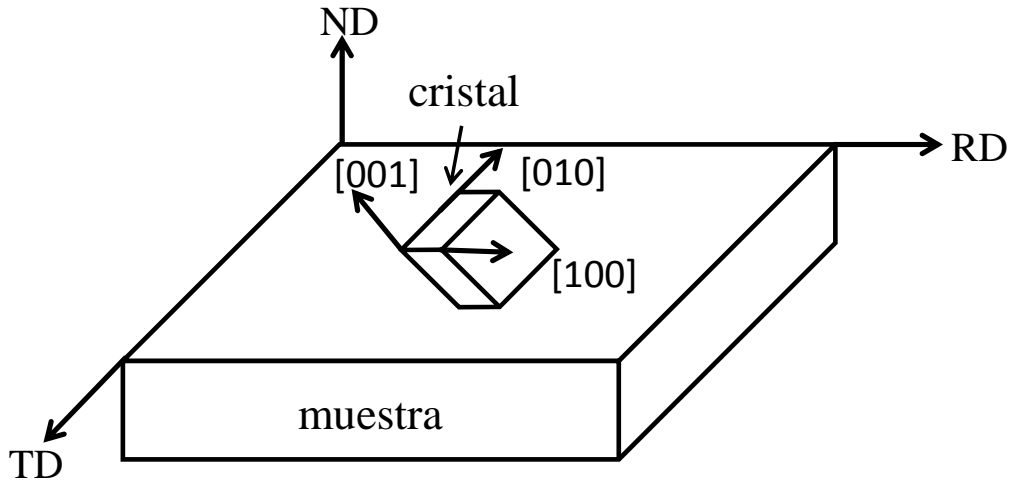


Figura 3.8. Sistemas coordenados de la muestra y del cristal con simetría ortogonal

La orientación de un cristal puede ser ahora especificada en relación al sistema coordenado de la muestra por

$$M_c = g M_s$$

Donde M_c y M_s son los vectores del sistema del cristal y de la muestra respectivamente, y g es la rotación de la matriz. Las orientaciones pueden ser representadas por la rotación de la matriz o mediante los ángulos de Euler. Todas las notaciones pueden ser convertidas desde la rotación de la matriz.

Cuando se cambia el sistema coordenado de la muestra a un sistema coordenado de otro cristal (con la misma estructura cristalina), la desorientación entre los dos cristales puede obtenerse:

$$g_m = M_{c1} \cdot M_{c2}^{-1}$$

donde M_{c1} y M_{c2} se refiere al sistema coordenado del cristal, y g_m es la desorientación de la matriz. Las desorientaciones normalmente suele reportarse mediante el par ángulo (θ)/eje de rotación ($\langle hkl \rangle$). Mientras que las orientaciones son reportadas mediante los ángulos de Euler o mediante el par $(hkl)[uvw]$.

3.3.1 Preparación de las muestras. Con el fin de tener claridad sobre el comportamiento microestructural y de textura de las muestras procesadas por ECAP es muy importante definir el sistema coordenado que se tendrá en cuenta en este estudio. Como se presenta en

el esquema de la Figura 3.9, las probetas planas fueron cortadas desde el centro de las probetas de ECAP y el plano de análisis fue el plano Z.

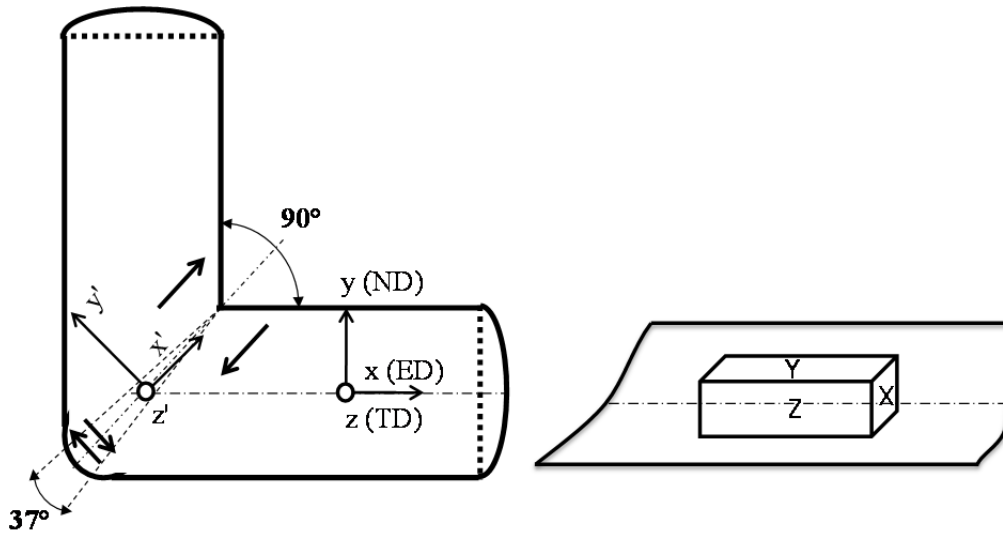


Figura 3.9. Sistema coordenado utilizado en este estudio

Posterior al corte, las probetas fueron montadas sobre pines de aluminio y pegadas con un adhesivo base cianoacrilato (LOCTITE) dejando aproximadamente 1 min para una completa fijación. El montaje final previo al proceso de pulido se muestra en la Figura 3.10(a). Después de esto, las probetas fueron pulidas mecánicamente desde lija P2500 pasando por suspensión de diamante 9, 3 y 1 μm hasta solución de sílice coloidal de 0.02 μm , siguiendo procedimientos metalográficos estandarizados. La probeta terminada y lista para su análisis por EBSD se muestra en la Figura 3.10 (b).

El proceso de pulido mecánico aplicado en este estudio se resume en la Tabla 3.4. Posterior al proceso de pulido, las muestras fueron limpiadas con metanol y secadas rápidamente para evitar su oxidación. Después de este proceso y luego de asegurarse de la limpieza de la muestra se procedió a pintar la interface de la probeta y el pin de aluminio con pintura de plata coloidal con el fin de mejorar la conductividad eléctrica del sistema (probeta - pin) y asegurar así, una muy buena indexación de la muestra.

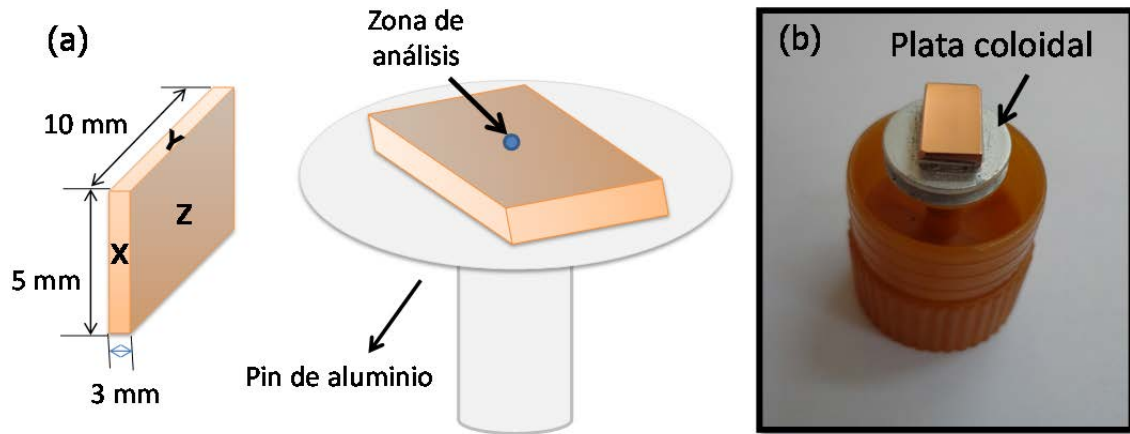


Figura 3.10. (a) Dimensiones y montaje de probeta para pulido previa al EBSD y (b) Probeta terminada para EBSD

Las probetas se dejaron secar en un desecador durante 2 horas aproximadamente previo a su introducción en el microscopio electrónico.

Tabla 3.4. Proceso de pulido mecánico aplicado en este estudio para EBSD

Etapa	Velocidad de disco (rpm)	Fuerza aplicada (lb)	Tiempo (min)
Lija P2500	150	5	El requerido
Pasta de diamante 9 μm	200-300	5	20
Pasta de diamante 3 μm	200-300	5	20
Pasta de diamante 1 μm	200-300	5	20
Sílice coloidal 0.02 μm	200-300	5	60

3.3.2. Equipo. Las microestructuras fueron caracterizadas por difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Las medidas de EBSD fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) de efecto campo JEOL JSM-7001F (Figura 3.11).



Figura 3.11. Microscopio electrónico de barrido (SEM) de efecto campo JEOL JSM-7001F

Las condiciones de operación utilizadas en este estudio se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Parámetros utilizados en el SEM

Parámetro	Valor
Voltaje	20kV
Corriente	1×10^{-9} A
Vacío	9.6×10^{-5} Pa
Apertura del objetivo	30 μ m
Angulo de inclinación	70°
Distancia de trabajo	10 mm

Para la adquisición, manipulación y análisis de los datos de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) se utilizó el software Oxford Instruments HKL Channel 5, el cual permite la construcción de mapas de orientación, análisis de textura, identificación de fases, análisis de tamaño de grano, caracterización de límites de grano y determinación de la fracción recristalizada y deformada en un material, mediante el uso de sus programas asociados tales como: Flamenco, Twist, Map stitcher, Project manager, Tango, Salsa y Mambo. La exactitud de las medidas de desorientación obtenidas por esta técnica permite identificar desorientaciones de límites de grano de ángulo pequeño entre 0.5-2° con

fiabilidad. Una de las maneras de asegurar una buena indexación durante las pruebas EBSD es mediante el factor “MAD” o “desviación angular media”, el cual representa máxima desviación entre las bandas de los patrones de Kikuchi detectados y los simulados por el software. $MAD < 1^\circ$ son aceptables en la mayoría de los sistemas. Por lo tanto cuando se obtienen MAD muy bajos se asegura que las bandas de Kikuchi detectadas están muy cercanas con las simuladas, por lo cual se logrará muy buena indexación del sistema. El valor máximo recomendado es $MAD < 1.3^\circ$.

3.3.3. Difracción de electrones retrodispersados de cobre (EBSD). Las condiciones de procesamiento de las muestras por EBSD antes y después de ser procesadas por ECAP se resumen en las Tablas 3.6 y 3.7. Luego del procesamiento por EBSD se procedió al análisis microestructural y de texturas mediante los programas Project manager, Tango, Salsa y Mambo.

Tabla 3.6. Condiciones de procesamiento por EBSD de cobre electrolítico (ETP1)

Numero de pases	Número de puntos	Zona de trabajo $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	Aumentos	Paso (μm)
0	630000	900x700	150	0.4
1	1200000	1200x1000	500	0.1
2	900000	1000x900	1000	0.05
3	1200000	1200x1000	1000	0.05
4	1200000	1200x1000	1000	0.05
5	720000	900x800	1000	0.05
6	176904	486x364	5000	0.05
7	176904	486x364	5000	0.05
8	176904	486x364	5000	0.05
16	176904	486x364	5000	0.05

A continuación se analizará puntualmente los criterios tenidos en cuenta en cada uno de los programas asociados al software HKL Channel 5. Antes de realizar cualquier cálculo, las microestructuras obtenidas mediante el programa Flamenco, deben ser sometidas a un proceso de limpieza mediante el programa Tango, utilizando la aplicación de reducción de ruido estándar. Para esto se fija como ángulo crítico de desorientación de límite de grano el valor de $\theta = 15^\circ$. Posteriormente se eliminan los pixeles individuales (wild spikes), ya que el EBSD los toma como datos erróneos, luego de este paso se procede a limpiar las zonas no indexadas (zero solutions), para este paso se tiene en cuenta el número de pares vecinos

adyacentes, iniciando la eliminación de los que tengan 8 pares vecinos. Se itera las veces que sea necesaria hasta un valor constante.

Tabla 3.7. Condiciones de procesamiento por EBSD de cobre refinado

Numero de pases	Número de puntos	Zona de trabajo $\mu\text{m} \times \mu\text{m}$	Aumentos	Paso (μm)
0	990000	1100x900	150	0.4
1	1800000	1500x1200	500	0.1
2	900000	1000x900	1000	0.05
3	420000	700x600	1000	0.05
4	900000	1000x900	1000	0.05
5	1200000	1200x1000	1000	0.05
6	176904	486x364	5000	0.05
7	176904	486x364	5000	0.05
8	176904	486x364	5000	0.05
16	176904	486x364	5000	0.05

Posteriormente se hace lo mismo con los que tengan 7 pares vecinos y así sucesivamente hasta llegar a zonas no indexadas de 0. Después de este proceso se puede empezar el análisis del comportamiento microestructural y de textura del material en estudio. El esquema resumido de la metodología aplicada en el análisis por EBSD en este trabajo se resume en la Figura 3.12.

El primer cálculo que se realizó fue el de las funciones de ángulos de desorientación y para esto se utilizó el programa Project Manager. Se analizó la distribución correlacionada (o de pares vecinos adyacentes). La distribución correlacionada muestra las desorientaciones entre pixeles adyacentes, la cual está relacionada con los límites actuales en la microestructura y resalta los más importantes, tales como los límites de maclas o subgranos. Para este análisis se utilizó un ancho de muestreo de 1° y un rango de desorientaciones de 1 a 61.5° . Las desorientaciones de los límites de grano inferiores a 1.5° en la función correlacionada no fueron consideradas en el posterior procedimiento de procesamiento de datos, con el fin de minimizar el efecto de la deformación generada durante el pulido mecánico de las muestras.

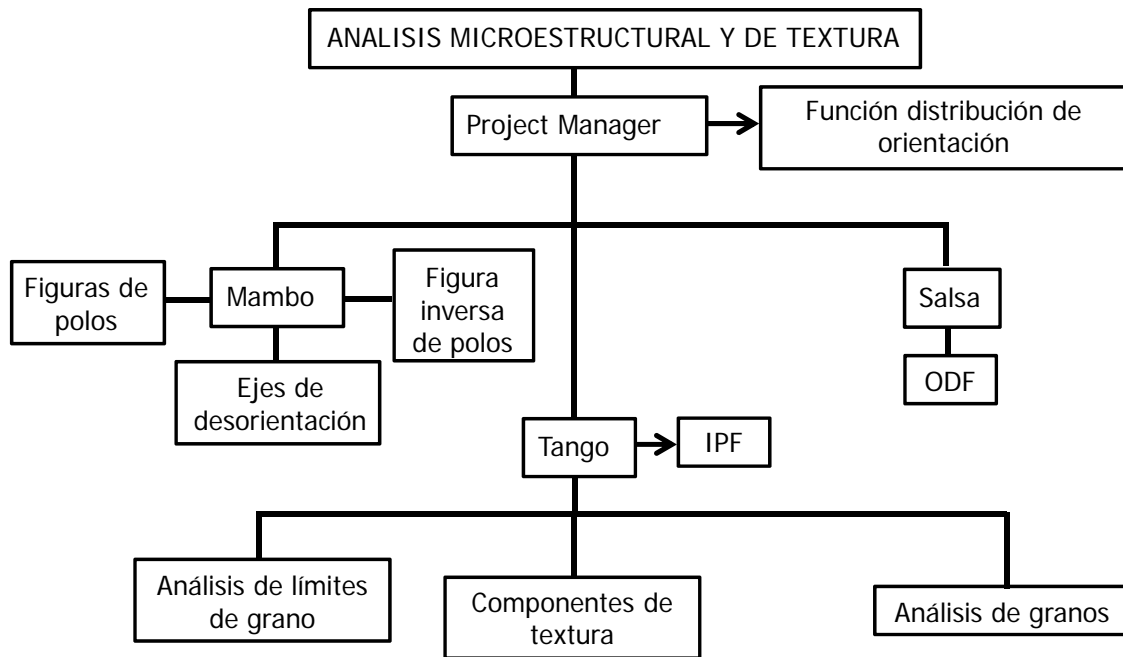


Figura 3.12. Diagrama resumido de la metodología aplicada en el análisis por EBSD

Para el análisis microestructural se utilizó el programa Tango y acorde al diagrama de la Figura 3.12 se analizaron diferentes tópicos que permiten una profunda caracterización del sistema en estudio. Un tópico muy importante en este trabajo son los sitios de red coincidentes (CSL), los cuales están definidos por sus ejes y ángulos de rotación y se resumen en la Tabla 2.1.

En cuanto al tamaño de grano se determinó mediante el análisis clásico de intercepciones de límites de grano. Para esto se utilizaron trazados horizontales y verticales con un número máximo de líneas de 100. Para la determinación del análisis de la forma, el software determina la posición de todos los límites de grano, y calcula varias características de cada grano, incluyendo el área, diámetro del círculo equivalente y con esto la relación de aspecto (de una elipse encajada), el número de vecinos y la deformación interna por la rotación de la red.

Para el análisis de textura se utilizaron los programas Mambo y Salsa y de acorde a lo planteado en el diagrama de la Figura 3.12 se analizaron diferentes tópicos tales como las figuras de polos, figuras inversas de polos, ejes de desorientación y la función distribución de orientaciones.

La figura inversa de polos (IPF) representa una parte de la proyección estereográfica y las direcciones cristalográficas del cristal alineadas con el sistema coordinado de la muestra.

El componente de orientación de la figura inversa de polos (IPF), utiliza un esquema básico de color rojo-verde-azul. Para las fases cúbicas, los colores rojo, verde y azul son asignados a los granos cuyos ejes $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ ó $\langle 111 \rangle$, respectivamente, son paralelos a la dirección de proyección de la IPF (normalmente, la dirección normal de la superficie). Orientaciones intermedias son coloreadas por una mezcla de rojo-verde-azul de los componentes primarios. En este trabajo las IPF se determinaron en la dirección paralela a la dirección transversal presentada en la Figura 3.9. Sin embargo, los mapas de orientación IPF tienen algunas limitaciones. La más notable es la coloración de píxeles sólo por el eje cristalográfico paralelo a la proyección, independiente de la rotación alrededor de ese eje. Por lo tanto, granos con ejes paralelos idénticos a una dirección de proyección IPF especificada tendrán el mismo color en el esquema basado en IPF, pero pueden tener orientaciones significativamente diferentes.

En cuanto a las figuras de polos, se pueden representar como una proyección estereográfica o mediante proyecciones de áreas iguales en el programa Mambo, el cual muestra la distribución de polos, o las normales a planos cristalinos específicos, utilizando los ejes de la muestra como ejes de referencia. En el caso de la presencia de una textura aleatoria, los polos se distribuyen uniformemente en la proyección, mientras si existe una textura como tal, los polos aparecerán alrededor de algunas orientaciones preferenciales dejando las demás áreas desocupadas. En esta investigación las figuras de polos se construyeron mediante proyecciones de áreas iguales en el hemisferio superior para cada muestra analizada.

Las funciones de distribución de orientación (ODF) proporcionan un método cuantitativo para evaluar las relaciones de la estructura y las propiedades de los materiales. La orientación de un cristal en un material policristalino se puede especificar por tres ángulos de Euler (ver Figura 2.12). Cada punto en el espacio de Euler representa una orientación del grano. Las funciones de distribución de orientación tridimensionales muestran la frecuencia relativa de los cristales que presentan una orientación descrita por los ángulos de Euler, medidos como una distribución aleatoria. La extensión de los cálculos y la exactitud de los ODF variarán dependiendo del material y su simetría cristalográfica.

Los criterios utilizados para cada tópico se resumen en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Rangos utilizados para el análisis microestructural y de texturas mediante el software Channel 5.

	TÓPICO	RANGO
Análisis de límites de grano	Límites de grano	Subgranos ($\theta \leq 15^\circ$); granos ($\theta > 15^\circ$)
	CSL	(Ver Tabla 2.1)
	Ejes de desorientación	Ángulos de desorientación: 5-180°
	Límites de grano nuevos	Tolerancia: 5°
Componente de textura	{111}<110>; {111}< $\bar{1}\bar{1}2$ >; {111}<11 $\bar{2}$ >; {1 $\bar{1}$ 1}<110>; { $\bar{1}$ 11}< $\bar{1}\bar{1}0$ >; {1 $\bar{1}2$ ><110>; {112}< $\bar{1}\bar{1}0$ >; {001}<110>; Fibra <111>; Fibra <100>; Fibra <110>	Desviación máxima: 15° Ancho de muestreo: 0.01
Análisis de granos	Tamaño de grano	Ancho de muestreo: 0.01 Ángulos de desorientación: 0-360°
	Relación de aspecto de los granos	
Mambo	Figuras de polos	Ancho de medida: 10°
	Figura inversa de polos	Agrupamiento de datos: 5°
	Ejes de desorientación	Ancho de medida: 10°
Salsa	ODF	Ancho de medida Gaussiano: 10° $L_{\max} = 22$ Agrupamiento de datos: 5° Cálculo de coeficientes (Método por serie de expansión)

3.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

3.4.1 Tracción. Las propiedades mecánicas a tracción fueron evaluadas en cada probeta procesada por ECAP a temperatura ambiente tanto en la dirección longitudinal como en la transversal. En este trabajo se utilizó una máquina de microtracción DEBEN (Figura 3.13) a una velocidad del cabezal de 3.3×10^{-3} mm/s.

Las dimensiones de las probetas: longitud calibrada 4 mm, ancho y espesor 1 mm fueron escaladas según los lineamientos de la norma ASTM E-8 y se maquinaron mediante la técnica de corte por hilo acorde al esquema de la Figura 3.14.

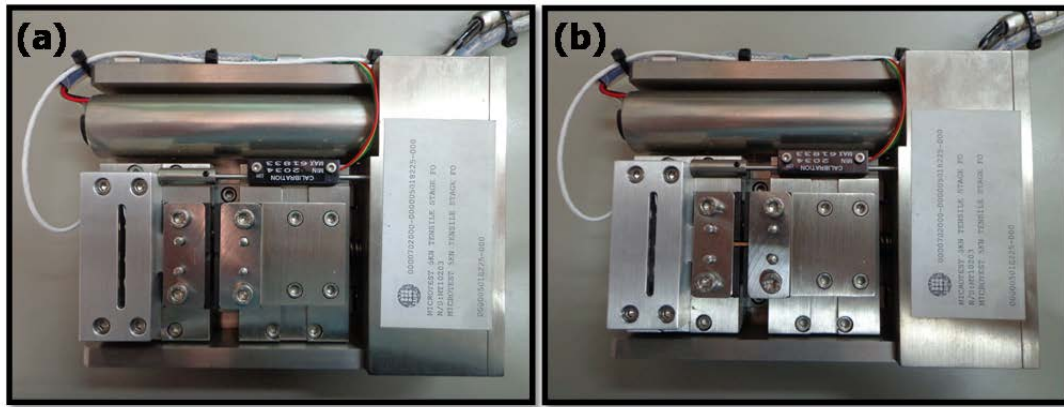


Figura 3.13. (a) Máquina de microtracción DEBEN y (b) montaje probetas de microtracción

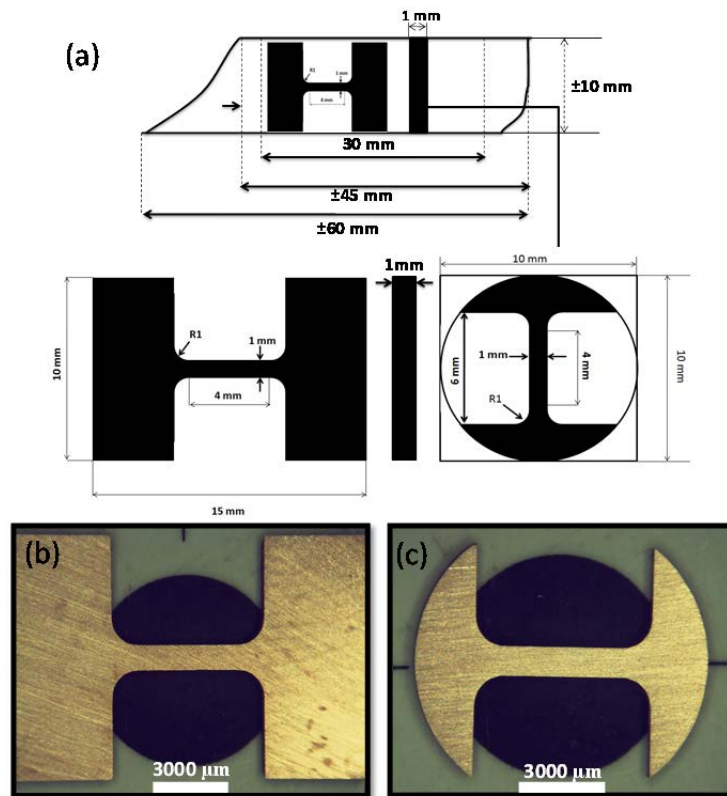


Figura 3.14. (a) Esquema con dimensiones de probetas de microtracción. Sección (b) longitudinal y (c) transversal

3.4.2 Dureza. Para la medición de la microdureza se utilizó un micro durómetro Vickers Akashi modelo MVK-HO como el que se muestra en la Figura 3.15 (a). Para la toma de durezas se aplicó una carga de 50 gr por 15 segundos de penetración. Para estas

mediciones se cortaron muestras de las probetas antes y después de ser sometidas al proceso ECAP. La toma se realizó en la dirección longitudinal y transversal de las probetas acorde al esquema de la Figura 3.15 (b) y controlando la distancia necesaria para evitar el efecto de la zona afectada por la indentación. En cuanto a la dirección longitudinal de la probeta las mediciones fueron realizadas en el plano medio de cada muestra y previo a la toma de durezas, las muestras fueron pulidas mecánicamente hasta pasta de diamante de $1\mu\text{m}$.

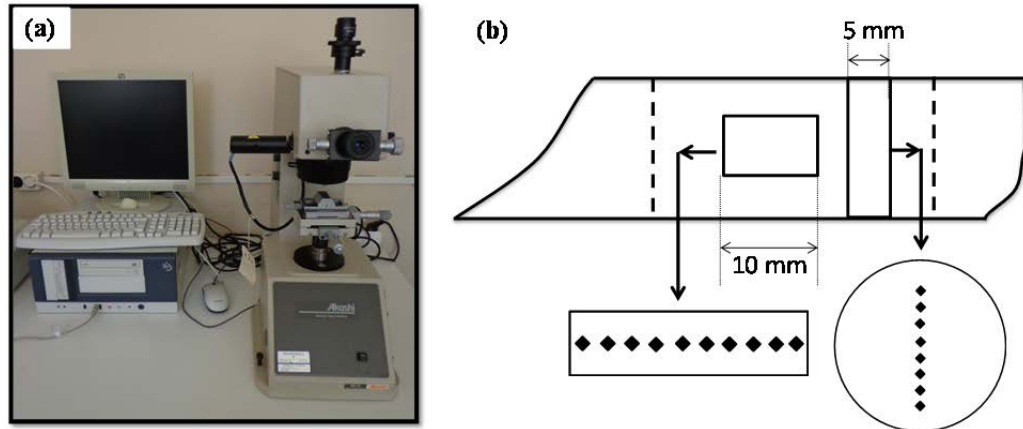


Figura 3.15. (a) Micro durómetro utilizado en este estudio y (b) probetas de corte longitudinal y transversal para la toma de microdurezas

3.4.3 Fatiga. Las dimensiones de las probetas de fatiga fueron obtenidas a partir de la norma ASTM E466 (ver Figura 3.16 (a)) y su maquinado se realizó en un torno de control numérico, utilizando bajas profundidades de corte en las últimas pasadas con el fin de disminuir al máximo la introducción de esfuerzos residuales. Posteriormente, fueron lijadas longitudinalmente con papel abrasivo 2500 de SiC con el fin de eliminar las entallas circunferenciales producidas durante el maquinado y luego pulidas circunferencialmente utilizando discos de felpa y pasta abrasiva roja (ver Figura 3.16 (b)).

Los ensayos de fatiga se realizaron en una máquina marca RUMUL 654 de carga axial con carga máxima de 10 kN y controlada por resonancia mecánica, a una alta frecuencia de operación de 150 Hz. Los ciclos de esfuerzos aplicados fueron del tipo fluctuante, es decir, una relación de esfuerzos entre mínimo y máximo de $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0,1$. Los porcentajes del esfuerzo máximo evaluado en este estudio para los materiales se resumen en la Tabla 3.9. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. El límite de resistencia a la fatiga fue de 10^7 ciclos (ver Figura 3.17).

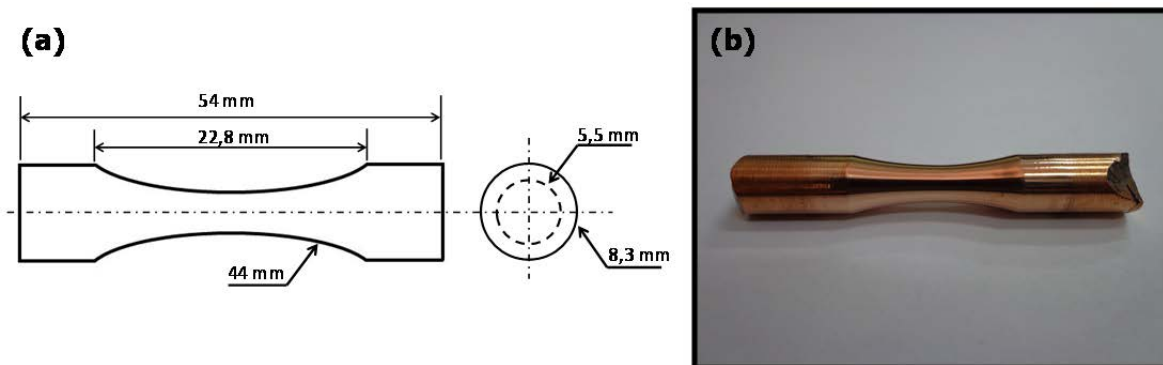


Figura 3.16. (a) Dimensiones de las probetas de acuerdo a la norma ASTM E466 y (b) probeta de cobre utilizadas para los ensayos de fatiga

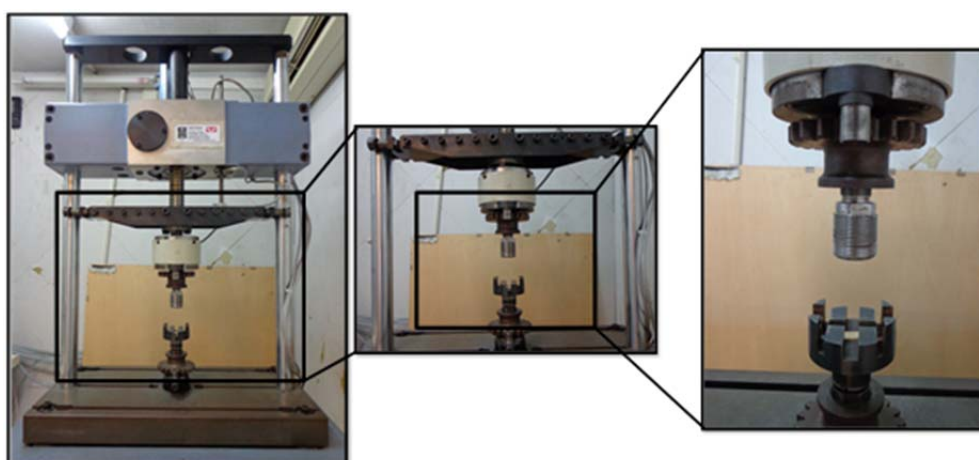


Figura 3.17. Máquina de Fatiga controlada por resonancia mecánica marca RUMUL 654

Tabla 3.9. Porcentaje del esfuerzo máximo evaluado en fatiga para cobre electrolítico y refinado al fuego.

Numero de Probeta	% del $\sigma_{\text{máx}}$ en tracción			
	Cobre ETP2		Cobre FRHC	
	0 PASES	8 PASES	0 PASES	8 PASES
1	100	99.7	99.5	102.5
2	97.5	88.9	94.5	91.4
3	95	78.2	89.6	80.3
4	90	67.4	84.6	69.3
5	85	56.6	79.6	58.2
6	80	45.8	74.6	47.1
7	75	-----	-----	-----
8	70	-----	-----	-----

3.5 PROPIEDADES FÍSICAS

3.5.1 Estabilidad Térmica. Con el fin de evaluar el grado de estabilidad térmica que presenta el material sometido a ECAP, se utilizó la técnica DSC (Differential Scanning Calorimetry). Se determinó la energía almacenada durante la deformación, la cual es liberada durante la recuperación microestructural al someter el material a altas temperaturas. Para este estudio se utilizó un calorímetro de barrido diferencial 2920 CE TA instruments (ver Figura 3.18) que determina la temperatura y el flujo de calor asociado con las transiciones del material como una función del tiempo y la temperatura. Además, el equipo provee datos cuantitativos y cualitativos sobre procesos endotérmicos (absorción de calor) y exotérmicos (evolución de calor) de materiales durante transiciones físicas que son causadas por cambios de fases, fusión, oxidación, y otros cambios relacionados con calor. Las especificaciones técnicas del equipo son resumidas en la Tabla 3.10.

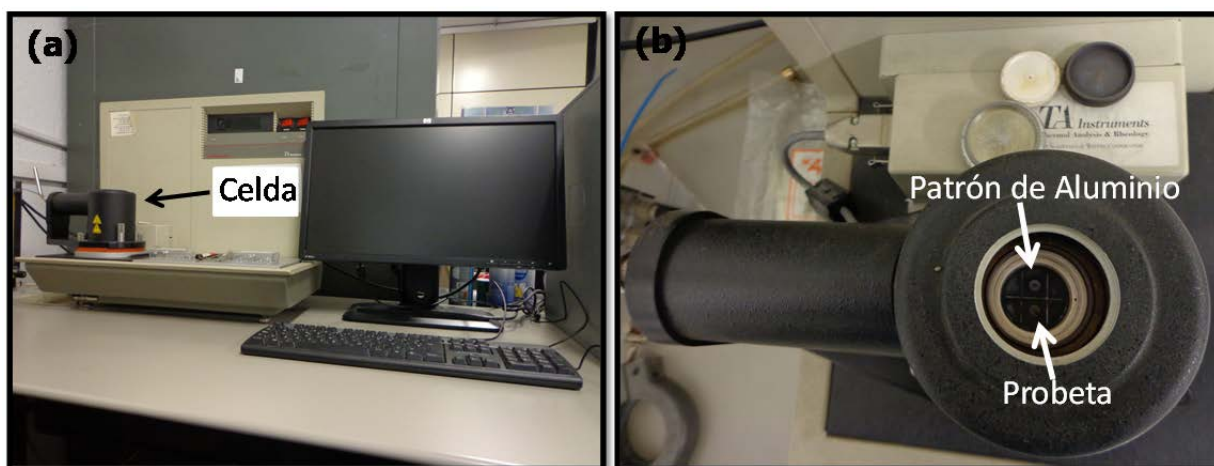


Figura 3.18. (a) Calorímetro de barrido diferencial 2920 CE usado en este estudio y (b) localización del patrón de aluminio y la probeta en estudio en la celda DSC estándar

Las muestras de cobre para el análisis térmico por DSC fueron cortadas mediante la técnica de corte por hilo de la zona central de la probeta ECAP. Posteriormente, las muestras fueron pulidas con lija P2500 con el fin de eliminar la posible oxidación del material durante el corte y hasta alcanzar el espesor y el peso indicado, acorde a las dimensiones de la cápsula de aluminio estándar, lo cual debería permitir el cierre hermético de las mismas.

Tabla 3.10. Especificaciones técnicas calorímetro 2920 CE.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS	RANGOS
Temperatura de trabajo	25-725 °C (en atmósfera inerte)
Tamaño de la muestra	0.5 a 100 mg (nominales)
Volumen de la muestra	10 mm ³ en cápsulas herméticas
Tipos de cápsulas	Aluminio (abiertas o herméticas)
Atmósfera	Atmosférica a 266 Pa; purga dinámica con gas precalentado (200ml/min máximo)
Gases para purga	Aire, argón, helio, oxígeno o nitrógeno.
Velocidad de flujo típica	25-50 ml/min
Volumen de la celda	2 cm ³
Reproducibilidad de la temperatura	±0.1 °C
Termopar diferencial	CHROMEL ® type E
Termopar de la muestra	CHROMEL –ALUMEL ® type K
Termopar del control	Platenel II
Sensibilidad calorimétrica	0.2 µW
Constante de sensibilidad calorimétrica	±2.5 % desde -100 a 500 °C
Precisión calorimétrica	1 % (basado en la muestra metálica
Ruido de línea base	0.1 µW

El proceso de prensado de las cápsulas patrón de aluminio y la muestra de prueba se observa en la Figura 3.19.

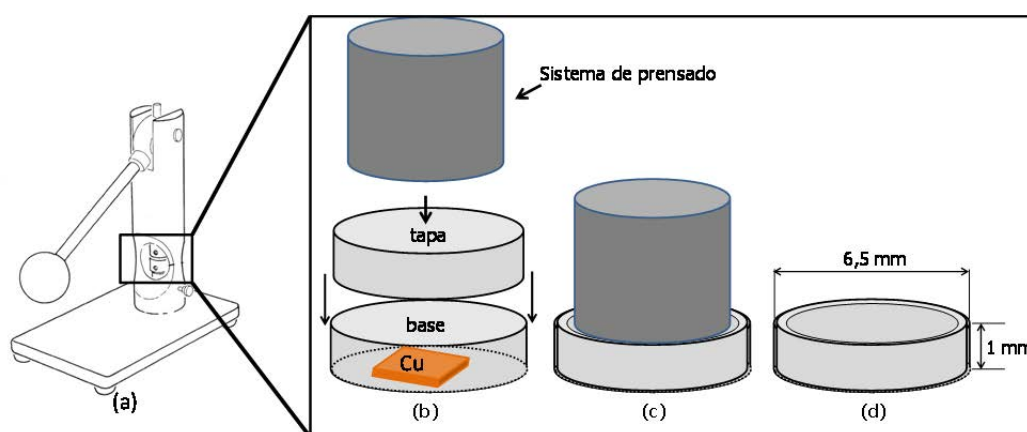


Figura 3.19. (a) Prensa para encapsulado de probetas DSC, (b y c) esquema del proceso de sellado de las cápsulas para DSC y (d) cápsula lista para ensayo

Las condiciones de operación se resumen en las Tablas 3.11 y 3.12.

Tabla 3.11. Condiciones de operación en DSC para cobre electrolítico (ETP1)

Probeta	Velocidad de calentamiento			Rango de temperatura (°C)
	10°C/min	20°C/min	40°C/min	
	Peso (mg)	Peso (mg)	Peso (mg)	
0P	44.3	61.8	50.5	25-400
1P	28.2	37.7	26.5	25-400
2P	21.9	26.6	42.3	25-400
3P	29.8	30.5	28.7	25-400
4P	27.7	18.2	25.5	25-400
5P	22.4	26.4	35.8	25-400
6P	20.7	43.7	45.8	25-400
7P	26.8	44.9	44.5	25-400
8P	25.3	41.8	38.7	25-400
16P	44.5	35.2	47.6	25-400

Tabla 3.12. Condiciones de operación en DSC para cobre refinado

Probeta	Velocidad de calentamiento			Rango de temperatura (°C)
	10°C/min	20°C/min	40°C/min	
	Peso (mg)	Peso (mg)	Peso (mg)	
0P	40.3	56.5	36.8	25-400
1P	39.1	40.4	45.1	25-400
2P	35.9	25.5	24.6	25-400
3P	26	26.9	35.2	25-400
4P	29.7	29.8	30.9	25-400
5P	21.9	52.8	32.1	25-400
6P	28.8	37.4	30.8	25-400
7P	22.7	34.7	41.1	25-400
8P	36.6	55.6	30.1	25-400
16P	29.8	56.1	53.1	25-400

3.5.2 Conductividad eléctrica. Con el fin de evaluar el efecto del grado de deformación plástica severa aplicada por ECAP, sobre la conductividad eléctrica del cobre, se utilizó el método de los 4 puntos, el cual permite eliminar la contribución de la resistencia de contacto en la medida de la conductividad. Estas pruebas se realizaron en los laboratorios del Departamento de Física Aplicada y Óptica de la Universidad de Barcelona. Para la aplicación de este método se tuvieron en cuenta ciertas condiciones que debe cumplir la muestra como son:

- Ser homogénea en conductividad eléctrica

- Sección transversal S constante
- La intensidad de corriente debe fluir a lo largo de la dimensión más larga de la muestra.
- La caída de potencial debe ser medida en una región donde la densidad de corriente J sea uniforme.

Bajo estas condiciones, la resistividad (ρ) se calcula como:

$$R = V/I \quad (3.1)$$

$$\rho = (R/d)S \quad (3.2)$$

donde R es la resistencia eléctrica ($\mu\Omega$), V es el voltaje aplicado (V), I es intensidad de corriente (A), d representa la distancia entre contactos (mm) y S sección transversal en mm^2 . Con el fin de mejorar la precisión de las medidas, se aplicó una variante del método de las 4 puntas, acorde al siguiente procedimiento.

- Medir tres valores de diferencia de potencial entre cuatro contactos equidistantemente separados 3.74 ± 0.01 mm entre ellos y situados en medio de la muestra, distanciados de los puntos de aplicación de corriente. Esto asegura la uniformidad de la densidad de corriente.
- Cada una de las medidas de caída de potencial fue tomada a tres valores distintos de intensidad de corriente DC. Esto asegura el comportamiento óhmico lineal.
- En cada medida (correspondiente a una intensidad y caída de potencial determinados) se invierte el sentido de la corriente (se elimina el posible “error de cero” del voltímetro). La medida aritmética de los valores de ambos sentidos de la corriente, se toma como el valor correcto de medida.

Una fuente de corriente se conecta en los extremos de las muestras usando electrodos de cobre para asegurar un buen contacto. El esquema del sistema utilizado en este estudio se muestra en la Figura 3.20. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (~ 28 °C). Las dimensiones de las probetas utilizadas en este trabajo se resumen en las Tablas 3.13 y 3.14.

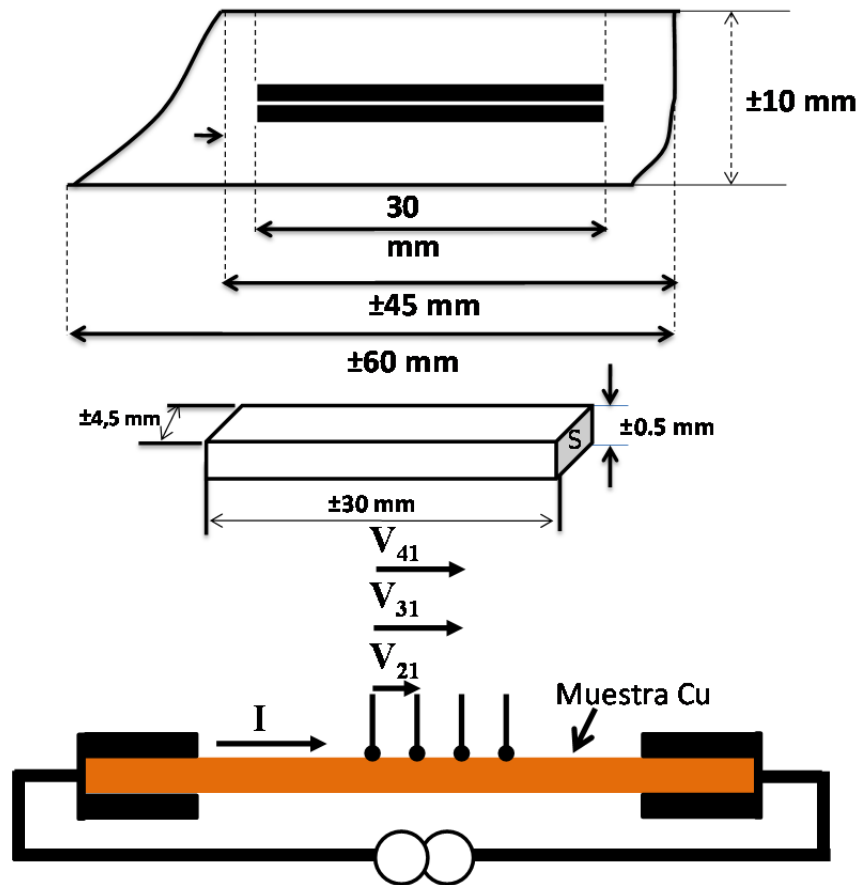


Figura 3.20. Esquema del método de los 4 puntos y las dimensiones de las probetas utilizadas en esta investigación

Tabla 3.13. Dimensiones probetas de cobre electrolítico (ETP1) para medición de conductividad eléctrica.

Número de pases	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
0	29.97 ± 0.02	4.45 ± 0.02	0.49 ± 0.01
1	30.15 ± 0.03	4.72 ± 0.02	0.49 ± 0.02
2	30.13 ± 0.02	4.42 ± 0.03	0.49 ± 0.01
3	30.18 ± 0.02	4.44 ± 0.03	0.5 ± 0.01
4	30.14 ± 0.02	4.45 ± 0.02	0.5 ± 0.01
5	30.14 ± 0.02	4.44 ± 0.02	0.5 ± 0.02
6	30.13 ± 0.02	4.49 ± 0.02	0.49 ± 0.01
7	30.10 ± 0.02	4.46 ± 0.02	0.49 ± 0.01
8	30.14 ± 0.02	4.46 ± 0.02	0.5 ± 0.01
16	30.14 ± 0.02	4.5 ± 0.01	0.5 ± 0.01

Tabla 3.14. Dimensiones probetas de cobre refinado para medición de conductividad eléctrica.

Número de pases	Longitud (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)
0	30.04 ± 0.02	4.45 ± 0.02	0.5 ± 0.02
1	30.17 ± 0.02	4.74 ± 0.02	0.5 ± 0.01
2	30.13 ± 0.02	4.43 ± 0.02	0.5 ± 0.01
3	30.18 ± 0.02	4.42 ± 0.02	0.49 ± 0.01
4	30.14 ± 0.02	4.47 ± 0.02	0.5 ± 0.01
5	30.14 ± 0.02	4.48 ± 0.02	0.49 ± 0.02
6	29.99 ± 0.02	4.44 ± 0.02	0.47 ± 0.02
7	30.13 ± 0.02	4.45 ± 0.02	0.5 ± 0.01
8	29.98 ± 0.02	4.44 ± 0.02	0.475 ± 0.02
16	30.11 ± 0.02	4.47 ± 0.01	0.49 ± 0.01

Los errores asociados a la medida de la conductividad se resumen en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Fuentes de error y sus errores relativos asociados

Magnitud	V	I	S	d
Error relativo asociado (%)	0.4	0.1	3	0.3

El error relativo máximo para la ecuación (3.2), se obtiene con el siguiente cálculo de propagación de errores:

$$\delta\rho/|\rho| = \delta V/|V| + \delta I/|I| + \delta S/|S| + \delta d/|d| = 0.004 + 0.001 + 0.03 + 0.003 = 0.038 \quad (3.3)$$

Es decir, el dispositivo experimental tiene un error relativo máximo del 3.8 % (teniendo en cuenta errores dimensionales proporcionados con las muestras). La mayor fuente de error proviene de las medidas geométricas de la sección rectangular de las muestras. En particular de la medida de la dimensión menor que es del orden de 0.5 mm, el error absoluto es de 0.01 mm, lo que supone un error relativo del 2 %.

4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y TEXTURA

En este capítulo se realiza un análisis microestructural de los materiales en estudio teniendo en cuenta las estadísticas facilitadas por las mediciones EBSD obtenidos por el software Oxford Instruments HKL Channel 5. A continuación se presentan las microestructuras de los materiales antes y después de someterlo al proceso ECAP. En cuanto al material inicial (estado de recocido) se puede observar en la Figura 4.1 que la microestructura está formada por granos de diferentes tamaños, algunos equiaxiales, entre los cuales se presentan granos alargados, los cuales están asociados a límites de grano especiales del tipo macla, producto del proceso de recocido al que fueron sometidos.

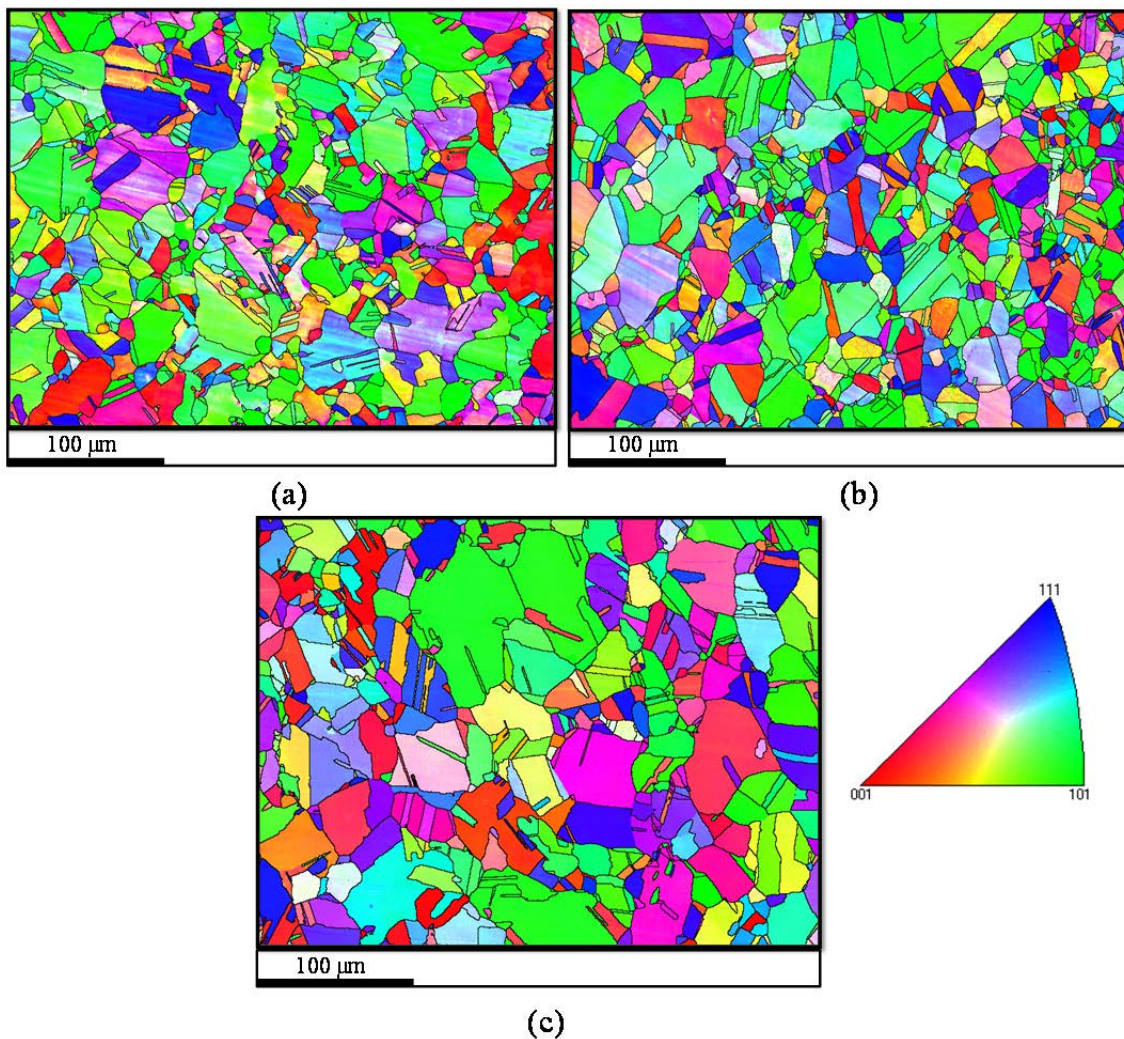


Figura 4.1. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) ETP2 después de recocido

Este tipo de límite en mayor o menor medida reduce el grado de homogeneidad de la estructura. Obteniéndose relaciones de aspecto de 2.46 y de 1.77 para el cobre ETP1, de 2.43 y 1.75 para el cobre FRHC y de 2.59 y 1.77 para el cobre ETP2 con y sin maclas, respectivamente. En cuanto al tamaño de grano, la Figura 4.1 muestra una ligera heterogeneidad en la microestructura, ya que para el cobre ETP1 se obtuvieron tamaños de grano promedio de 9.4 μm y 14 μm , para el cobre FRHC de 9.5 μm y 13 μm , mientras que para el cobre ETP2 de 13 μm y 25 μm , con y sin maclas, respectivamente. Sin embargo, si se analiza el tamaño de grano desde el punto de vista de sus diferencias relativas, el cobre ETP1 presenta un comportamiento más homogéneo en el tamaño de grano, que los cobres FRHC y ETP2 al cuantificarlo teniendo en cuenta o no, las maclas. Las diferencias relativas obtenidas fueron de 4 y 3.9 para el cobre ETP1, de 3.8 y 5.6 para el cobre FRHC y de 3.6 y 2.8 para el cobre ETP2 con o sin maclas, respectivamente. Acorde a estos resultados se concluye que el cobre FRHC presenta un menor estado de recristalización que los cobres ETP en estudio, lo cual se confirmará más adelante mediante el estudio de la textura cristalográfica.

Material deformado. Con el fin de evaluar la evolución de los granos durante el proceso ECAP y determinar el momento en el cual la microestructura ha sido regenerada de acuerdo a los patrones planteados por Valiev [4] para la ruta Bc, se utilizó la relación de aspecto, la cual representa la proporción entre el eje mayor y el eje menor de una elipse. A mayores relaciones de aspecto, más deformados estarán los granos en el material, en donde su eje mayor es paralelo a la dirección de cizallado. Después de un pase por ECAP, se puede observar en la Figura 4.2 que los granos iniciales se alargan y desarrollan en su interior una subestructura, obteniéndose relaciones de aspecto de 2.97 y de 2.70 para el cobre ETP1 y de 2.67 y 2.58 para el cobre FRHC con y sin maclas, respectivamente. En cuanto a la subestructura desarrollada, está compuesta principalmente de bandas de subgranos paralelas a la dirección de corte, a 45° visto desde el plano transversal de la probeta. Este comportamiento también fue observado por Huang et al. [169] en un cobre de 99,97% de pureza después de un pase por ECAP siguiendo la ruta Bc.

En cuanto a cómo se forma la subestructura, Xue et al. [139], planteó que durante el paso del material por la matriz ECAP, especialmente en matrices con $\Psi > 0^\circ$, la subestructura se forma por la generación aleatoria de dislocaciones a medida que el material pasa por la

zona compuesta de un abanico de planos cortantes. Después de que el material se deforma aún más, estas dislocaciones construyen un patrón de celdas isótropas y el proceso de refinamiento del grano evoluciona de manera diferente para cada grano, dependiendo de su orientación inicial. Antes de alcanzar el plano de corte principal, los granos han activado sus planos de deslizamiento, uniando y enderezando las paredes de las celdas produciendo un deslizamiento organizado a lo largo de sus planos de deslizamiento primarios. Esto conduce a la formación de subestructuras laminares alargadas en esos planos. La deformación por corte a lo largo del plano principal de cizallamiento puede activar el deslizamiento a lo largo de planos alineados estrechamente con el plano de corte principal y puede causar un cambio en la actividad del deslizamiento que conduce a un refinamiento de grano. Si la deformación por corte no causa ningún cambio en la actividad de deslizamiento se forma un grano unidireccional [139].

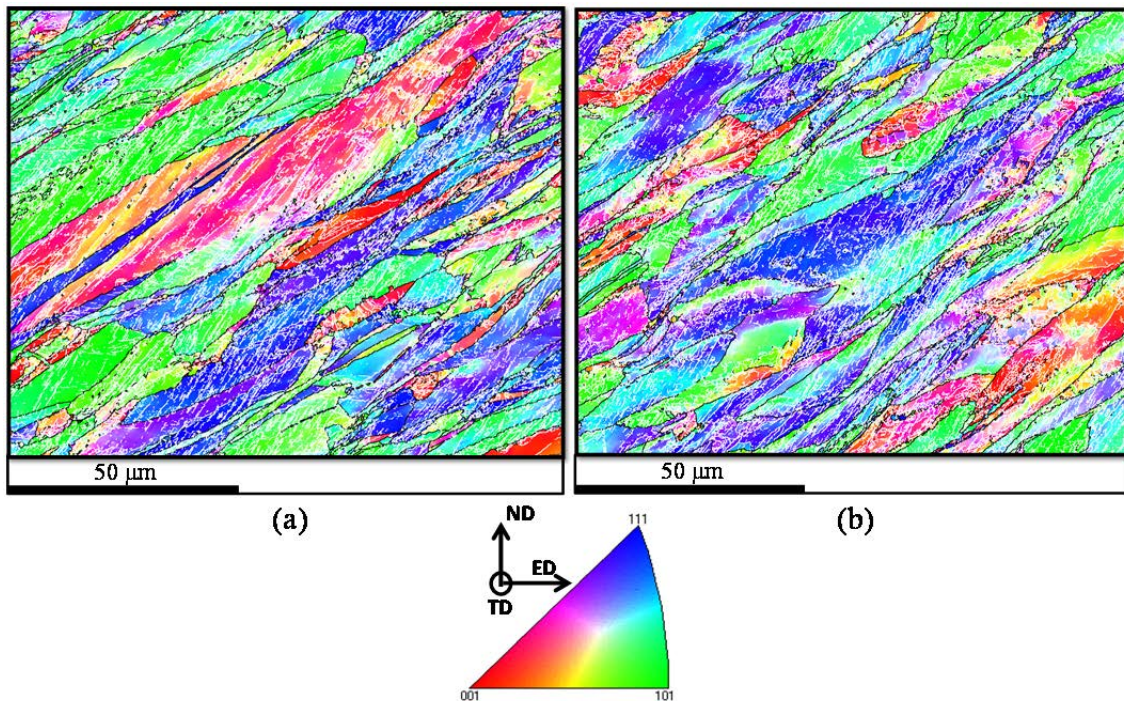


Figura 4.2. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de un pase por ECAP.

En cuanto al tamaño grano, se observa la presencia de dos familias de granos tanto para el cobre ETP1 como para el FRHC. El cobre ETP1 presenta un tamaño de grano ultrafino de $0.9 \mu\text{m}$ y tamaños de grano grandes (granos deformados) de $7 \mu\text{m}$. Mientras el cobre FRHC presenta tamaños de grano fino de $1 \mu\text{m}$ y tamaños de granos grandes de $6.4 \mu\text{m}$

con o sin maclas. La diferencia entre los dos cobres no es muy representativa, sin embargo, si se analiza el tamaño de grano desde el punto de vista de sus diferencias relativas, el cobre FRHC presenta un comportamiento más homogéneo que el cobre ETP1, con o sin maclas. Las diferencias relativas obtenidas fueron de 6.57 y 7 para el cobre ETP1, y de 5.23 y 5.3 para el cobre FRHC con o sin maclas, respectivamente. Acorde a estos resultados se concluye que el cobre FRHC presenta una menor proporción de maclas que el cobre ETP1, lo cual podría indicar la presencia de diferentes sistemas de deslizamiento durante la deformación en los dos materiales, asociables a su diferencia en composición química.

Después de dos pases por ECAP (Figura 4.3), la microestructura de los cobres ETP1 y FRHC presenta un comportamiento muy similar al material después de 1 pase. Sin embargo dentro de los granos alargados, se observa la presencia de algunos granos de menor tamaño y de forma más equiaxial, lo que indicaría el inicio de la fragmentación de los granos alargados, consecuencia de la desorientación progresiva de los subgranos.

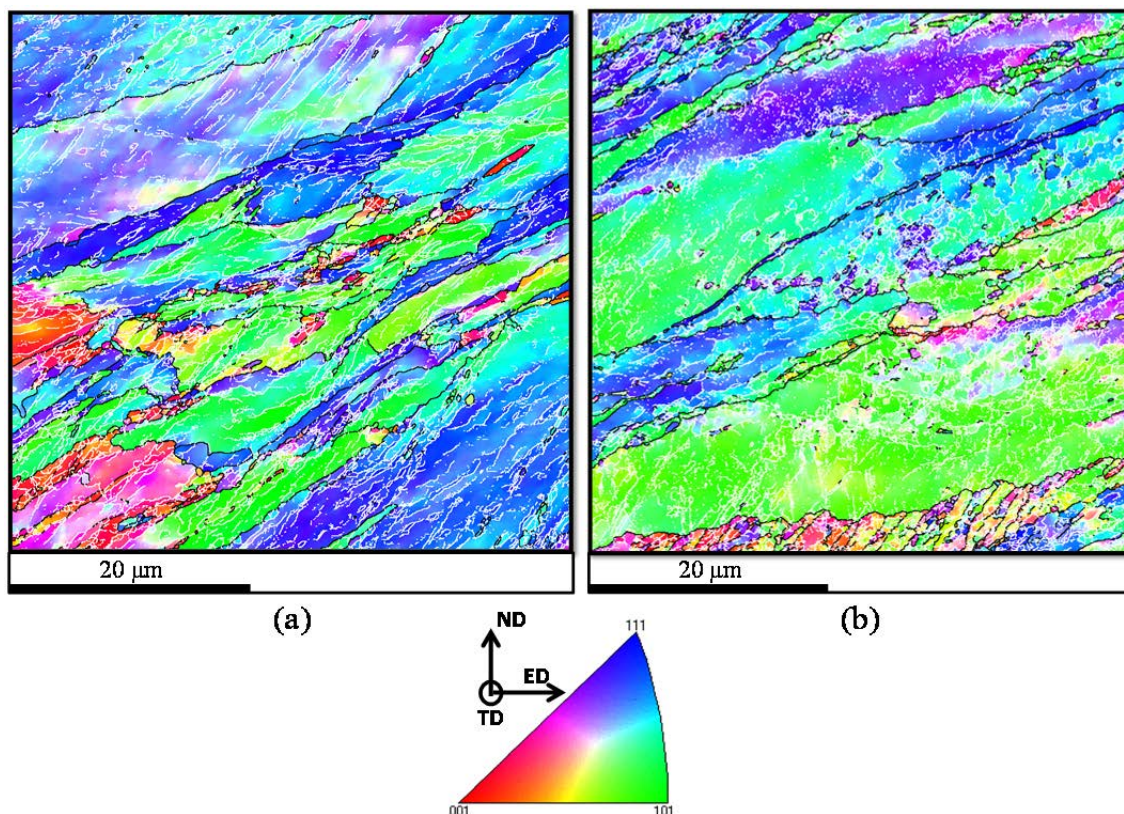


Figura 4.3. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dos pases por ECAP.

Se obtuvieron relaciones de aspecto de 2.71 y de 2.73 para el cobre ETP1 y de 2.43 y 2.3 para el cobre FRHC con y sin maclas, respectivamente. En cuanto al tamaño de grano, se observa una reducción del mismo, tanto para el cobre ETP1 como para el FRHC, pero especialmente en el cobre FRHC. El cobre ETP1 presenta un tamaño de grano ultrafino de 0.74 μm y tamaños de grano grandes (granos deformados) de 4.17 μm . Mientras el cobre FRHC presenta tamaños de grano ultrafino de 0.63 μm y tamaños de granos grandes 5.2 μm con o sin maclas. De acuerdo a lo observado en la Figura 4.3 y a los valores reportados de tamaño de grano y de relación de aspecto, se aprecia una ligera diferencia entre los dos cobres, notándose un mayor fraccionamiento de los granos alargados en el cobre ETP1, aunque no muy representativos. Sin embargo, desde el punto de vista de sus diferencias relativas, el cobre ETP1 presenta un comportamiento más homogéneo que el cobre FRHC. Las diferencias relativas obtenidas fueron de 4.66 y 4.5 para el cobre ETP1, y de 7 y 7.24 para el cobre FRHC con o sin maclas, respectivamente.

Para el caso del material sometido a 3 pases por ECAP (Figura 4.4), se puede observar que los granos grandes están más fragmentados y la cantidad de subestructura disminuye, obteniéndose relaciones de aspecto más bajas, del orden de 2.21 y de 2.23 para el cobre ETP1 y de 2.14 y 2.1 para el cobre FRHC con y sin maclas, respectivamente. En cuanto al tamaño grano, se observa una reducción en las dos familias presentes, tanto para el cobre ETP1 como para el FRHC, pero sigue siendo más evidente en el cobre FRHC. El cobre ETP1 presenta un tamaño de grano ultrafino de 0.68 μm y tamaños de grano grandes (granos deformados) de 3.5 μm . Mientras que el cobre FRHC presenta un comportamiento muy particular, ya que se obtuvieron los valores más bajos en cuanto al tamaño de grano ultrafino con valores promedio del orden de 0.35 μm y tamaños de granos grandes de 2.83 μm . Analizando este comportamiento mediante las diferencias relativas, se confirma lo planteado anteriormente para 2 pases, donde se nota un comportamiento más homogéneo del cobre ETP1 que para el cobre FRHC, en el cual se notó un mayor fraccionamiento de los granos alargados. Las diferencias relativas, para el cobre ETP1 fueron de 4.13 y 4.18, y de 6.81 y 7.5 para el cobre FRHC con o sin maclas, respectivamente. En cuanto a los tamaños de grano obtenidos en esta investigación son mayores que los obtenidos por Akhmadeev et al. [170] al procesar por ECAP dos cobres de purzas 99.997% y 99.98% hasta una deformación equivalente de ~ 3 .

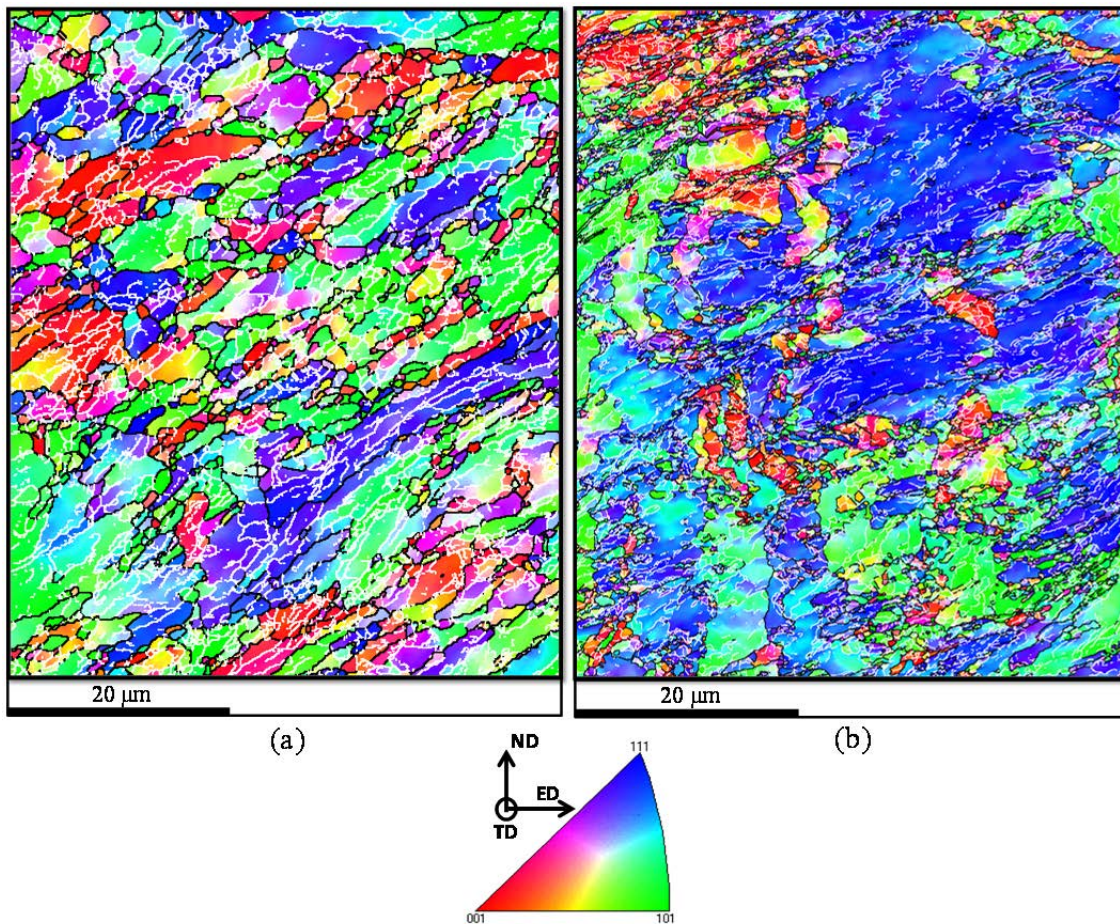


Figura 4.4. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de tres pases por ECAP.

En cuanto al material sometido a 4 pases por ECAP (Figura 4.5), se observa en ambos cobres la presencia tanto de granos equiaxiales como alargados, con relaciones de aspecto de 2.2 y 2.14 para el cobre ETP1 y de 2.26 y 2.24 para el cobre FRHC con o sin maclas, respectivamente. Este resultado no era el esperado debido a que después de 4 pases por ECAP y de acuerdo a lo planteado por Valiev et al. [4], la microestructura se regenera, lo que se representaría en bajas relaciones de aspecto. Además, se observa para el cobre ETP1 la presencia de algunos granos recristalizados con maclas que nuclean en el límite de grano y se extienden en el interior de los granos (ver Figura 4.5a). Se cree que las maclas nuclean heterogéneamente en los límites de grano y crecen a partir ellos, debido a la emisión sucesiva de dislocaciones parciales desde los límites de grano sobre planos de deslizamiento adyacentes [25].

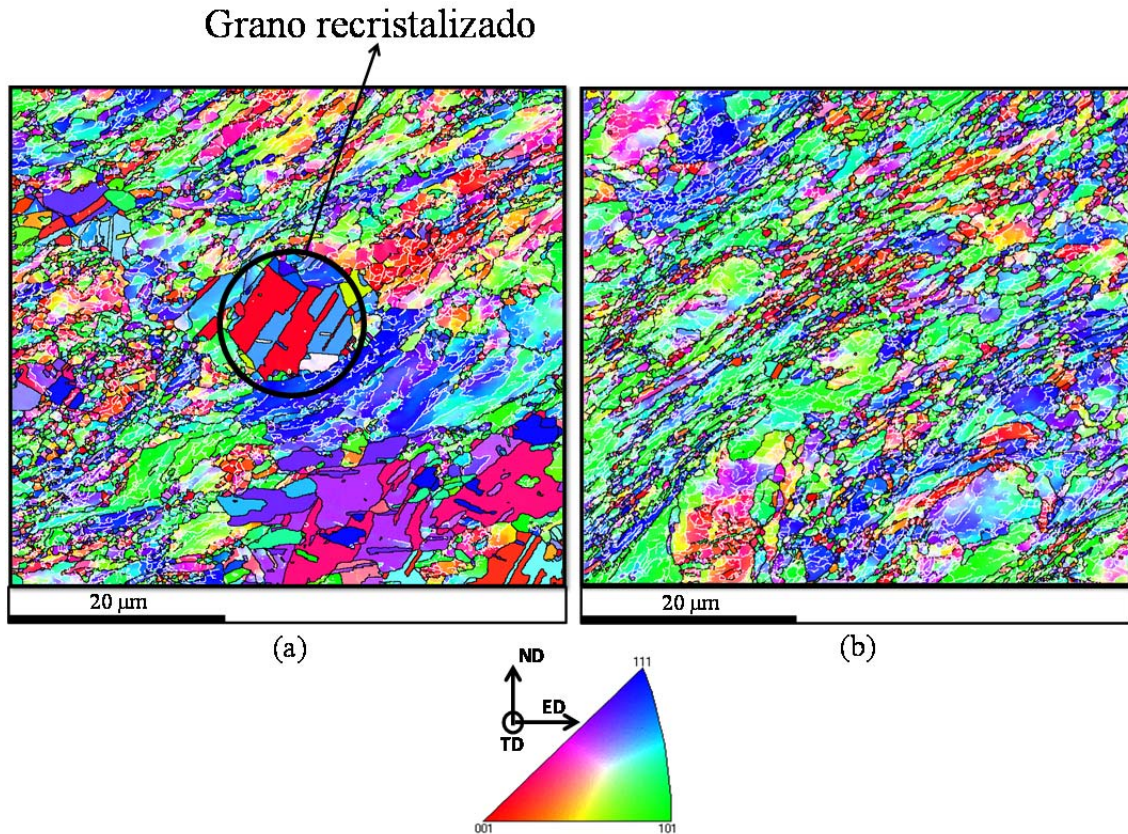


Figura 4.5. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cuatro pases por ECAP.

En cuanto al tamaño grano, se observa un comportamiento heterogéneo para los dos materiales y con una reducción del grano ultrafino para el cobre ETP1, mientras que el tamaño de grano grande se mantiene casi constante, en comparación con el observado después de 3 pases, el cual fue asociado a la presencia de granos deformados. Mientras que para 4 pases los granos grandes fueron asociados a una mezcla entre granos deformados y recristalizados, lo cual es confirmado por la reducción no muy significativa de la relación de aspecto. El tamaño de grano ultrafino observado para este material fue de $0.54 \mu\text{m}$ y $0.58 \mu\text{m}$ y el tamaño de grano grande fue de $2.71 \mu\text{m}$ y $3.62 \mu\text{m}$ con o sin maclas, respectivamente. En cuanto al cobre FRHC, se notó un ligero incremento en el tamaño de grano ultrafino en comparación al obtenido después de 3 pases, lo cual se podría asociar a un proceso de crecimiento de nuevos granos nucleados durante el tercer pase. El tamaño de grano ultrafino observado para este material fue de $0.52 \mu\text{m}$ y $0.55 \mu\text{m}$ y el tamaño de grano grande (granos deformados) fue de $3 \mu\text{m}$ y $3.19 \mu\text{m}$ con o sin maclas,

respectivamente. Analizando este comportamiento mediante las diferencias relativas se confirma que para el cobre ETP1 se presenta un crecimiento irregular de granos debido a la presencia de algún proceso de recristalización, el cual depende en gran medida de la presencia de límites de grano con carácter de macla, ya que modifican significativamente los valores de las diferencias relativas pasando de 4 a 5.2 con o sin maclas, respectivamente. En cuanto al cobre FRHC el comportamiento es prácticamente constante tomando un valor de diferencias relativas de 4.8.

Después de 5 pases (Figura 4.6), se puede observar en los dos materiales un comportamiento similar al observado después de 1 pase, granos alargados e inclinados paralelos a la dirección de corte por ECAP (45°). Sin embargo, se aprecia una reducción significativa de los granos, aunque para el cobre ETP1 se nota además, un crecimiento de los granos recristalizados observados después de 4 pases. Las relaciones de aspecto han disminuido en los dos materiales, en especial para el cobre ETP1, donde se obtuvieron valores de 1.99 y 1.91 con o sin maclas, respectivamente. Mientras para el cobre FRHC se obtuvieron valores un poco más elevados del orden de 2.19 independiente de las maclas. En cuanto al tamaño de grano, se observa un mayor refinamiento para el cobre FRHC que para el cobre ETP1. Obteniéndose valores para el cobre ETP1 de 0.74 μm y 0.58 μm , con o sin maclas, respectivamente. Mientras que para el cobre FRHC se obtuvieron valores de 0.51 μm independiente de las maclas. En cuanto al tamaño grande, el cobre ETP1 presentó un ligero incremento en los granos recristalizados en comparación a los observados después de 4 pases, con tamaños de 3.39 μm y 3.8 μm , con o sin maclas, respectivamente. En cambio el cobre FRHC presentó un ligero decrecimiento del tamaño de grano grande o deformado producto del continuo refinamiento de grano durante el proceso ECAP. Se obtuvieron tamaños de grano del orden de 2.2 μm . Analizando este comportamiento mediante las diferencias relativas se confirma que el cobre FRHC presenta un comportamiento más homogéneo que el cobre ETP1. Los valores obtenidos para el cobre ETP1 fueron de 3.6 y 5.49 con y sin maclas, respectivamente y de 3.3 para el cobre FRHC independiente de la maclas. Este comportamiento es similar al reportado por Etter et al. [131], lo cuales encontraron en la microestructura la presencia de granos recristalizados distribuidos en la matriz ultrafina para un cobre de pureza comercial para aplicaciones eléctricas.

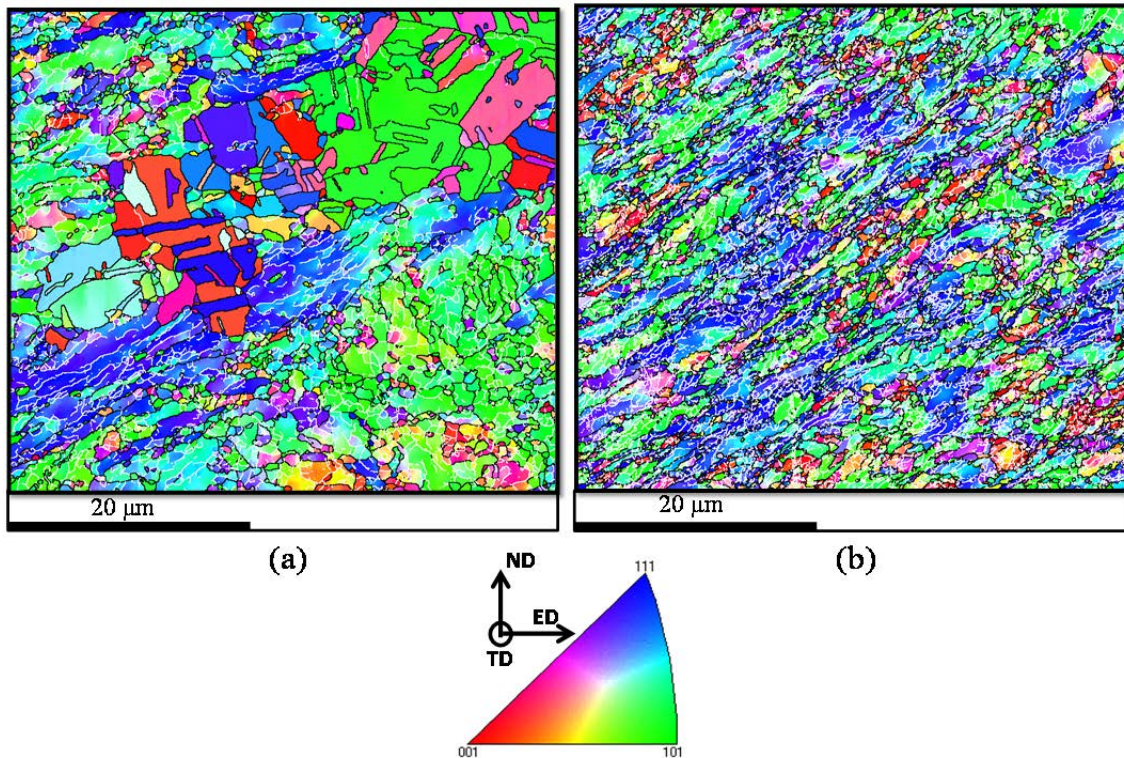


Figura 4.6. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cinco pases por ECAP.

En cuanto al material después de 6 pases por ECAP (Figura 4.7), se pueden observar granos recristalizados muy pequeños en los dos materiales, sin embargo, aún se nota la presencia de granos alargados e inclinados similares a los observados después de 2 pases, en especial para el cobre ETP1. Las relaciones de aspecto para el cobre ETP1 se incrementaron nuevamente a valores de 2.22, mientras que para el cobre FRHC cayeron a valores similares a los encontrados para el cobre ETP1 después de 5 pases a valores de 1.96. En cuanto al tamaño de grano, se observa un comportamiento similar al del quinto pase, en donde el cobre FRHC presenta menores valores en el tamaño de grano ultrafino en comparación al del cobre ETP1. Los valores obtenidos para el cobre ETP1 son de $0.59 \mu\text{m}$ y de $0.5 \mu\text{m}$ para el cobre FRHC. Mientras que el tamaño de grano grande presenta un comportamiento muy similar en los dos materiales, con valores de $2.77 \mu\text{m}$ y de $3 \mu\text{m}$, con o sin maclas, respectivamente. Este comportamiento permite que las diferencias relativas para el cobre FRHC sean superiores a las observadas para el cobre ETP1, obteniéndose valores promedio de 3.86 para el cobre ETP1 y de 4.75 para el cobre FRHC.

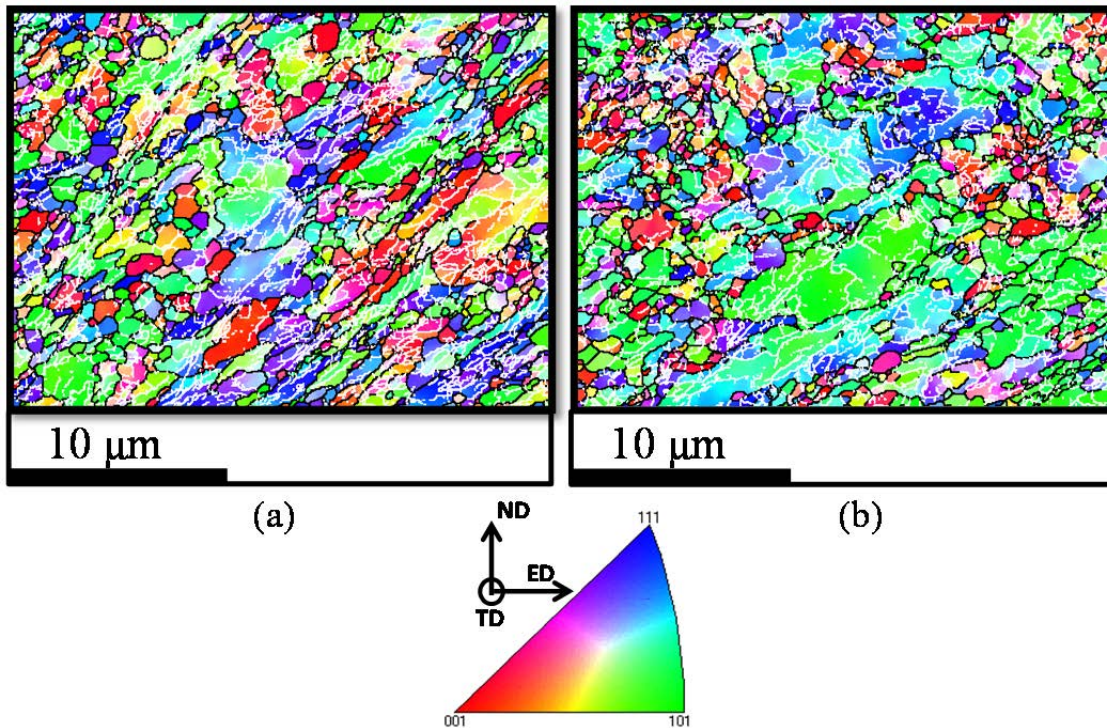


Figura 4.7. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de seis pases por ECAP.

En cuanto a la microestructura después de 7 pases por ECAP (Figura 4.8), se observa una heterogeneidad para los dos materiales, siendo más notorio para el cobre ETP1, en donde se nota nuevamente la presencia de granos recristalizados, mientras que para el cobre FRHC se observa la presencia de granos grandes subestructurados. Los dos materiales muestran tendencia a la formación de granos equiaxiales, lo cual se refleja en bajas relaciones de aspecto del orden de 1.99 y 2.1 para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente. En cuanto al tamaño promedio de grano, el cobre ETP1 presenta granos grandes de $2.43 \mu\text{m}$ y $3 \mu\text{m}$, con o sin maclas, respectivamente. Mientras que el tamaño de grano ultrafino fue de $0.55 \mu\text{m}$. En cuanto al cobre FRHC, los granos grandes fluctúan entre $1.7\text{-}2.2 \mu\text{m}$, mientras que los granos ultrafinos presentan valores más bajos en comparación al cobre ETP1 del orden de $0.4 \mu\text{m}$ y $0.49 \mu\text{m}$, con o sin maclas. En cuanto a las diferencias relativas entre los dos materiales, confirman que el cobre FRHC presenta una microestructura más homogénea, con valores del orden de 3.4, mientras el cobre ETP1, muestra una marcada diferencia entre los granos cuando se cuantifican o no las maclas, con valores de 3.6 y 4.3, respectivamente.

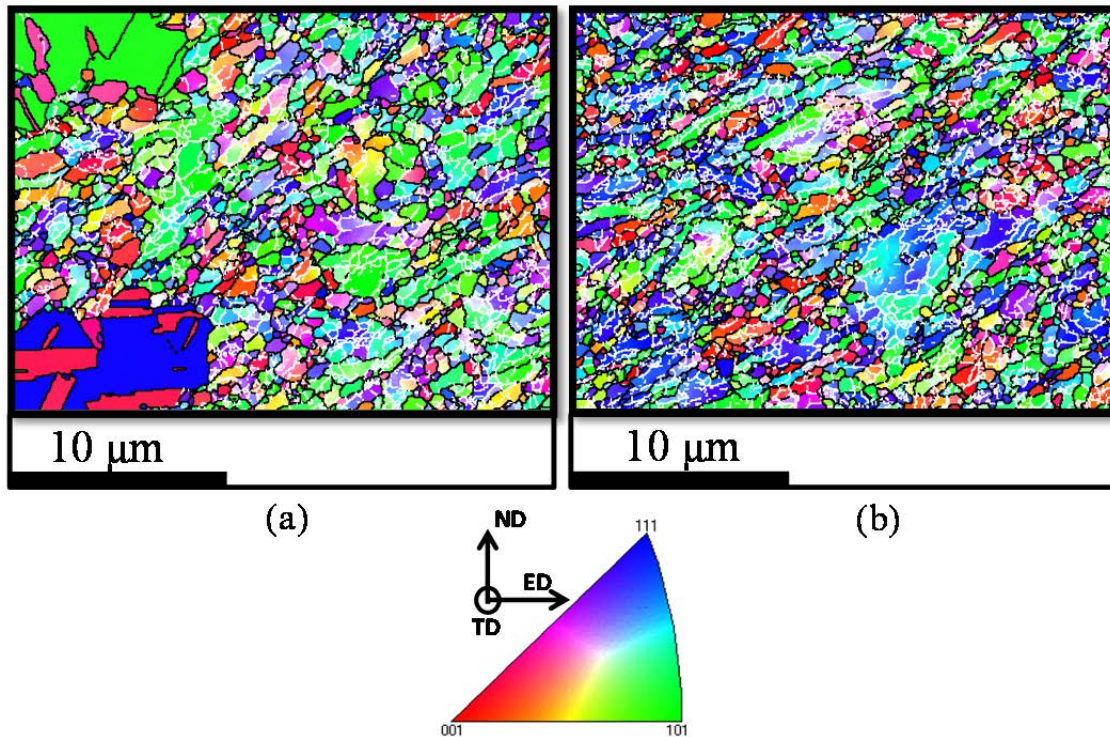


Figura 4.8. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de siete pases por ECAP.

Después de 8 pases por ECAP (Figura 4.9), tanto para el cobre ETP1 como para el cobre ETP2 se observa una microestructura heterogénea con presencia de granos grandes maclados y con un tamaño promedio de $1.67 \mu\text{m}$ y $2.21 \mu\text{m}$ para el ETP1 y de $2.31 \mu\text{m}$ y $4 \mu\text{m}$ para el ETP2, con o sin maclas, respectivamente. En cuanto a los granos ultrafinos, los valores están muy cercanos entre los dos materiales, sin embargo, el cobre ETP1 muestra una mayor diferencia entre los valores al ser consideradas o no las maclas. Los valores fueron del orden de $0.41 \mu\text{m}$ y $0.52 \mu\text{m}$, respectivamente. Esto indica la presencia de una mayor cantidad de granos recristalizados en periodo de crecimiento que para el cobre ETP2 en donde los valores fueron prácticamente constantes y de valor $0.46 \mu\text{m}$.

El cobre FRHC muestra un comportamiento equivalente al cobre ETP1 en cuanto al tamaño de grano ultrafino. Sin embargo, se nota una ligera diferencia en cuanto al tamaño de grano grande (granos subestructurados), en donde los valores son menores y del orden de $1.53 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$, con o sin maclas, respectivamente. Este comportamiento es similar al identificado por Etter et al. [131] en un cobre de pureza comercial y por Huang et al. [171]

en un cobre de alta conductividad libre de oxígeno (OFHC), en donde sus microestructuras después de 8 pases presentaron granos grandes libres de dislocaciones y en gran medida maclados.

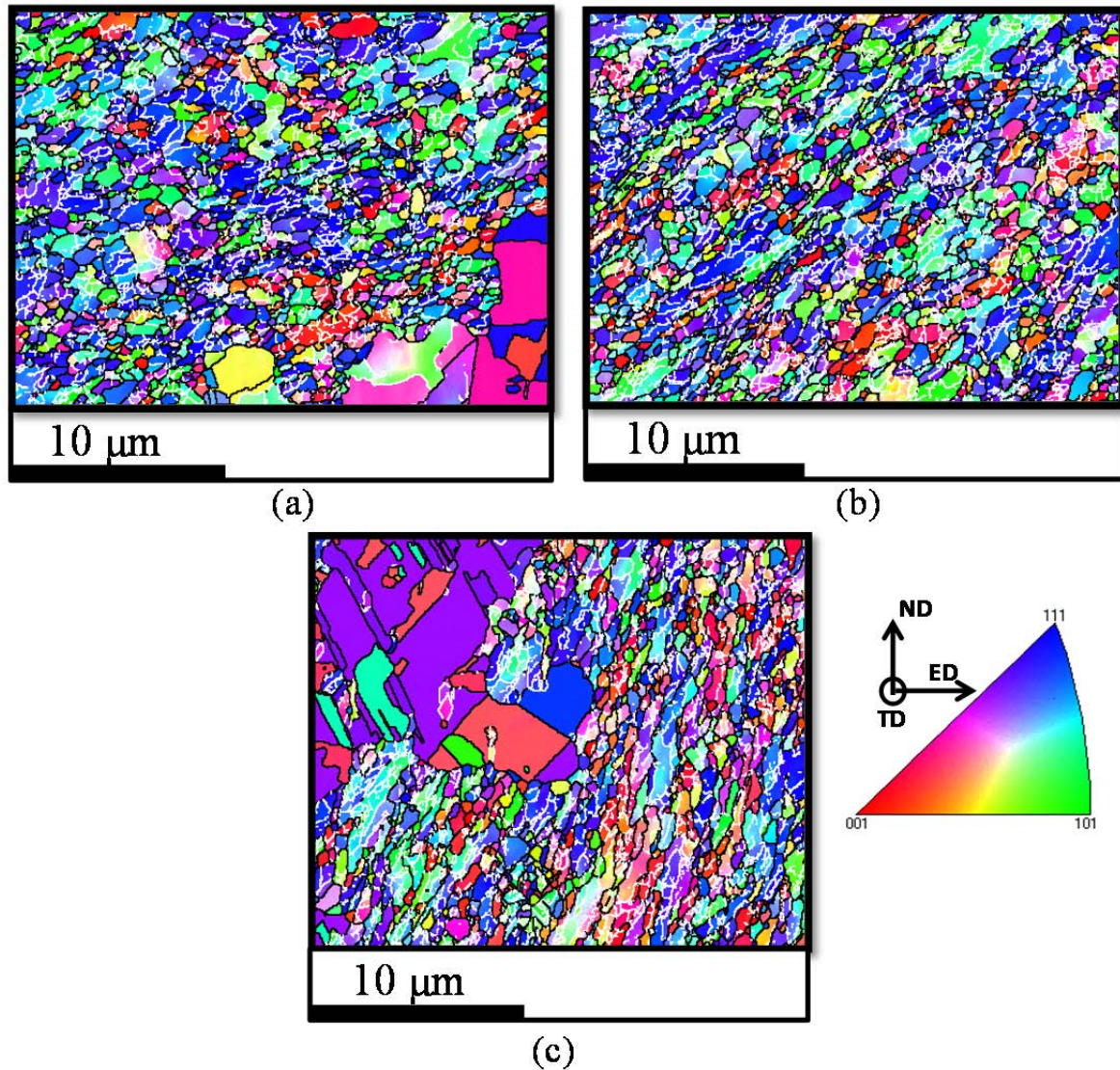


Figura 4.9. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 después de ocho pases por ECAP.

Wang et al. [172] asociaron la presencia de granos grandes a la aparición del proceso de recristalización dinámica discontinua, incluso en temperatura ambiente, ya que debido a la gran cantidad de dislocaciones generadas durante el proceso y junto al valor medio en la energía de falla de apilamiento del cobre, provee la fuerza motriz para la migración de los

límites de grano. La presencia de esta distribución bimodal con granos ultrafinos y granos grandes libres de dislocaciones, puede mejorar tanto la resistencia mecánica como la ductilidad de los materiales [172], ya que la matriz con granos ultrafinos mejoran la resistencia y los granos grandes ayudan a aumentar los valores de ductilidad. En cuanto al comportamiento bimodal de la microestructura se puede analizar desde el punto de vista de sus diferencias relativas, en donde el cobre ETP2, seguido por el ETP1 muestran un mayor grado de heterogeneidad en comparación con el cobre FRHC. Los valores obtenidos son dependientes de si se tienen en cuenta o no las maclas. Para el caso con maclas, los valores fueron del orden de 3.1, 2.7 y 4.1 para el cobre ETP1, cobre FRHC y cobre ETP2, respectivamente. Mientras que para el caso sin maclas, las diferencias son mayores, con valores del orden de 3.2, 7.5 y 3.1 para el cobre ETP1, cobre FRHC y cobre ETP2, respectivamente. En cuanto a la morfología de los granos, se observó que el cobre ETP1 presenta una estructura más regenerada que los otros dos materiales, con valores en su relación de aspecto del orden de 1.93, seguido del cobre FRHC con valores de ~ 2.1 y el cobre ETP2 con valores de 2.21.

En cuanto al material después de 16 pases por ECAP (Figura 4.10), se puede observar una clara diferencia entre las microestructuras de los dos cobres. El cobre ETP1 presenta una estructura bimodal con granos grandes, mientras que el cobre FRHC tiene una microestructura más homogénea y equiaxial. La relación de aspecto para el cobre ETP1 se incrementó en comparación a la observada después de 8 pases, a valores de 2.35, lo que indicaría la deformación de los granos recrystalizados y el crecimiento de nuevos grano. Para el cobre FRHC, se observa algo similar pero no tan marcado en el incremento, debido a la presencia de una estructura más homogénea, los valores fueron del orden de 2.18 y 2.15, con y sin maclas, respectivamente. En cuanto al tamaño de grano, se observaron valores casi estables, desde el punto de vista del tamaño de grano ultrafino para los dos materiales, con valores del orden de $0.54 \mu\text{m}$ para el cobre ETP1 y de $0.34 \mu\text{m}$ para el cobre FRHC.

En cuanto a los granos grandes, la tendencia observada durante los pases anteriores se mantiene, con un incremento para el cobre ETP1, debido a la presencia de granos recrystalizados y un decrecimiento para el cobre FRHC, debido a la fragmentación de granos deformados para la formación de nuevos granos de menor tamaño. Los valores

obtenidos fueron del orden de 2.27 μm y 3.5 μm para el cobre ETP1 y de 1.26 μm y 1.78 μm para el cobre FRHC, con o sin maclas, respectivamente. En cuanto a las diferencias relativas, no hay grandes diferencias si se tienen en cuenta las maclas, con valores de 3.2 y de 2.8 para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente. Sin embargo, cuando las maclas son excluidas del análisis las diferencias se incrementan ostensiblemente pasando a valores de 5 para el cobre ETP1 y 4 para el cobre FRHC.

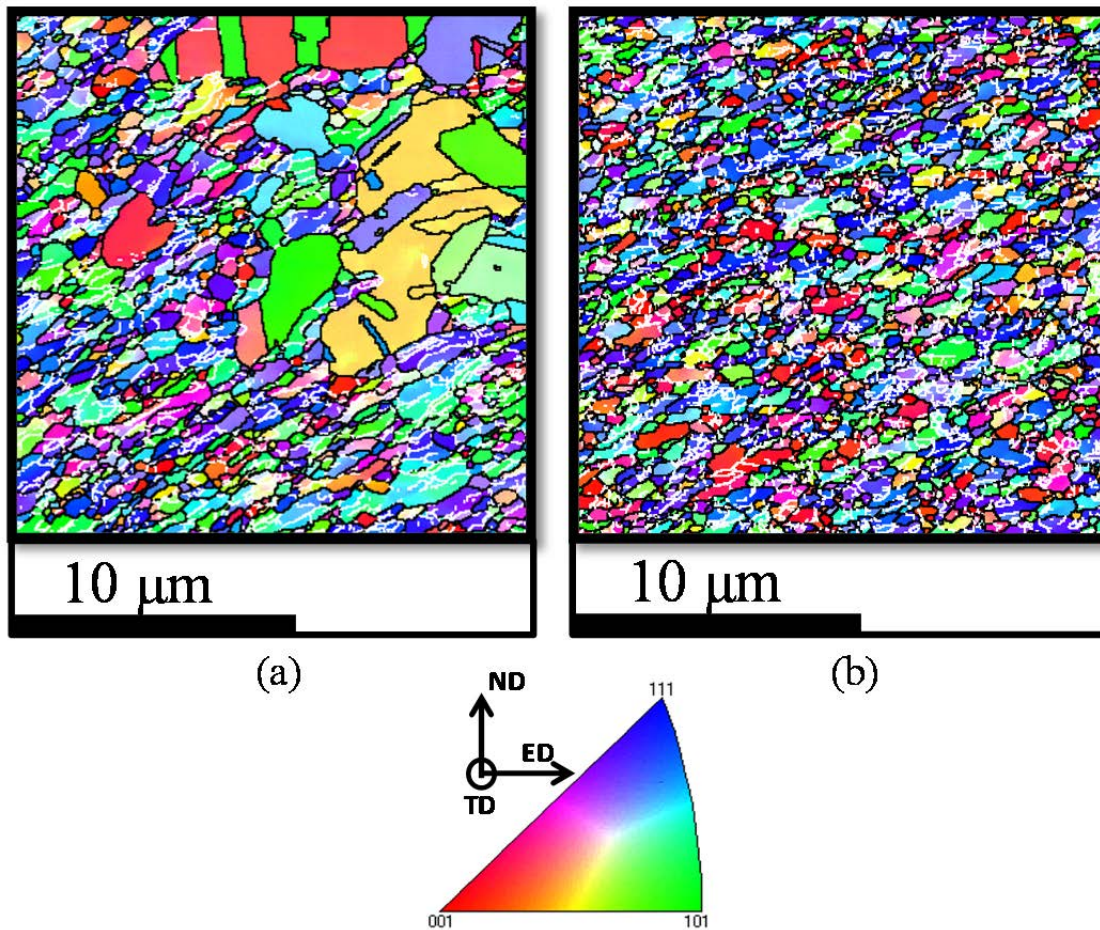


Figura 4.10. Mapas EBSD con límites de subgranos ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, líneas blancas) y de grano ($\geq 15^\circ$, líneas negras). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dieciséis pases por ECAP.

4.1 TAMAÑO DE GRANO

Debido a los altos valores obtenidos en las desviaciones estándar durante la medición del tamaño de grano de muestras sometidas al proceso ECAP, se realizó un análisis más profundo desde el punto de vista estadístico, con el fin de separar el tamaño de grano

ultrafino propio de un material procesado por ECAP y el tamaño de grano grande, producto de procesos de recristalización observados durante el proceso. Para caracterizar adecuadamente la microestructura bimodal observada, se ajustó el tamaño de grano a una distribución log-normal. Con esto se pretende aprovechar las características estadísticas de las distribuciones normales para estudiar las colas derechas de las mismas y cuantificar el valor máximo de la familia de granos ultrafinos y de granos recristalizados presentes en los materiales antes y después de 16 pases por ECAP.

De acuerdo al método planteado por Cabrera [173], las colas de distribución del tamaño de grano que se tomaron como candidatas a ser consideradas como granos grandes fueron las que tenían valores superiores al valor medio más dos desviaciones estándar de la distribución de logaritmos de los tamaños de grano. Un ejemplo del procedimiento utilizado para separar las dos familias de granos para el cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP, se muestra en la Figura 4.11. Se debe tener en cuenta que en este estudio el tamaño de grano “anormal o grande” se puede asignar a tres casos particulares:

- Material inicial, en donde las diferencias en el tamaño de grano serán asociadas a la presencia de procesos parciales de recristalización.
- Material deformado desde el primer hasta el tercer pase, en donde el grano grande se asumirá como granos deformados y no recristalizados.
- Material deformado del cuarto al decimosexto pase, en donde la presencia de granos grandes se asocian a la presencia de procesos de recristalización después de ECAP.

El criterio plateado anteriormente permite separar los granos en dos familias y cada una de ellas se caracterizará por su media aritmética. El tamaño de grano ultrafino ($TG_{\text{ultrafino}}$) se asumirá como el diámetro de grano promedio de todos los granos sin tener en cuenta los granos localizados dentro de la cola derecha de la distribución normal (granos deformados o recristalizados) y el tamaño de grano grande (TG_{grande}), (granos deformados o recristalizados), se asumirá como el diámetro promedio de los granos localizados dentro de la cola derecha de la distribución normal.

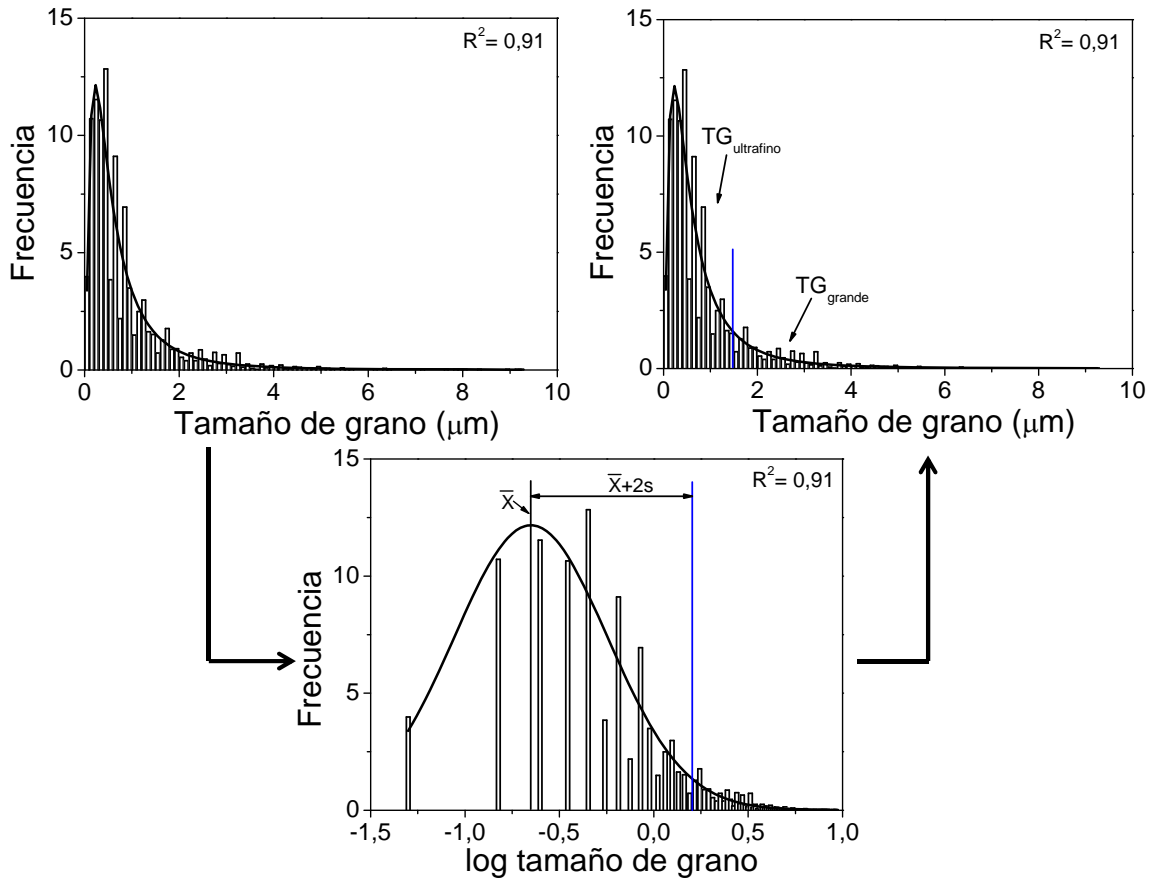


Figura 4.11 Representación esquemática del criterio seguido para separar y estudiar las colas de las distribuciones de tamaño de grano para el cobre ETP1, después de 4 pases por ECAP.

Con el fin de hacer una análisis más profundo de las diferencias absolutas de estas dos familias, y debido a que las diferencias absolutas dependen de la propia magnitud, se procedió a realizar una evaluación de las diferencias relativas (DR) de las mismas, las cuales se definen como $DR = (TG_{grande} - TG_{ultrafino}) / (TG_{ultrafino})$. Con este análisis se pudo determinar la evolución del tamaño de grano en función a la deformación impuesta por ECAP. El comportamiento del tamaño de grano durante 16 pases por ECAP para el cobre ETP1 y FRHC y durante 8 pases para el cobre ETP2, se resume en la Figura 4.12.

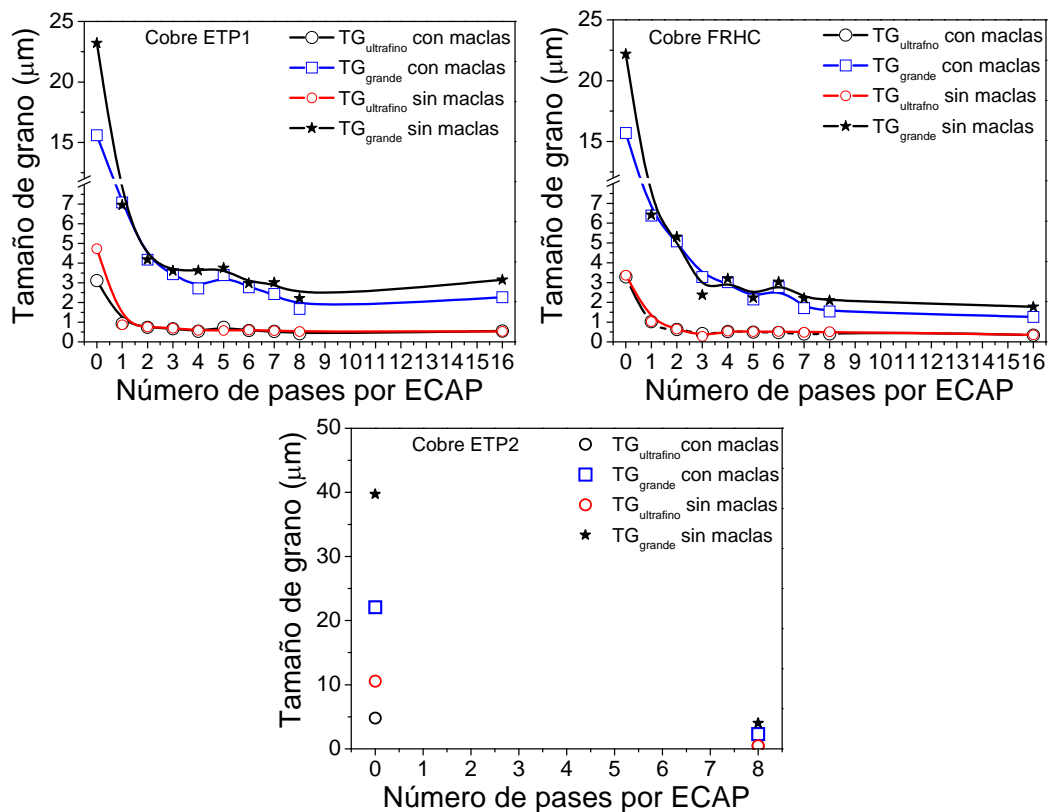


Figura 4.12. Evolución del tamaño de grano con el número de pases por ECAP

Se observa para los materiales en estudio, que el tamaño de grano fino se reduce progresivamente con el incremento de la deformación por ECAP, hasta llegar a valores prácticamente estables del orden de $\sim 0.45\mu\text{m}$, después del cuarto pases. Además, se observa que los granos considerados grandes, disminuyen a medida que se incrementa el grado de deformación en las muestras. Con el fin de clarificar el comportamiento observado entre los granos con tamaño de grano ultrafino y los granos grandes, se analizaron sus diferencias relativas las cuales se resumen en la Figura 4.13. Para el material en estado de recocido, se puede observar que existen diferencias significativas entre los tres materiales, notándose un comportamiento más homogéneo para el cobre ETP1 y ETP2, con valores DR cercanos a 4. Mientras que para el cobre FRHC, se presume la presencia de granos grandes maclados, debido a los cambios observados entre los valores reportados cuando se tienen en cuenta o no las maclas.

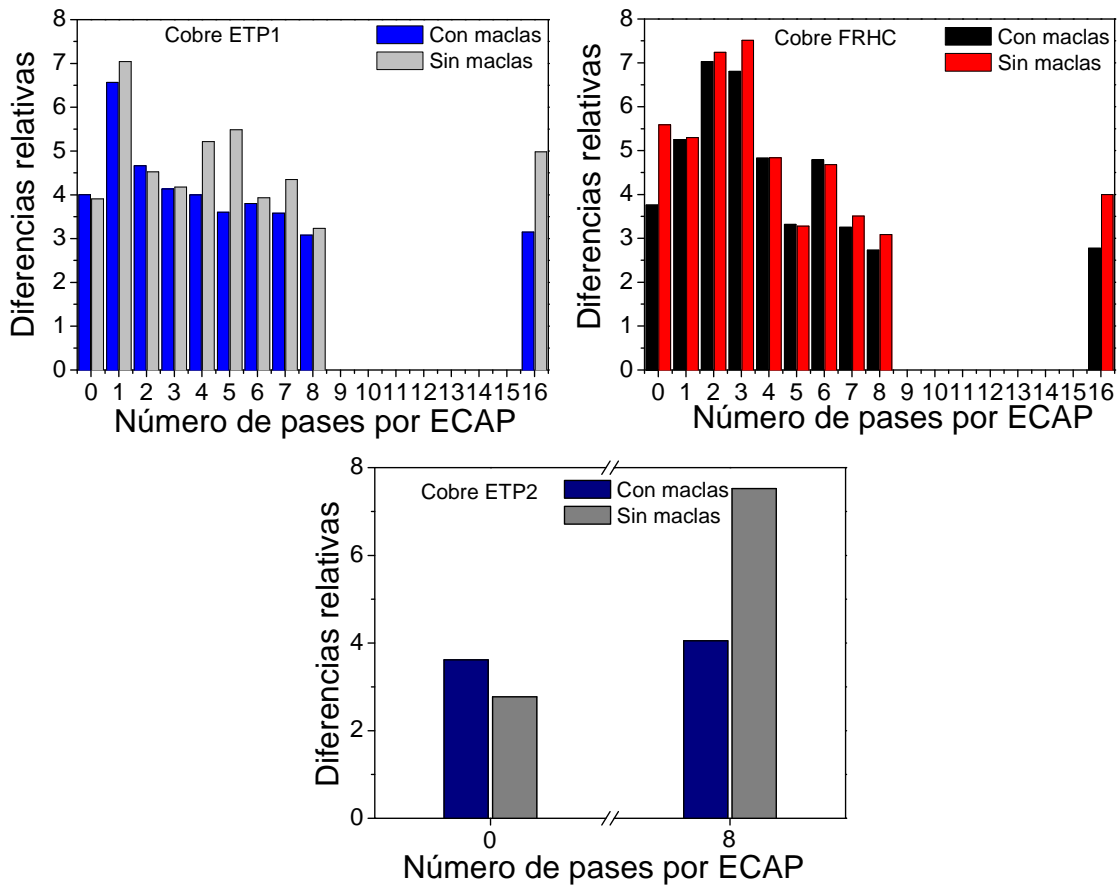


Figura 4.13. Diferencias relativas en el tamaño de grano de muestras procesadas por ECAP

En cuanto al material deformado, los resultados para los dos materiales (cobres ETP1 y FRHC) se pueden dividir en 2 zonas, la primera comprendida entre el primer y tercer pase, en donde el incremento en las diferencias relativas fue asociado a la presencia de granos alargados y subestructurados debido a alta deformación introducida durante el proceso ECAP. Estas diferencias son más notorias para el cobre FRHC, especialmente entre el segundo y tercer pase. La segunda zona está comprendida entre el cuarto y el dieciseisavo pase, ya que se nota tanto para el cobre ETP1 como ETP2, valores más elevados en las diferencias relativas en comparación a los obtenidos para el cobre FRHC, siendo más evidente cuando los límites de macla no son tenidos en cuenta en el análisis, lo cual indica la presencia de granos recristalizados en el cobre ETP1 y ETP2 como se observó en las Figuras 4.5-4.10, mientras que para el cobre FRHC, los elevados valores en las diferencias relativas fueron atribuidos a la presencia de granos deformados y subestructurados en el proceso de refinamiento. Vale la pena resaltar, que el cobre FRHC después de 8 pases presentó la microestructura más homogénea en comparación con los cobres ETP en

estudio, con valores en las diferencias relativas inferiores a 4, con maclas incluidas. Se debe tener en cuenta que diferencias relativas superiores a 3.5 en los materiales indican que el crecimiento anormal de granos está tomando lugar, por cualquiera de los tres casos planteados anteriormente.

Otro parámetro importante en el análisis de los granos en un material es su relación de aspecto, ya que permite mediante la forma del grano analizar el grado de deformación del material. Sin embargo, en materiales como el cobre en estado de recocido, este parámetro puede generar confusiones, debido a la presencia de límites de macla, los cuales incrementan su valor, incluso a valores muy cercanos a los de un material deformado.

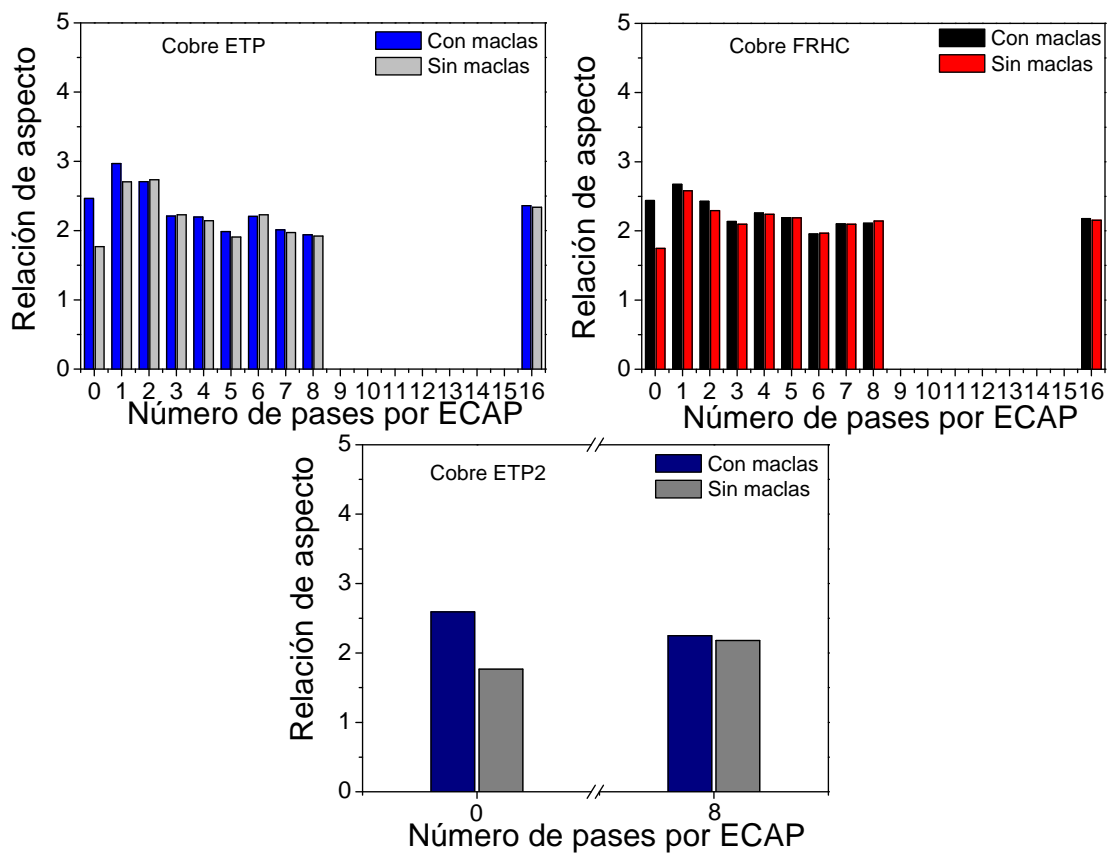


Figura 4.14. Relación de aspecto de los granos obtenidos en las muestras procesadas por ECAP

Este comportamiento puede observarse en la Figura 4.14, en donde los tres materiales en estado de recocido presentan valores superiores a 2 cuando se tienen en cuenta las maclas. Sin embargo, este efecto prácticamente se elimina con el incremento de la deformación por ECAP. Se nota además, que entre el primer y segundo pase los valores de relación de

aspecto son los más altos, lo cual es coherente con las distorsiones planteadas por Valiev [4] y que muestran en la Figura 2.21.

4.2 ANÁLISIS DE LOS TIPOS DE LÍMITES DE GRANO Y SUS EJES DE ROTACIÓN

Con el fin de correlacionar el estudio microestructural con la orientación cristalográfica de los granos y los tipos de límites de grano, se realizará un análisis de los mismos en función de sus ángulos y ejes de rotación, con el fin de determinar el tipo de límite presente en cada material y de acuerdo a las direcciones resumidas en la Figura 4.15a. Además, con el fin de facilitar su descripción se procedió a agruparlos en 4 zonas de acuerdo a lo presentado en la Figura 4.15b

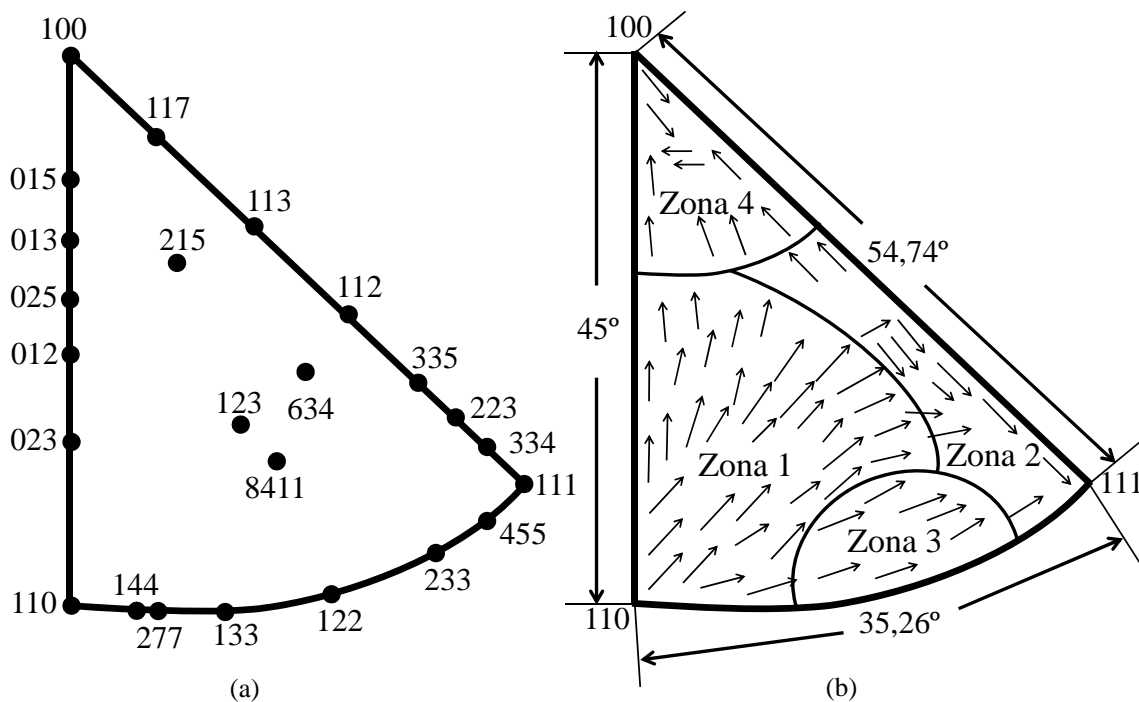


Figura 4.15. Triángulo IPF patrón (a) ubicaciones de las direcciones analizadas en este estudio. Las flechas representan el camino en el cambio de orientación observado en este trabajo, la longitud de las flechas fue elegida arbitrariamente y no representa la magnitud de la rotación.

Las zonas son las siguientes:

- Zona 1. Considerada de deformación, la cual está delimitada por las direcciones $\langle 025 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 133 \rangle$ sobre los ejes del triángulo de la figura inversa de polos

(IPF), y en la parte interna cuenta con direcciones de deformación tales como $\langle 123 \rangle$, $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 8411 \rangle$.

- Zona 2. Está delimitada por las direcciones $\langle 233 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 113 \rangle$ sobre los ejes del triángulo IPF. Esta zona cuenta con direcciones con preferencia a tener carácter de macla.
- Zona 3. Considerada de transición, la cual está delimitada por las direcciones $\langle 133 \rangle$ - $\langle 233 \rangle$.
- Zona 4. Considerada como de recristalización, la cual está delimitada por las direcciones $\langle 113 \rangle$ - $\langle 100 \rangle$ - $\langle 025 \rangle$.

Es importante resaltar que durante la deformación, un material FCC tiende a deslizar por su dirección preferente de deslizamiento $\langle 110 \rangle$. Sin embargo, a medida que se incrementa la deformación, se pueden presentar sistemas adicionales y particulares para cada grano.

A continuación se presenta un análisis más detallado del comportamiento de las funciones de distribución de desorientaciones y los ejes de rotación de los límites de grano de los materiales antes y después del proceso ECAP. La Figura 4.16 muestra la correlación existente desde el punto de vista microestructural, entre parámetros tales como, eje de rotación ($\langle hkl \rangle$) y ángulo de desorientación (θ) los cuales determinan el tipo de grano presente en el material. El ángulo de desorientación se puede observar claramente en la función de distribución de desorientaciones. Sin embargo, en este tipo de distribuciones no se puede predecir el eje de desorientación para cada grano. En este orden de ideas, la Figura 4.16 muestra la prevalencia en los tres materiales de granos con ejes orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$, con desorientaciones entre 45 - 60° . Este tipo de límites de grano pueden estar asociados en gran medida a límites especiales del tipo $\Sigma 3$ ($\langle 111 \rangle 60^\circ$). Además, se observa para el cobre ETP1 y FRHC, la presencia de gran cantidad de granos en las cercanías a la dirección $\langle 111 \rangle$ ($\sim 7^\circ$) (zona 2), lo que podría indicar la presencia de granos en etapa de transición hacia límites con carácter de macla. Estos granos tienen su eje orientado hacia la dirección $\langle 455 \rangle$, la cual se encuentra a una distancia de la dirección $\langle 111 \rangle$ en el triángulo IPF de $\sim 5.8^\circ$. Las proporciones para este tipo de granos se resumen en las Figuras 4.26 -4.28. Se observa además, una mayor proporción de límites de grano con desorientaciones $>45^\circ$, orientados hacia dirección localizadas entre la zona comprendida entre las direcciones $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ para los tres materiales, pero especialmente para el cobre ETP1 y FRHC. En cuanto a las direcciones intermedias presentadas en la Figura 4.15, se observa una mayor proporción de límites orientados en

las direcciones $\langle 634 \rangle$ y $\langle 123 \rangle$ para los cobres FRHC y ETP2 (zona 1), que en el cobre ETP1, en el cual su predilección después de las direcciones $\langle 111 \rangle$ y $\langle 554 \rangle$ sería la dirección $\langle 233 \rangle$ (zona 2).

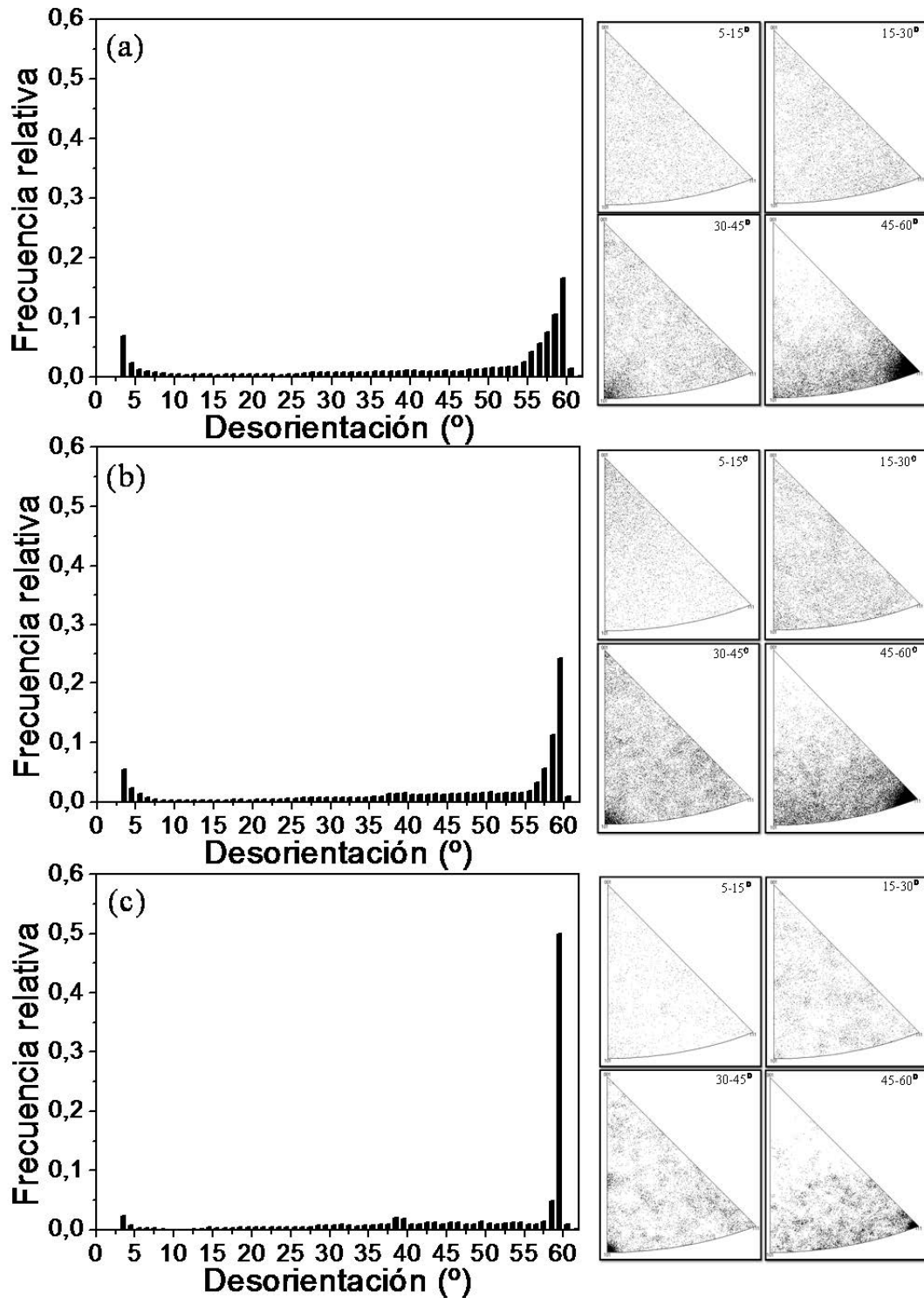


Figura 4.16. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 en estado de recocido.

En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para los tres materiales de granos con ejes orientados hacia la dirección $\langle 110 \rangle$, lo cual podría estar asociado a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 9$ ($\langle 110 \rangle 38.94^\circ$) y $\Sigma 27a$ ($\langle 110 \rangle 31.58^\circ$), entre otras. Además, en este rango de desorientación se observa para el cobre FRHC, una mayor concentración de granos con ejes orientados hacia la dirección $\langle 100 \rangle$ en comparación al cobre ETP1 y ETP2, lo cual podría estar asociado a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 5$ ($\langle 100 \rangle 36.87^\circ$).

En cuanto al cobre ETP2, también se observa una prevalencia de límites de grano orientados hacia la dirección $\langle 012 \rangle$, la cual se encuentra localizada a una distancia de la dirección $\langle 100 \rangle$ en el triángulo IPF de $\sim 26.5^\circ$. En cuanto a las desorientaciones entre 5-30°, se observa un comportamiento prácticamente estable para los tres materiales. Sin embargo, para el cobre FRHC, se nota alguna predilección hacia límites orientados en la dirección $\langle 100 \rangle$ a desorientaciones entre 5-15°. En conclusión, lo anteriormente planteado se puede resumir en la presencia de diferentes componentes de textura, los cuales se analizarán más adelante y en detalle mediante el análisis de las figuras de polos y la función distribución de orientaciones.

Material deformado

Después de 1 pase y como se muestra en la Figura 4.17 se observa en los dos materiales una marcada y aleatoria presencia de límites de subgrano con desorientaciones entre 5-15°, lo cual es coherente con lo observado en la Figura 4.2. Sin embargo, el cobre ETP1 presenta una ligera preferencia de límites de subgrano con ejes orientados hacia las direcciones $\langle 111 \rangle$, $\langle 634 \rangle$, $\langle 123 \rangle$ y $\langle 233 \rangle$, entre otras (zonas 1 y 2). Mientras que el cobre FRHC muestra una preferencia hacia la dirección $\langle 110 \rangle$ (zona 1).

En cuanto a las desorientaciones entre 15-30°, se observa un comportamiento prácticamente estable para los dos materiales, aunque para el cobre ETP1 y de acuerdo al triángulo IPF de la Figura 4.15, se nota una predilección hacia límites orientados en las direcciones $\langle 110 \rangle$, $\langle 123 \rangle$, $\langle 634 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (zonas 1 y 2). Esta ruta de deformación también se cumple para el cobre FRHC pero con menor intensidad. En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones comprendidas entre las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$

(parte baja de las zonas 1-3), lo cual podría estar asociado a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 7$ ($\langle 111 \rangle 38.21^\circ$), $\Sigma 9$ ($\langle 110 \rangle 38.94^\circ$), $\Sigma 13b$ ($\langle 111 \rangle 27.8^\circ$), y $\Sigma 19a$ ($\langle 110 \rangle 26.53^\circ$). Para el cobre FRHC, se observa una mayor concentración de límites de grano orientados hacia direcciones comprendidas entre la $\langle 112 \rangle$ y la $\langle 223 \rangle$ (zona 2). Sin embargo, para los dos materiales se presenta una predilección de límites con eje orientados hacia direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y $\langle 123 \rangle$ (parte media de la zona 1).

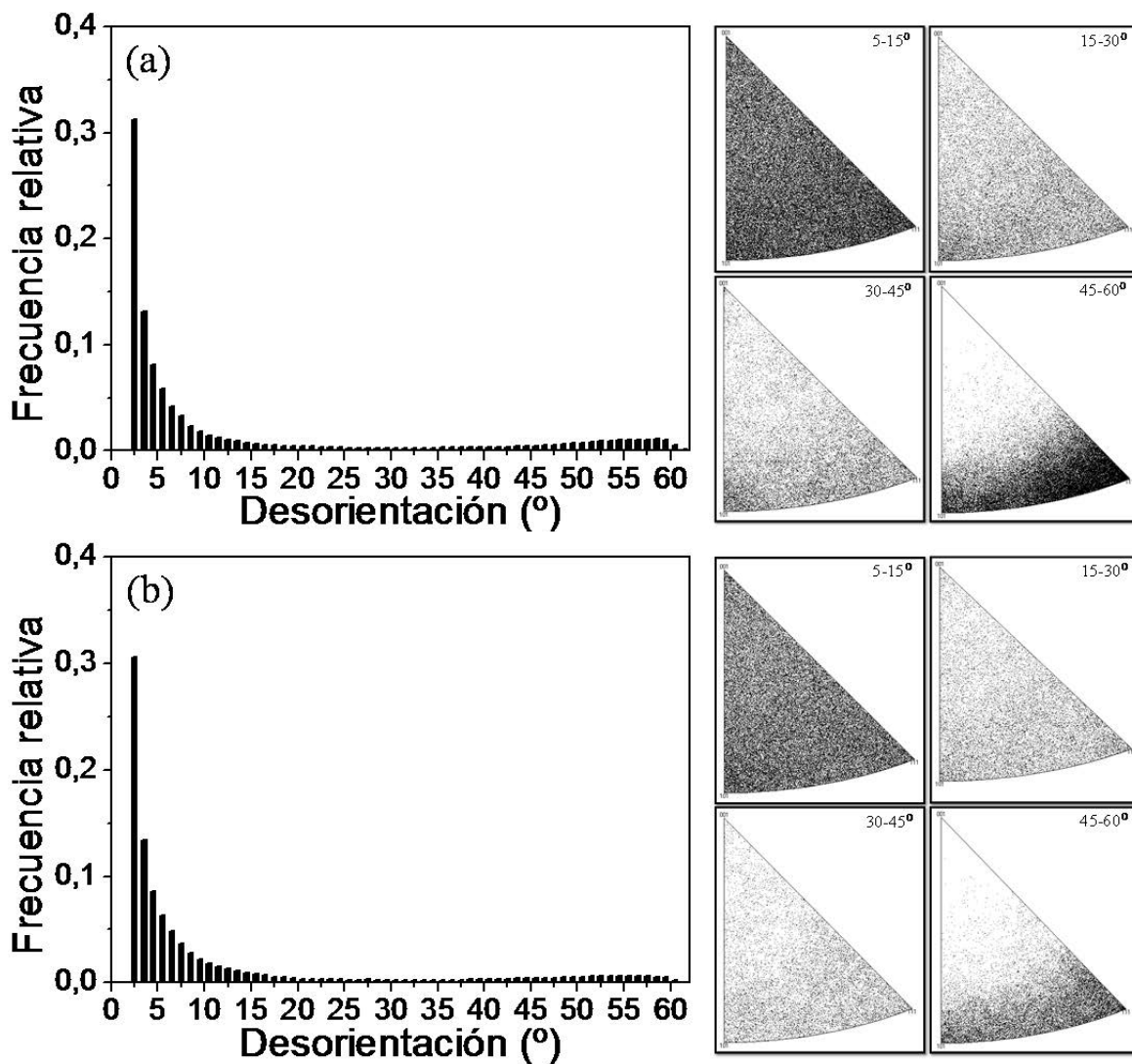


Figura 4.17. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordenado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de un pase por ECAP.

En cuanto a las desorientaciones entre 45-60°, se observa que para el cobre ETP1, una gran cantidad de granos en las cercanías a la zona $\langle 111 \rangle$ ($\sim 17^\circ$) (zona 2), lo que indicaría la

presencia de granos orientados hacia límites de grano con orientaciones $\langle 335 \rangle$, $\langle 334 \rangle$, $\langle 223 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y $\langle 455 \rangle$, lo que podría indicar la presencia de granos en etapa de transición hacia límites con carácter de macla. Los granos más cercanos a la dirección $\langle 111 \rangle$ ($\sim 5.8^\circ$) según el triángulo IPF (Figura 4.15a) tienen sus ejes orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, se observa un comportamiento similar al del cobre ETP1 pero menos definido. Las proporciones para este tipo de granos se resumen en las Figuras 4.26 y 4.27. Además, los dos materiales presentaron prevalencia hacia la dirección de deformación $\langle 634 \rangle$ (2.07%), la cual podría estar asociado al componente de textura S ($(123) \langle 634 \rangle$), el cual hace parte de la fibra de deformación β para materiales FCC.

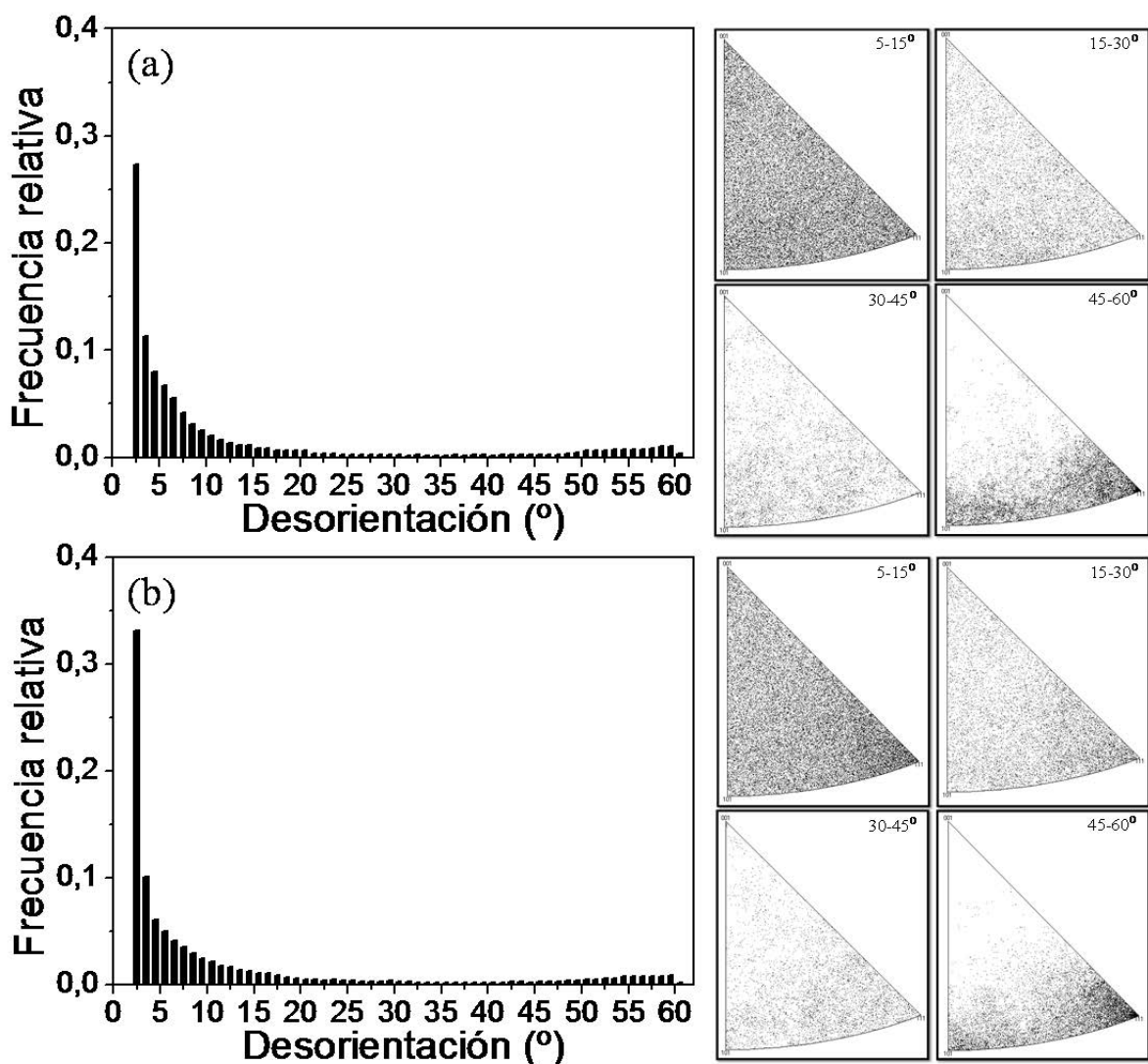


Figura 4.18. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordenado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dos pases por ECAP

Después de 2 pases y como se muestra en la Figura 4.18, se puede observar para los dos materiales una marcada presencia de límites de subgrano entre 5-15° con ejes de desorientación aleatorios. Sin embargo, el cobre FRHC muestra una ligera preferencia hacia de límites de subgrano orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$.

En cuanto a las desorientaciones entre 15-30°, se observa un comportamiento particular para los dos materiales, el cobre ETP1 y de acuerdo al triángulo IPF de la Figura 4.15, muestra una predilección hacia límites orientados en las direcciones $\langle 277 \rangle$, $\langle 133 \rangle$ y $\langle 233 \rangle$ (parte baja de las zonas 1 y 3), mientras el cobre FRHC, lo hace hacia direcciones comprendidas entre la zona delimitada por las direcciones $\langle 112 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ y $\langle 122 \rangle$ (zonas 2 y 3).

En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones comprendidas entre las direcciones $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ y $\langle 277 \rangle$ (zona 1), lo cual podría estar asociado de igual forma que en el primer pase, a la presencia de límites especiales. Para el cobre FRHC, se observa la prevalencia de límites de grano con ejes orientados en la zona comprendida entre las direcciones $\langle 112 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ y la $\langle 122 \rangle$ (parte baja de las zonas 2 y 3). Sin embargo, este rango de desorientaciones no es muy representativo para los dos materiales, debido a la baja densidad de puntos en el triángulo IPF. Las desorientaciones más representativas se localizan principalmente a $\theta > 45^\circ$, especialmente hacia la dirección $\langle 111 \rangle$. La prevalencia de este tipo de granos como se planteó anteriormente, puede ser asociada en gran medida a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 3$. Además, se observa para el cobre ETP1, la presencia de una gran cantidad de granos en las cercanías a las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ ($\sim 17^\circ$), lo que indicaría la presencia de granos orientados hacia límites de grano con orientaciones entre la $\langle 023 \rangle$ y la $\langle 223 \rangle$ (parte baja de las zonas 1 y 3 en el triángulo IPF de la Figura 4.15). Vale la pena resaltar, que en los dos materiales las direcciones predominantes son la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$. Las proporciones para este tipo de granos se resumen en las Figuras 4.26 y 4.27d. Además, también se observó un caso muy particular para los dos materiales, la presencia de una alta fracción de límites de grano orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ con 1.7% y $\langle 334 \rangle$ con 1.53% (ver Figuras 4.26 y 4.27a). Como se había planteado anteriormente, esto podría indicar la presencia de granos en etapa de transición hacia límites con carácter de macla los cuales se encuentran a una distancia de la dirección $\langle 111 \rangle$ en el triángulo IPF de $\sim 5.8^\circ$.

En cuanto al material después de 3 pase, el análisis se realizó de forma independiente para cada material, debido a la diferencia significativa de puntos y por ende a una mayor área escaneada durante la técnica EBSD (ver Tablas 3.13 y 3.14). En este orden de ideas y de acuerdo a lo observado en la Figura 4.19, se puede notar para los dos materiales, una marcada presencia de límites de subgrano con ejes orientados aleatoriamente y con desorientaciones entre 5-15°.

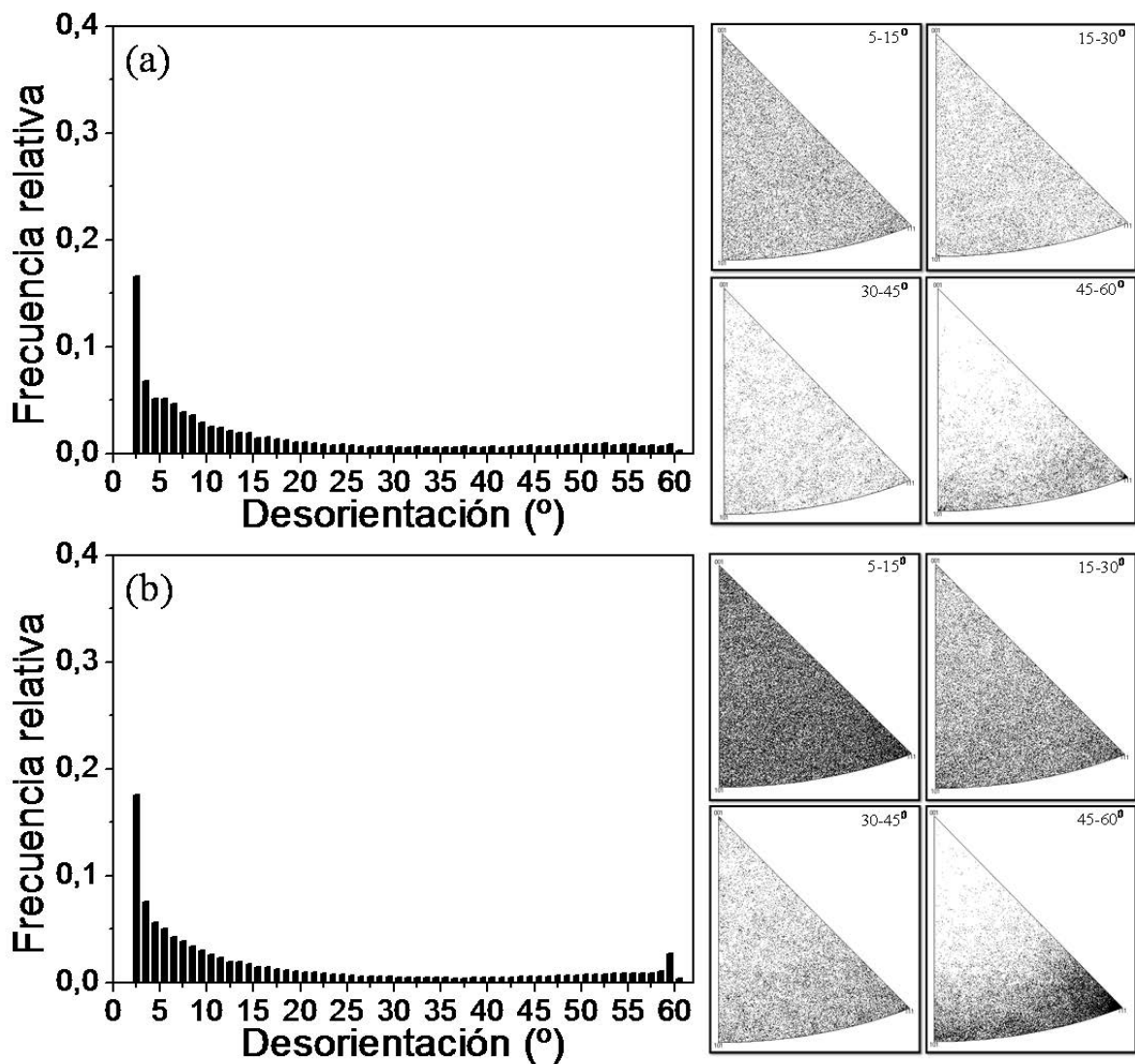


Figura 4.19. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordenado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de tres pases por ECAP

En cuanto a las desorientaciones entre 15-30°, se observa una tendencia muy similar entre los dos materiales. Sin embargo el cobre ETP1 muestra un comportamiento prácticamente aleatorio, presentando una ligera predilección hacia direcciones $\langle 117 \rangle$ y $\langle 113 \rangle$ (zona 4),

$\langle 133 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Mientras que el cobre FRHC presenta una mayor densidad de puntos orientados especialmente hacia las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$.

En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones como la $\langle 015 \rangle$ y la $\langle 012 \rangle$ (zonas 1 y 4) y a direcciones comprendidas entre la zona $\langle 023 \rangle$ y la $\langle 277 \rangle$ (zona 1). Además, también se presentan límites de grano con eje orientados hacia las direcciones $\langle 335 \rangle$ y $\langle 223 \rangle$ (zona 2). En cuanto al cobre FRHC, los límites de grano presentan una tendencia hacia direcciones comprendidas entre la zona $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ y $\langle 335 \rangle$ (zonas 1-3).

En cuanto a las desorientaciones entre 45-60°, se observa en los dos materiales la prevalencia de granos con ejes orientados hacia las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Sin embargo, para el cobre ETP1, también se presenta predominancia hacia límites de grano con eje de rotación orientados hacia las direcciones $\langle 223 \rangle$ y $\langle 215 \rangle$, mientras el cobre FRHC, muestra preferencia hacia límites orientados hacia la dirección $\langle 233 \rangle$, $\langle 223 \rangle$ y $\langle 122 \rangle$ (zonas 2 y 3). Además, se observa la presencia de límites de grano orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$, especialmente en el cobre FRHC, las cuales están muy cercanas a la dirección $\langle 111 \rangle$. Para los dos materiales se nota también, que las direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$ se siguen incrementando en comparación con las observadas en el segundo pase. Las proporciones para este tipo de granos se resumen en las Figuras 4.26 y 4.27d.

El análisis del material sometido a 4 pases por ECAP se realizará de forma similar que para la muestra de 3 pases, debido a la diferencia significativa de puntos escaneados (ver Tablas 3.13 y 3.14). En este orden de ideas, se puede observar para los dos materiales en la Figura 4.20, una marcada presencia de límites de subgrano con ejes orientados aleatoriamente y con desorientaciones entre 5-15°. Sin embargo, en el cobre ETP1 se observa una ligera predominancia hacia direcciones $\langle 113 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (zona 2), mientras que para el cobre FRHC la preferencia se sitúa hacia direcciones cercanas a la $\langle 111 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre 15-30°, se observa una tendencia aleatoria muy similar entre los dos materiales, pero con una ligera preferencia hacia las direcciones $\langle 114 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ y $\langle 023 \rangle$ (zonas 1 y 4) en el cobre ETP1 y hacia direcciones comprendidas entre la zona $\langle 112 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ (zona 1, 2 y 3) para el cobre FRHC. En cuanto a las

desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia en el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones como la $\langle 012 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (zona 1 y 2). Además, en menor proporción hacia la $\langle 100 \rangle$, $\langle 015 \rangle$, $\langle 023 \rangle$, $\langle 117 \rangle$, $\langle 335 \rangle$, $\langle 223 \rangle$ y $\langle 233 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, los límites de grano presentan una tendencia hacia direcciones comprendidas entre la zona $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, y en menor proporción hacia la dirección $\langle 100 \rangle$ (zonas 1 y 4). La presencia de límites orientados en direcciones cercanas a la dirección $\langle 100 \rangle$ está asociada a la presencia de granos recristalizados en los dos materiales.

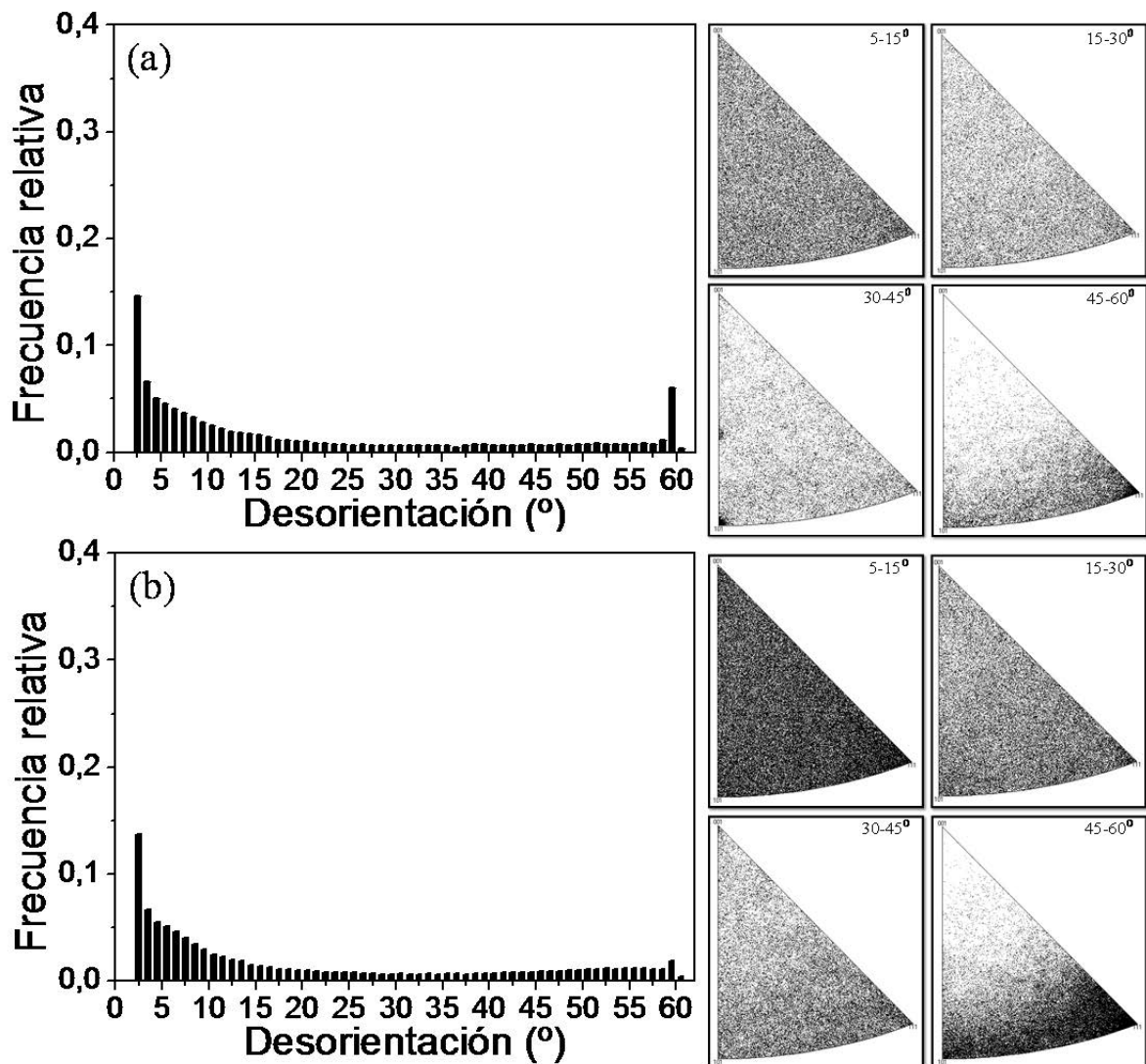


Figura 4.20. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordenado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cuatro pases por ECAP

En cuanto a las desorientaciones entre 45-60°, se observa en los dos materiales la prevalencia de granos con ejes orientados hacia direcciones localizadas en la parte inferior del triángulo IPF de la Figura 4.15. Esta zona está delimitada por las direcciones $\langle 012 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$ (zona 1, 2 y 3). Sin embargo, se observa una mayor presencia de límites orientados hacia direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ para el cobre FRHC que para el cobre ETP1 (ver Figuras 4.26 y 4.27). La presencia de este tipo de límites en especial los orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ está relacionada a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 3$. Además, se observa la presencia de límites de grano orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$, las cuales están muy cercanas a la dirección $\langle 111 \rangle$, especialmente en el cobre FRHC. Por otro lado, se observa para los dos materiales, un incremento en las proporciones de las direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$, en comparación con lo observado después de 3 pases. Sus proporciones se resumen en las Figuras 4.26 y 4.27d.

Después de 5 pases por ECAP y de acuerdo a la Figura 4.21, se observa para los dos materiales una marcada y aleatoria presencia de límites de subgrano con desorientaciones entre 5-15°. Sin embargo, el cobre ETP1 presenta una ligera predominancia hacia direcciones $\langle 112 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (zona 2 y 4), mientras que el cobre FRHC, la presenta hacia direcciones cercanas a la $\langle 111 \rangle$ y $\langle 277 \rangle$ (1, 2 y 3). En cuanto a las desorientaciones entre 15-30°, se observa para los dos cobres una tendencia hacia direcciones localizadas entre la zona delimitada por las direcciones $\langle 023 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$ (zonas 1, 2 y 3). Además, se notan ejes preferenciales de los límites orientados hacia la dirección $\langle 114 \rangle$ y $\langle 117 \rangle$ (zona 4) para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente.

En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 025 \rangle$, $\langle 012 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y en menor proporción la $\langle 112 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, los límites de grano presentan una tendencia hacia direcciones comprendidas entre la zona $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$, y en menor proporción hacia la dirección $\langle 100 \rangle$. Nuevamente se podrían asociar los límites orientados en direcciones cercanas a la dirección $\langle 100 \rangle$ a la presencia de granos recristalizados en los dos materiales. En cuanto a las desorientaciones entre 45-60°, se observa en los dos materiales la prevalencia de granos con ejes localizados en la parte inferior del triángulo IPF de la Figura 4.15. Esta zona está delimitada por las direcciones

$\langle 012 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$. Dentro de esta zona, se nota una mayor presencia de límites orientados a hacia las direcciones $\langle 223 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$ para el cobre ETP1. Además, también se observa una leve preferencia de límites orientados hacia las direcciones $\langle 013 \rangle$ y $\langle 023 \rangle$, las cuales podrían ser asociadas a la presencia de granos recristalizados.

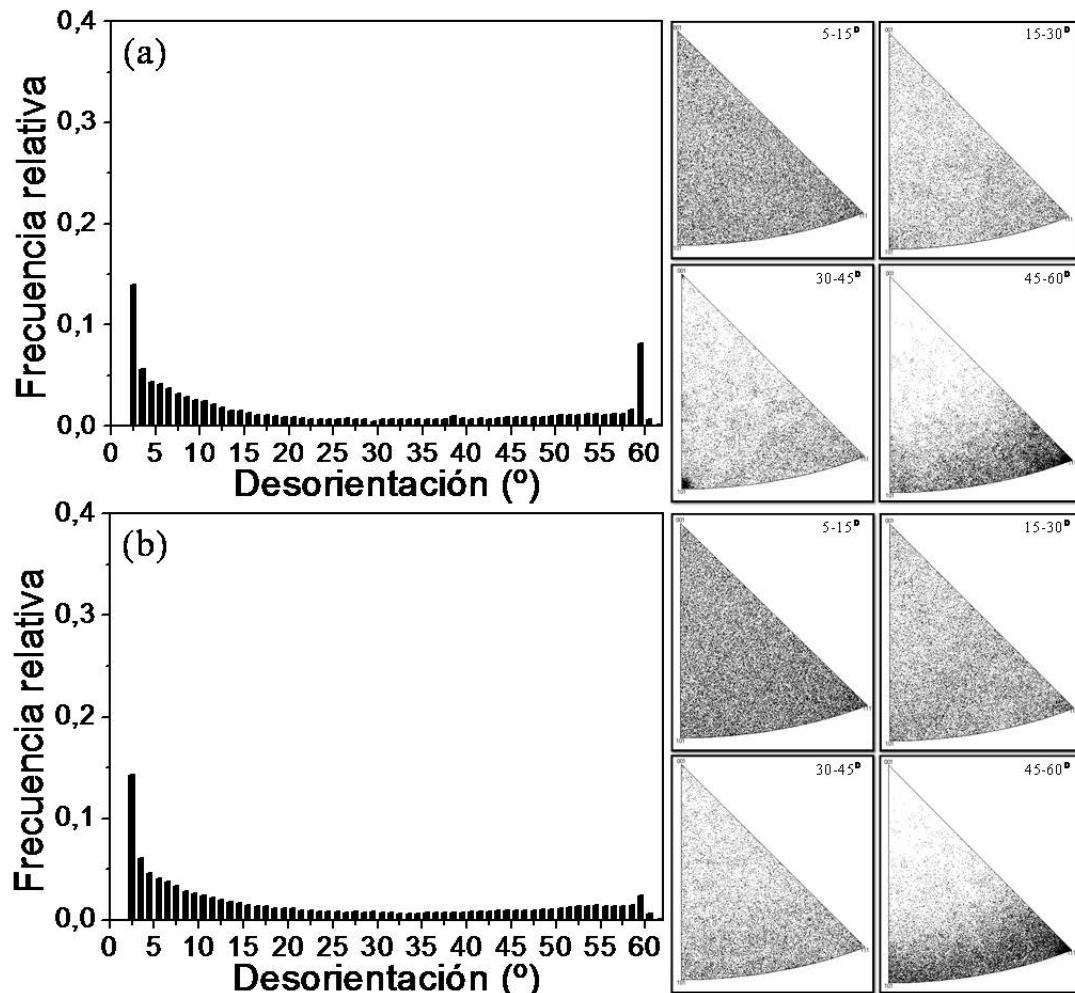


Figura 4.21. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordenado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cinco pases por ECAP.

En cuanto al cobre FRHC, el comportamiento en la parte baja del triángulo IPF es mucho más intenso en comparación a lo observado para el cobre ETP1, especialmente en las regiones cercanas a las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Además, se nota una mayor intensidad en las direcciones de deformación, lo que podría indicar que el proceso de recristalización en este material está menos avanzado que en el cobre ETP1, lo cual se puede observar

claramente en la Figura 4.10, en donde el cobre ETP1, presenta granos recristalizados, mientras el cobre FRHC no. Sin embargo, los dos materiales presentan similitudes especialmente en los granos con orientaciones preferentes hacia la dirección $\langle 111 \rangle$, los cuales se localizan en cercanías a granos con textura de recristalización. Además, se observa una mayor presencia de límites de grano orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$, especialmente en el cobre ETP1. Las direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$, siguen aumentando en comparación con lo observado después de 4 pases. Las proporciones de este tipo de límites se resumen en las Figuras 4.26 y 4.27.

Después de 6 pases por ECAP y de acuerdo a la Figura 4.22, se puede observar en los dos materiales una menor presencia de límites de subgrano con ejes aleatorios y con desorientaciones entre $5-15^\circ$. Sin embargo, el cobre ETP1 muestra una ligera predominancia hacia direcciones $\langle 015 \rangle$, $\langle 013 \rangle$, $\langle 025 \rangle$, $\langle 023 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, mientras que para el cobre FRHC, la preferencia se sitúa hacia direcciones cercanas a la $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre $15-30^\circ$, se observa una tendencia para los dos cobres hacia direcciones localizadas entre la zona delimitada por las direcciones $\langle 223 \rangle - \langle 111 \rangle - \langle 233 \rangle$. Siendo preferentes los límites orientados hacia la dirección $\langle 117 \rangle$ (zona1) para el cobre ETP1 y hacia las direcciones $\langle 117 \rangle$, $\langle 114 \rangle$, $\langle 122 \rangle$ y $\langle 012 \rangle$ (zona 3 y 4) para el cobre FRHC.

En cuanto a las desorientaciones entre $30-45^\circ$, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones como la $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ $\langle 112 \rangle$ y $\langle 023 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, los límites de grano presentan un compartimento más aleatorio que en el cobre ETP1, sin embargo, se observan leves tendencias hacia direcciones tales como $\langle 111 \rangle$, $\langle 223 \rangle$, $\langle 335 \rangle$, $\langle 122 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$, y en menor proporción hacia direcciones como las $\langle 015 \rangle$, $\langle 013 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre $45-60^\circ$, se observa para los dos materiales la prevalencia de granos con ejes de rotación localizados en la parte inferior del triángulo IPF de la Figura 4.15. Esta zona está delimitada para el cobre ETP1 por las direcciones $\langle 012 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$ y para el cobre FRHC por las direcciones $\langle 023 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle$ y $\langle 335 \rangle$. Como se ha planteado anteriormente la presencia de este tipo de límites en especial los orientados en las direcciones $\langle 111 \rangle$ están relacionadas a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 3$. Además, se nota un incremento en las proporciones de los límites de grano orientados

hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$, y de las direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$. Las proporciones se resumen en la Figura 4.26 y 4.27.

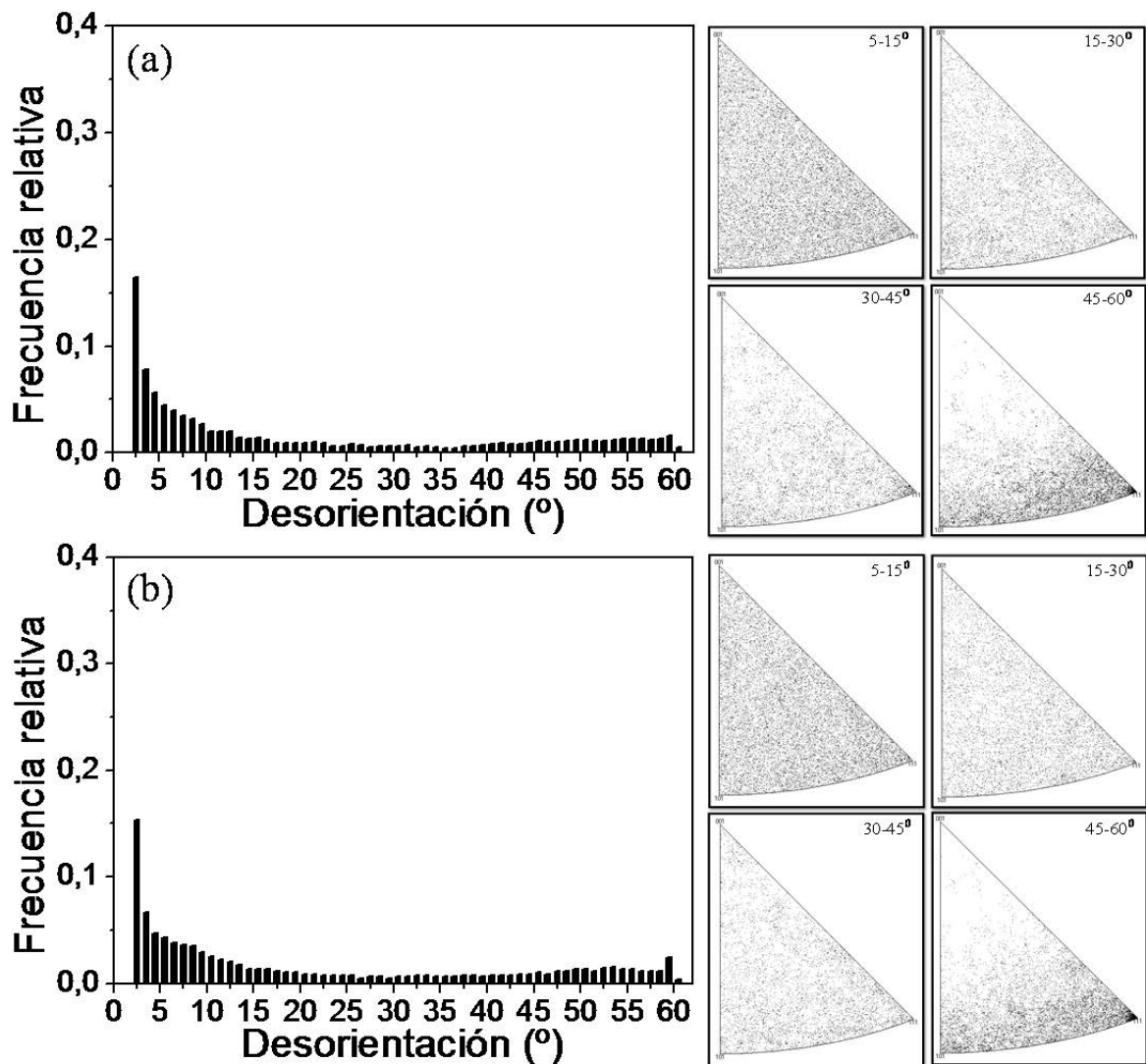


Figura 4.22. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de seis pases por ECAP

Después de 7 pases por ECAP y de acuerdo a la Figura 4.23, se puede observar en los dos materiales una presencia de límites de subgrano con ejes aleatorios y con desorientaciones entre 5-15°. Sin embargo, el cobre ETP1 presenta una ligera predominancia hacia direcciones $\langle 117 \rangle$, $\langle 113 \rangle$, $\langle 025 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 013 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ (zonas 2 y 4 de la Figura 4.15), mientras que para el cobre FRHC la preferencia se sitúa hacia direcciones cercanas a la $\langle 025 \rangle$, $\langle 100 \rangle$, $\langle 035 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre 15-

30°, se observa una tendencia para el cobre ETP1 hacia las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$, mientras el cobre FRHC muestra predominancia hacia la dirección $\langle 013 \rangle$ y a direcciones localizadas en la zona delimitada por las direcciones $\langle 035 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$.

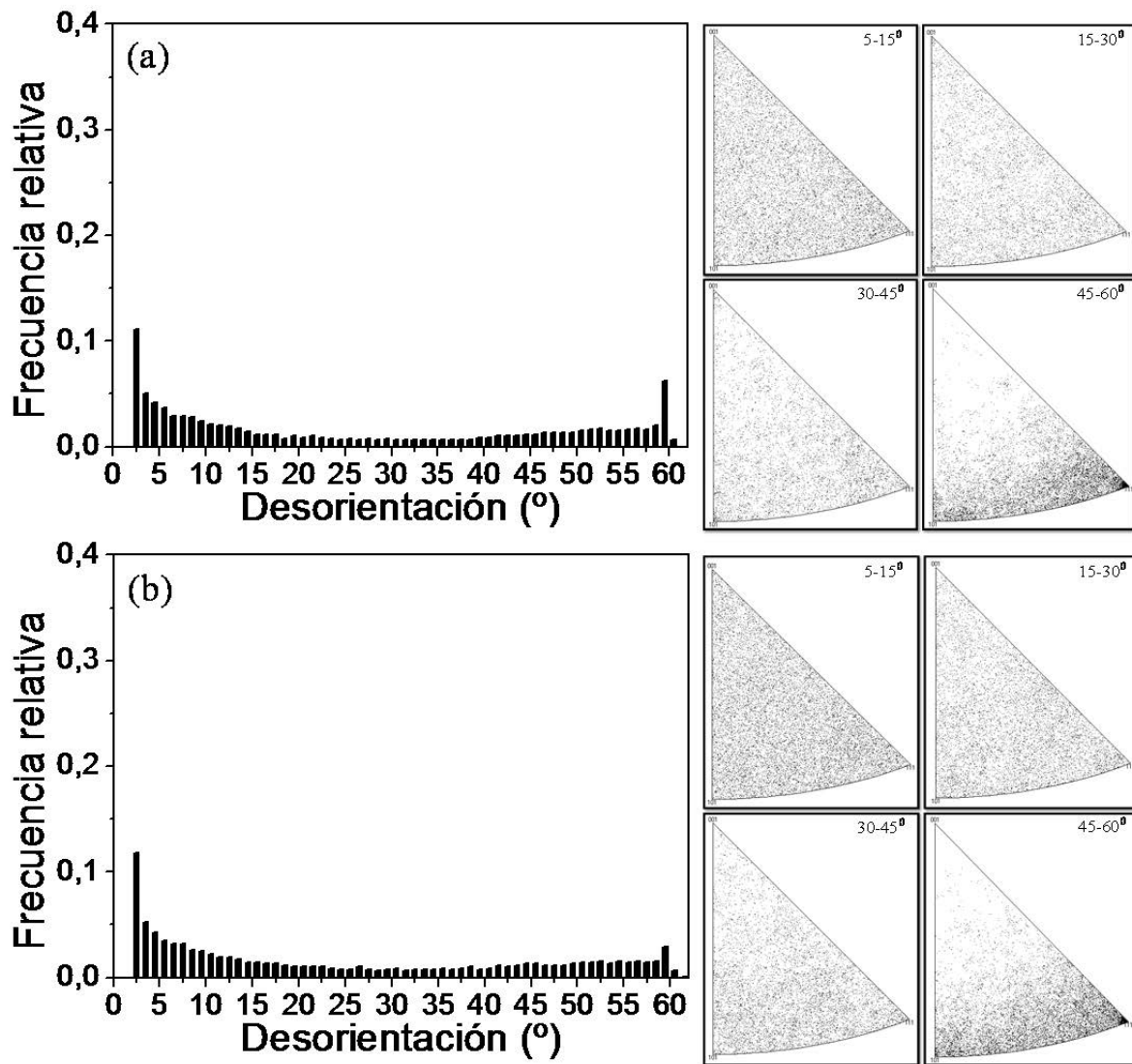


Figura 4.23. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de siete pases por ECAP.

En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones como la $\langle 100 \rangle$, $\langle 023 \rangle$ $\langle 133 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y $\langle 223 \rangle$, mientras que el cobre FRHC muestra un comportamiento más aleatorio. Sin embargo, se observan leves tendencias hacia direcciones tales como $\langle 012 \rangle$, $\langle 013 \rangle$, $\langle 233 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 277 \rangle$, $\langle 133 \rangle$ y $\langle 122 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre 45-60°, se

observa para los dos materiales la prevalencia de granos con ejes de rotación localizados en la parte media e inferior del triángulo IPF de la Figura 4.15. Esta zona está delimitada para el cobre ETP1 por las direcciones $\langle 113 \rangle$ - $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ y para el cobre FRHC por las direcciones $\langle 023 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$. La presencia de estos tipos de límites en especial los orientados en la direcciones $\langle 111 \rangle$ se han relacionado con límites especiales $\Sigma 3$. Además, se observa la presencia de límites de grano orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$ y de límites orientados hacia direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$. Las proporciones se resumen las Figuras 4.26 y 4.27.

En cuanto al material procesado durante 8 pases por ECAP y de acuerdo a la Figura 4.24, se puede observar en los tres materiales una presencia de límites de subgrano con ejes aleatorios y con desorientaciones entre 5-15°. Los cobres ETP1 y ETP2 presentan una ligera predominancia hacia direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 013 \rangle$, $\langle 023 \rangle$, $\langle 277 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ y $\langle 223 \rangle$. Sin embargo, el cobre ETP2 presenta además, predominancia hacia $\langle 110 \rangle$, $\langle 335 \rangle$, $\langle 122 \rangle$ y $\langle 233 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, se observa una predominancia hacia direcciones $\langle 117 \rangle$, $\langle 015 \rangle$, $\langle 025 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 233 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre 15-30°, se observa una tendencia para el cobre ETP1 hacia las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 013 \rangle$, $\langle 223 \rangle$, $\langle 233 \rangle$, $\langle 023 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$, mientras para cobre ETP2 muestra predominancia hacia la dirección $\langle 013 \rangle$, $\langle 015 \rangle$, $\langle 277 \rangle$, $\langle 122 \rangle$, $\langle 335 \rangle$ y $\langle 223 \rangle$. El cobre FRHC, presenta predominancia hacia las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 233 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 277 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre 30-45°, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de granos con ejes orientados hacia direcciones como la $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ - $\langle 335 \rangle$, $\langle 233 \rangle$, $\langle 013 \rangle$ - $\langle 025 \rangle$, $\langle 122 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y $\langle 223 \rangle$. En cuanto al cobre ETP2, los límites de grano presentan un compartimento más aleatorio que en el cobre ETP1, sin embargo, se observan leves tendencias hacia direcciones tales como $\langle 133 \rangle$, $\langle 223 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y a los localizados en la zona comprendida entre las direcciones $\langle 023 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ (zona 1 de la Figura 4.15). Mientras que el cobre FRHC, presenta preferencia hacia direcciones como la $\langle 100 \rangle$, $\langle 117 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 335 \rangle$, $\langle 223 \rangle$, $\langle 277 \rangle$ y $\langle 023 \rangle$.

En cuanto a las desorientaciones entre 45-60°, se observa para los tres materiales la prevalencia de granos con ejes de rotación localizados en la parte inferior del triángulo IPF de la Figura 4.15. Esta zona está delimitada para los cobres ETP1 y ETP2 por las

direcciones $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$, y para el cobre FRHC por las direcciones $\langle 023 \rangle$ - $\langle 110 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$ - $\langle 335 \rangle$.

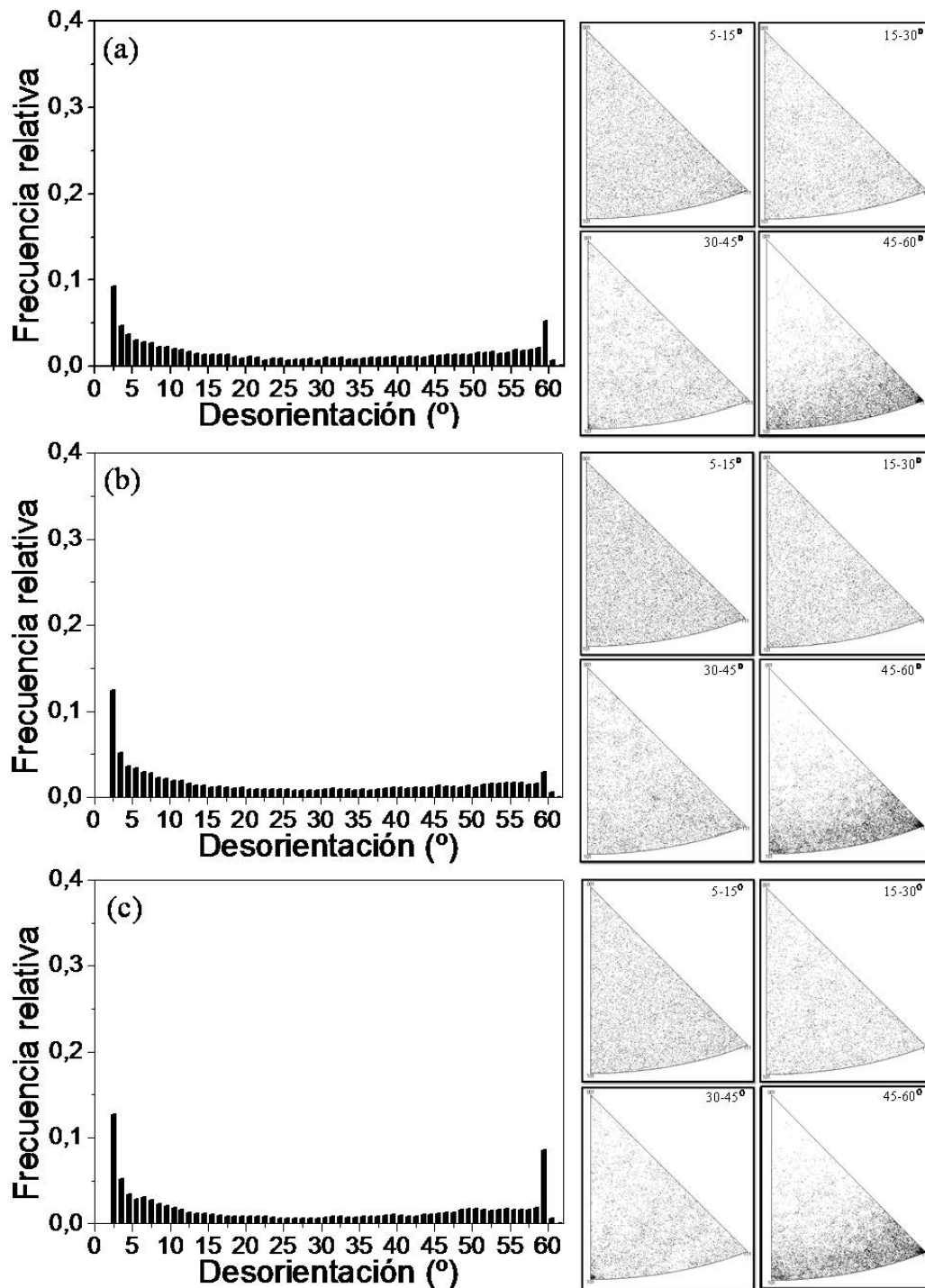


Figura 4.24. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordenado del cristal en (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 después de ocho pases por ECAP.

En cuanto a proporciones de los límites de grano más representativos, se observa para los tres materiales que los límites cercanos a la dirección $\langle 111 \rangle$ prácticamente se han estabilizado. Sin embargo, se nota un ligero incremento en las proporciones de los límites de grano orientados hacia las direcciones $\langle 455 \rangle$ para el cobre ETP1. Una atención similar se observa en la direcciones de deformación tales como la $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$ (ver Figuras 4.26, 4.27 y 4.28).

Después de 16 pases por ECAP y de acuerdo a la Figura 4.25, se puede observar en los dos materiales una menor presencia de límites de subgrano con ejes aleatorios y con desorientaciones entre $5\text{-}15^\circ$.

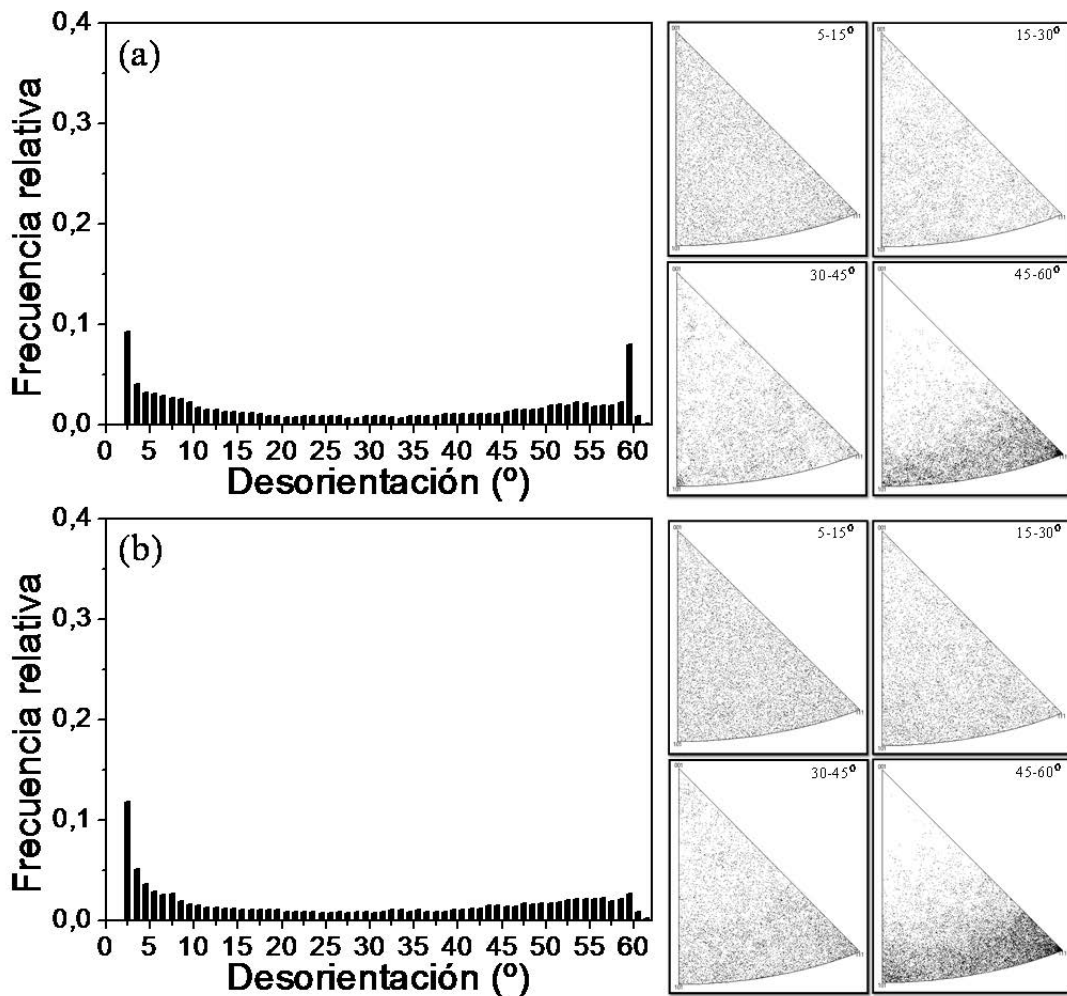


Figura 4.25. Función de distribución de desorientación y ejes de rotación de granos según el sistema coordinado del cristal en (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dieciséis pases por ECAP

Sin embargo, el cobre ETP1 presenta una ligera predominancia hacia direcciones $\langle 015 \rangle$, $\langle 117 \rangle$, $\langle 554 \rangle$, $\langle 122 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Mientras que para el cobre FRHC, su predominancia es hacia las direcciones $\langle 035 \rangle$, $\langle 122 \rangle$, $\langle 233 \rangle$ y $\langle 112 \rangle$.

En cuanto a las desorientaciones entre $15-30^\circ$, se observa una tendencia para el cobre ETP1 hacia las direcciones $\langle 113 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ y las comprendidas en la zona $\langle 025 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 133 \rangle$ (zona 1), mientras que el cobre FRHC presenta predominancia hacia las direcciones $\langle 111 \rangle - \langle 113 \rangle - \langle 112 \rangle$ (zona 2) y las localizadas entre las direcciones $\langle 023 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 277 \rangle$ (zona 1). En cuanto a las desorientaciones entre $30-45^\circ$, se observa una prevalencia para el cobre ETP1 de límites de grano con ejes orientados hacia direcciones como la $\langle 023 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 133 \rangle$, $\langle 277 \rangle$, $\langle 114 \rangle$, $\langle 223 \rangle$, $\langle 122 \rangle$ y $\langle 233 \rangle$. Mientras el cobre FRHC, presenta preferencia hacia direcciones como la $\langle 111 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 117 \rangle$, $\langle 122 \rangle$ y $\langle 233 \rangle$. En cuanto a las desorientaciones entre $45-60^\circ$, se observa para los dos materiales que los ejes de desorientación de los granos se localizan en la parte inferior del triángulo IPF de la Figura 4.15. Esta zona está delimitada por las direcciones $\langle 023 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle - \langle 335 \rangle$. En cuanto a las proporciones de los límites de grano más representativos, se observa para el cobre ETP1 un leve incremento en comparación a las observadas después de 8 pases de las proporciones de los límites orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$, mientras que para el cobre FRHC se nota hacia la dirección $\langle 455 \rangle$. En cuanto a las direcciones de deformación, estas permanecen casi constantes.

Las Figuras 4.26 a 4.28 resumen el comportamiento de los ejes de rotación de los límites de grano presentes en el material, en estado de recocido y deformado hasta 16 por ECAP. Este criterio es importante debido a que según la orientación de su eje, los límites pueden presentar menor o mayor energía, ya que determinan el tipo de grano presente en el material [22, 174]. En este orden de ideas, los límites de grano con ejes localizados en las cercanías a la dirección $\langle 111 \rangle$ presentan las más bajas energías (zona 2), los localizados en las cercanías de las direcciones $\langle 110 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ presentan alta energía (zonas 1 y 4, respectivamente), mientras que los de energía moderada están localizados en la zona 3 de la Figura 4.15b. En cuanto al material inicial, se observa para los tres cobres en estudio una alta proporción de granos orientados hacia direcciones cercanas a la $\langle 111 \rangle$ (Figuras 4.26, 4.27 y 4.28a). Este comportamiento es más marcado para los cobres FRHC y ETP2, mientras que para el cobre ETP1 se presenta una mayor proporción de granos orientados hacia direcciones como la $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$, las cuales se encuentran a $\sim 5.8^\circ$ de la dirección

$\langle 111 \rangle$ (ver Figura 4.15). En cuanto a las direcciones de deformación, se observa una prevalencia de direcciones tales como las $\langle 634 \rangle$ y la $\langle 123 \rangle$ en los tres materiales, siendo levemente superiores para el cobre FRHC. Este tipo de direcciones indican la presencia de componentes de textura del tipo S y Q, los cuales hacen parte de la fibra β de deformación de los materiales FCC, como se verá más adelante.

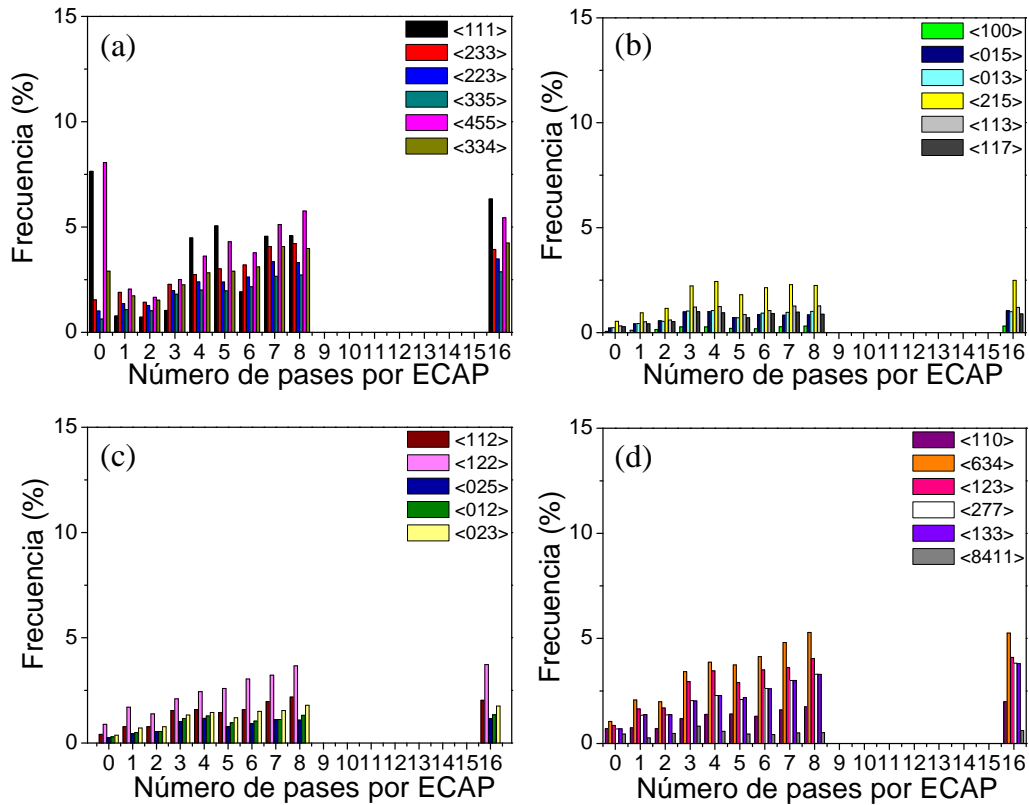


Figura 4.26. Nuevos límites de grano generados durante deformación por ECAP para cobre ETP1.

En cuanto al material deformado, se nota entre el primer y segundo pase una reducción significativa de los límites con ejes localizados en la zona 2 (límites de baja energía). Mientras se nota un ligero incremento en límites de alta energía como los localizados en las zonas 1 y 4 de la Figura 4.15. Después del tercer pase se nota una evolución favorable de los límites de grano orientados hacia direcciones cercanas a la $\langle 111 \rangle$. Este comportamiento es más marcado para los cobres ETP1 y ETP2, en donde se nota una mayor proporción de granos orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$, mientras que para el cobre FRHC se presenta una mayor proporción de granos orientados hacia direcciones como la $\langle 455 \rangle$ y $\langle 334 \rangle$, las cuales se encuentran como se dijo anteriormente a $\sim 5.8^\circ$ de la dirección $\langle 111 \rangle$ (ver Figura 4.15).

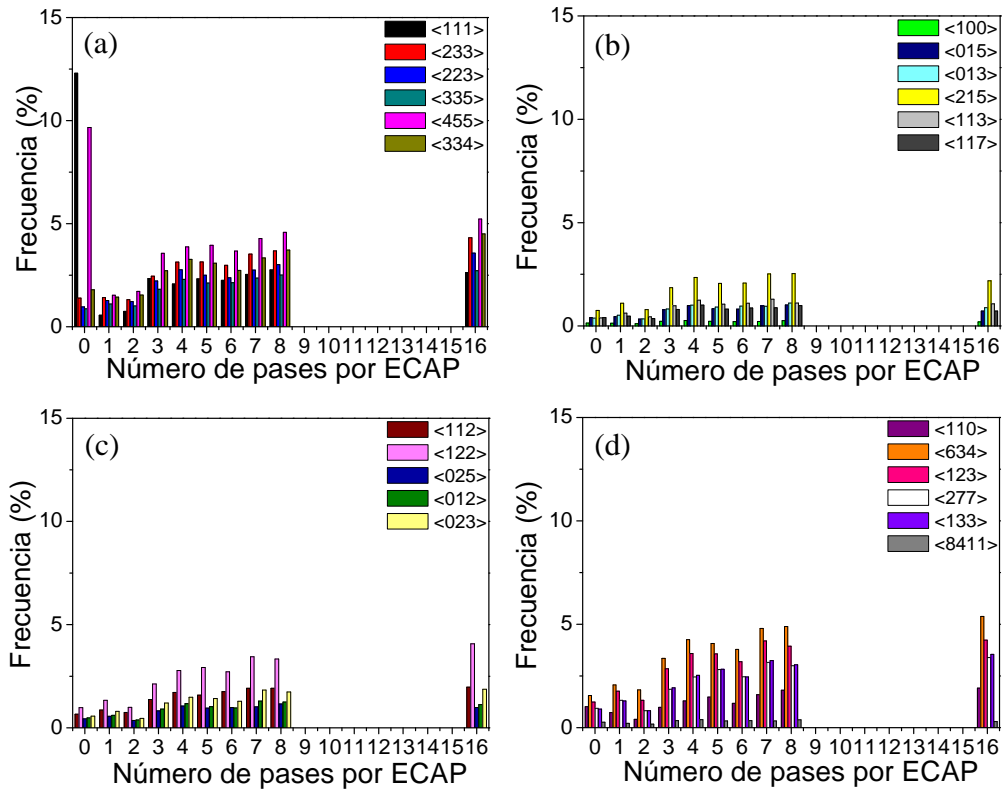


Figura 4.27. Nuevos límites de grano generados durante deformación por ECAP para cobre FRHC.

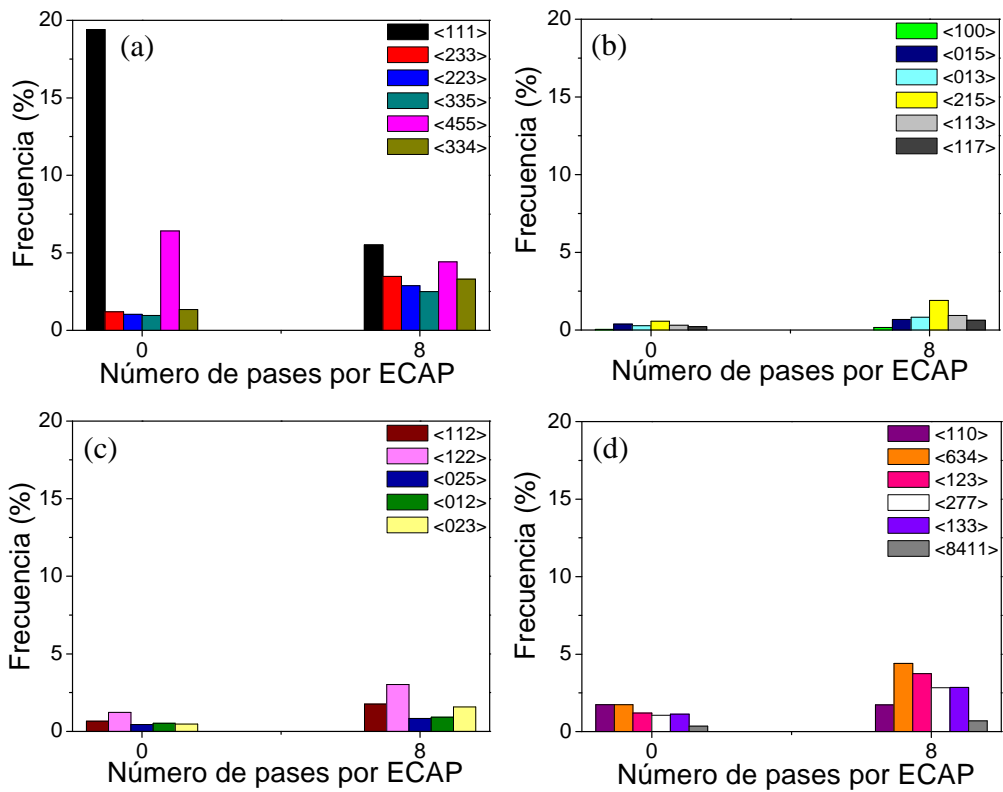


Figura 4.28. Nuevos límites de grano generados durante deformación por ECAP para cobre ETP2.

En cuanto a las direcciones de deformación (Figuras 4.26, 4.27 y 4.28d), se nota un incremento secuencial con la deformación en los tres materiales, siendo más notorias para el cobre FRHC, en donde la dirección $\langle 634 \rangle$ se incrementa se observa hasta los 16 pases, mientras que para el cobre ETP1, se estabiliza después del séptimo pase.

En cuanto a las proporciones de límites de grano alto y bajo y de acuerdo a las funciones de distribución de desorientaciones para los materiales en estudio (Figuras 4.16-4.25), se observó para los materiales en estado de suministro una microestructura con alta proporción de límites de ángulo alto con desorientaciones superiores a 15° (HAGB), lo que es coherente con materiales que han sido sometidos a un proceso de recocido. Las proporciones calculadas de límites HAGB fueron de 85%, 88% y 95% para el cobre ETP1, FRHC y ETP2, respectivamente.

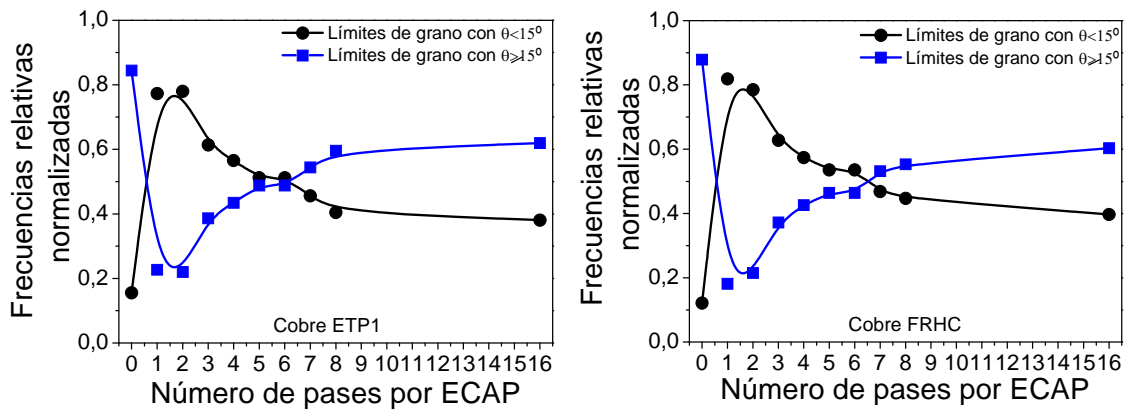


Figura 4.29. Tipos de límites de grano para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC recocido y deformado por ECAP.

El comportamiento en cuanto al tipo de límites de grano es muy similar en los dos materiales (Figura 4.29), con incremento de los límites de grano de ángulo bajo hasta el segundo pase del orden de 77% para el cobre ETP1 y de 82% para el cobre FRHC. Después del segundo y hasta el octavo pase se produce un aumento significativo de los límites de ángulo alto para los dos materiales, obteniéndose valores ligeramente superiores en el cobre ETP1. Pasando de un 22% HAGB en el segundo pase a un 60% después de ocho pases para el cobre ETP1, mientras que el cobre FRHC pasó de un 21% de HAGB después de 2 pases a un 55% después de 8 pases. La diferencia de límites HAGB entre estos dos materiales después de 8 pases es del $\sim 8\%$, lo cual se atribuye a la presencia de granos recristalizados en el cobre ETP1 a partir del 4 pase. En cuanto al cobre ETP2

después de 8 pases por ECAP, también se presentaron granos recristalizados como en el cobre ETP1, lo cual incrementa la proporción de límites HAGB a 57%, y reduce la diferencia con el cobre ETP1 a un 5%.

4.3 LÍMITES ESPECIALES O SITIOS DE RED COINCIDENTE (CSL)

Los límites especiales son importantes en el comportamiento mecánico y eléctrico de los materiales, debido a que son límites de grano de baja energía que frenan eficientemente el movimiento de las dislocaciones, minimizando la dispersión de los electrones produciendo mejoras en las propiedades mecánicas sin afectar su conductividad eléctrica. La Figura 4.30 resume los resultados obtenidos en este trabajo.

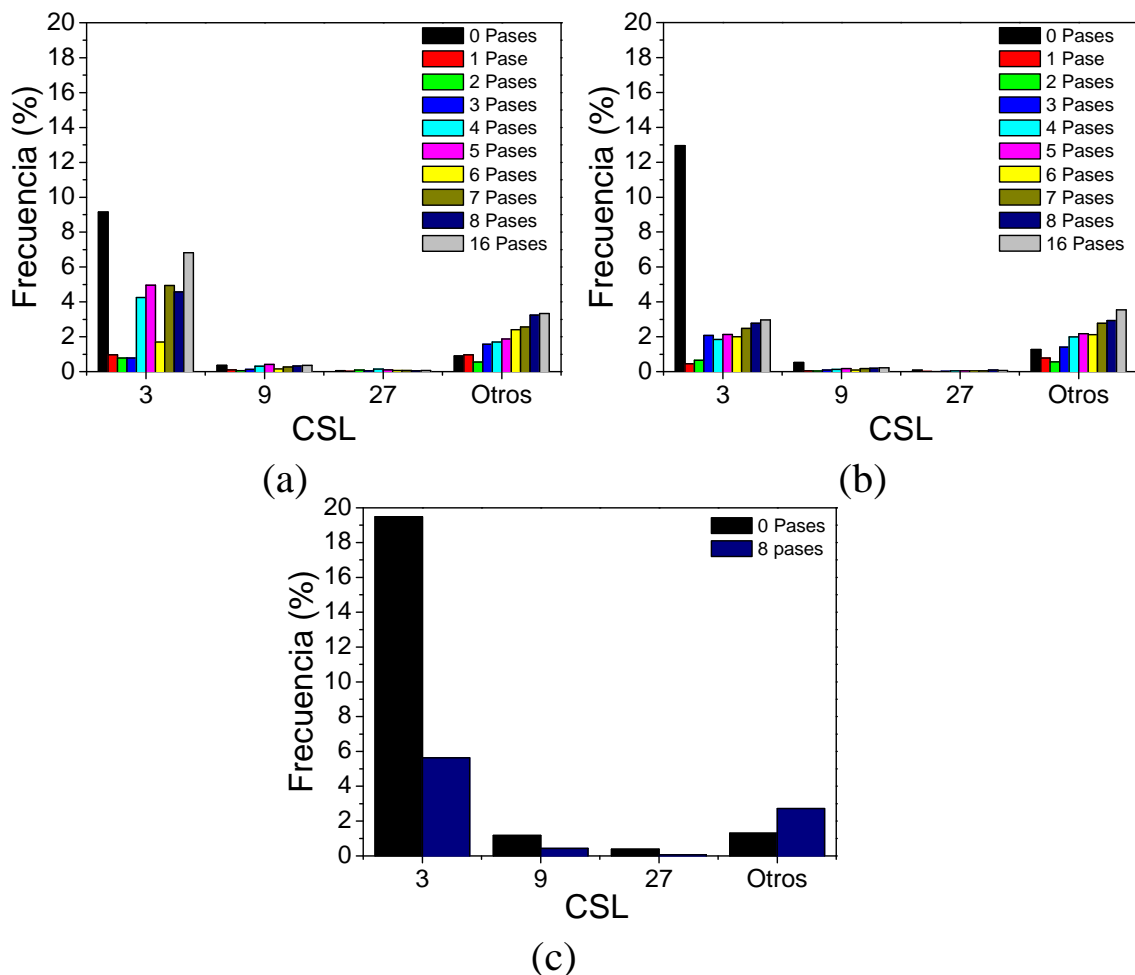


Figura 4.30. Límites de grano especiales o sitios de red coincidente (CSL) para (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP 2 recocido y deformado por ECAP.

En cuanto al material en estado de recocido, el cobre ETP1 contiene aproximadamente 10.46% de CSL_{Total} , los cuales están constituidos esencialmente por un 9.15% de $CSL_{\Sigma 3}$ ($\langle 111 \rangle 60^\circ$), 0.36% de $CSL_{\Sigma 9}$ ($\langle 110 \rangle 39.94^\circ$) y 0.05% de ($CSL_{\Sigma 27a}$ ($\langle 110 \rangle 31.58^\circ$) + $CSL_{\Sigma 27b}$ ($\langle 210 \rangle 35.42^\circ$)). El cobre ETP2 contiene una mayor proporción de 22.34% de CSL_{total} , formado por 19.48% de $CSL_{\Sigma 3}$, 1.17% de $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.39% de ($CSL_{\Sigma 27a}$ ($\langle 110 \rangle 31.58^\circ$) + $CSL_{\Sigma 27b}$ ($\langle 210 \rangle 35.42^\circ$)). Mientras que el cobre FRHC tiene una proporción de ~14.83% CSL_{total} , que está formada en su mayoría de $CSL_{\Sigma 3}$, con una proporción de 12.95%, 0.53% de $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.08% de $CSL_{\Sigma 27}$. Después de un pase y hasta aproximadamente el tercer pase por ECAP (ver Figura 4.30), las proporciones de $CSL_{\Sigma 3}$ caen considerablemente debido a la reducción considerable de la proporción de límites de ángulo alto y al incremento significativo de los límites de grano de ángulo bajo (subgranos). El cobre ETP1 presenta una proporción de CSL_{total} ~2.06% formado por 0.98% de $CSL_{\Sigma 3}$, 0.1% de $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.02% de $CSL_{\Sigma 27}$, mientras que para el cobre FRHC la proporción de CSL_{total} es menor con un valor de 1.3%, de los cuales 0.46% son $CSL_{\Sigma 3}$, 0.05% $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.01% $CSL_{\Sigma 27}$.

Después del cuarto pase, se observa una fuerte recuperación de los $\Sigma 3$, en especial para el cobre ETP1, en donde su proporción prácticamente duplica la observada en el cobre FRHC. La proporción de CSL_{total} para el cobre ETP1 es de 6.18%, de los cuales 4.24% $CSL_{\Sigma 3}$, 0.32% $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.15% $CSL_{\Sigma 27}$. Mientras que para el cobre FRHC su valor es de 4.02% CSL_{total} de los cuales 1.85% son $CSL_{\Sigma 3}$, 0.126% $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.05% $CSL_{\Sigma 27}$. Después de 8 pases, los CSL_{total} se incrementan hasta un valor de ~8.19% para el cobre ETP1, de los cuales 4.57% son $CSL_{\Sigma 3}$, 0.32% $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.048% $CSL_{\Sigma 27}$. El cobre ETP2 presenta un CSL_{total} de 8.84%, muy cercano a los reportados para el cobre ETP1, con 5.62% de $CSL_{\Sigma 3}$, 0.44% $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.057% $CSL_{\Sigma 27}$. Mientras que el cobre FRHC presenta un CSL_{total} de 6% de los cuales 2.77% son $CSL_{\Sigma 3}$, 0.2% $CSL_{\Sigma 9}$ y 0.09% $CSL_{\Sigma 27}$. En cuanto al material sometido a una deformación equivalente de ~16, el ETP1 presenta en su microestructura un valor de CSL_{total} de 10.6%, con una proporción de 6.83% de $CSL_{\Sigma 3}$, mientras que el cobre FRHC presentó solamente CSL_{total} de 6.8%, con proporciones de $CSL_{\Sigma 3}$ de 2.96%. Este comportamiento es coherente a lo observado en las Figuras 4.9-4.14, donde se presenta una gran cantidad de granos recristalizados con presencia de maclas tanto coherentes como incoherentes, mientras en el cobre FRHC solo se observan maclas incoherentes. Un caso muy particular ocurre tanto en el cobre ETP1 como en el cobre

FRHC en el sexto pase, en donde se observa una disminución de la proporción de límites Σ_3 , lo cual puede ser debido a la mayor proporción de límites de grano en transición, como por ejemplo los límites orientados en las direcciones cercanas a $\langle 111 \rangle$, como son la $\langle 334 \rangle$ y $\langle 455 \rangle$, como se observó en las Figuras 4.16 y 4.17a.

En conclusión, se observa que el tamaño de grano se reduce progresivamente con el aumento del número de pases por ECAP, debido a una conversión constante de límites de ángulo bajo generados durante el proceso ECAP, en límites de ángulo alto, formando una microestructura de menor tamaño [175]. En otras palabras, durante el proceso ECAP se producen una gran cantidad de dislocaciones, las cuales forman diferentes tipos de configuraciones complejas, tales como celdas y paredes de dislocaciones, límites de grano geoméricamente necesarios (límites de grano y maclas) y límites de dislocaciones incidentales, las cuales son formadas por la unión aleatoria de dislocaciones. Estas configuraciones gradualmente se transforman en subgranos y con el incremento de la deformación, en límites de grano ángulo alto [176]. Además se puede observar que el tamaño de grano grande después de 16 pases (para los cobres ETP1 y FRHC) y 8 pases (para el cobre ETP2) es muy similar al valor obtenido para los granos finos en el estado de recocido, en especial para los cobres ETP1 y ETP2, lo que indicaría la presencia del proceso de recristalización estática, sin embargo en el cobre FRHC estos granos están asociados a la presencia de granos deformados y subestructurados en proceso de refinamiento.

En cuanto al tamaño de grano ultrafino, diferentes autores plantean una saturación a cierto intervalo de tamaños, dependiendo de la pureza del material, debido al equilibrio existente entre la generación y la recuperación de dislocaciones. En esta investigación el tamaño de grano disminuye hasta el octavo pase en el cobre ETP1 y continúa disminuyendo hasta el dieciseisavo pase para el cobre FRHC. Sin embargo, para el cobre FRHC se puede observar que el tamaño de grano no muestra una gran reducción después de 5 pase, debido a que la formación de dislocaciones debido a la deformación y la recuperación dinámica están casi equilibradas [177].

4.4 ANALISIS DE TEXTURA

4.4.1 Material recocido. El proceso de recristalización de materiales metálicos deformados, conduce a cambios en la textura cristalográfica en un material debido a los cambios en la distribución de orientaciones cristalográficas durante el propio proceso de recristalización. La Figura 4.5 muestra las microestructuras de los materiales en estado de recocido en función de la figura inversa de polos (IPF) en la dirección paralela al eje Z de acuerdo al sistema coordinado presentado en la Figura 3.14. El código de colores corresponde a las orientaciones cristalográficas normales a la superficie de las muestras, las cuales fluctúan entre las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 101 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$. Se pueden distinguir claramente en la Figura 4.5 algunas diferencias desde el punto de vista de la textura, en los materiales en estudio. Por ejemplo, se observa que el cobre FRHC presenta una mayor presencia de granos orientados hacia direcciones situadas entre la zona comprendida por la dirección $\langle 025 \rangle$ y la dirección $\langle 101 \rangle$ (parte inferior del triángulo IPF) y hacia direcciones situadas entre la zona comprendida por la dirección $\langle 133 \rangle$ y la dirección $\langle 101 \rangle$ (parte derecha del triángulo IPF). En el caso de los cobres ETP, se observa tanto en el cobre ETP1 como en el ETP2, una predominancia de granos orientados hacia direcciones situadas entre la zona comprendida por la dirección $\langle 001 \rangle$ y la $\langle 111 \rangle$. Sin embargo, el cobre ETP1 presenta una mayor proporción de granos orientados hacia direcciones entre la dirección $\langle 101 \rangle$ y la $\langle 111 \rangle$, especialmente entre la $\langle 133 \rangle$ y la $\langle 101 \rangle$, mientras que el cobre ETP2 presenta una mayor presencia de granos orientados hacia direcciones entre la $\langle 122 \rangle$ y la $\langle 111 \rangle$ (parte derecha del triángulo IPF). Las diferencias observadas en la orientación de los granos en cada material se pueden asociar a la presencia de un componente de textura específico, los cuales están asociados a diferentes etapas del proceso de recristalización. Las posiciones más significativas de las orientaciones de las texturas de recristalización para un material FCC han sido identificadas por Humphreys [22] y Segal [104] y se resumen en la Tabla 4.1.

Se debe tener en cuenta que independientemente de su intensidad, la textura del material inicial después del primer pase por ECAP, no se conserva. Incluso en la ruta C, en donde se supone que la textura se recupera cada dos pases. En conclusión la textura inicial generalmente no se recupera. Sin embargo, sí tiene un efecto sobre la evolución de la textura durante ECAP promoviendo el fortalecimiento de ciertos componentes de textura y

la reducción de otros. Se debe tener en cuenta que la textura inicial previa al proceso ECAP, puede provenir tanto de un material tratado térmicamente como de un proceso de manufactura al que fue sometida la muestra previo al proceso ECAP.

Tabla 4.1. Índices de Miller y ángulos de Euler de las orientaciones con texturas de recristalización para materiales FCC [22, 104].

Notación	$\{hkl\}\langle uvw \rangle$	Ángulos de Euler (°)		
		φ_1	Φ	φ_2
Cubo (C)	$\{001\}\langle 100 \rangle$	0/90	0/90	0/90
		45	0	45
Cubo rotado (RC)	$\{001\}\langle 110 \rangle$	0/90	0	45
Cubo _{RD}	$\{013\}\langle 100 \rangle$	0	22	0/90
Cubo _{ND}	$\{001\}\langle 310 \rangle$	22	0	0/90
Goss (G)	$\{011\}\langle 100 \rangle$	0	45	0/90
	$\{110\}\langle 001 \rangle$	90	90	45
Goss rotado (RG)	$\{110\}\langle 110 \rangle$	90	45	0
		0	90	45
Cobre (Cu)	$\{112\}\langle 111 \rangle$	90	35.26	45
Cobre rotado (RCu)	$\{112\}\langle 110 \rangle$	0	35.26	45
Brass (B)	$\{011\}\langle 211 \rangle$	35	45	0/90
	$\{110\}\langle 112 \rangle$	55	90	45
Brass rotado (RB)	$\{110\}\langle 111 \rangle$	35.26	90	45
		55	45	0/90
P	$\{011\}\langle 122 \rangle$	65	45	0/90
Q	$\{013\}\langle 231 \rangle$	58	18	0

Las texturas iniciales en materiales cúbicos pueden variar desde aleatorias (con intensidades entre 1.2-1.4), moderadas y simétricas (con intensidades entre 2-3) y fuertes y sin simetría (con intensidades >5-6) [31]. Con el fin de clarificar las diferencias significativas de los tres cobres en estudio, se procederá a hacer un análisis desde el punto de vista cristalográfico mediante el uso de figuras de polos y la función de distribución de orientación. Las figuras de polos patrón utilizadas para este análisis están proyectadas sobre los planos $\{100\}$, $\{110\}$ y $\{111\}$ y se muestran en la Figura 4.31.

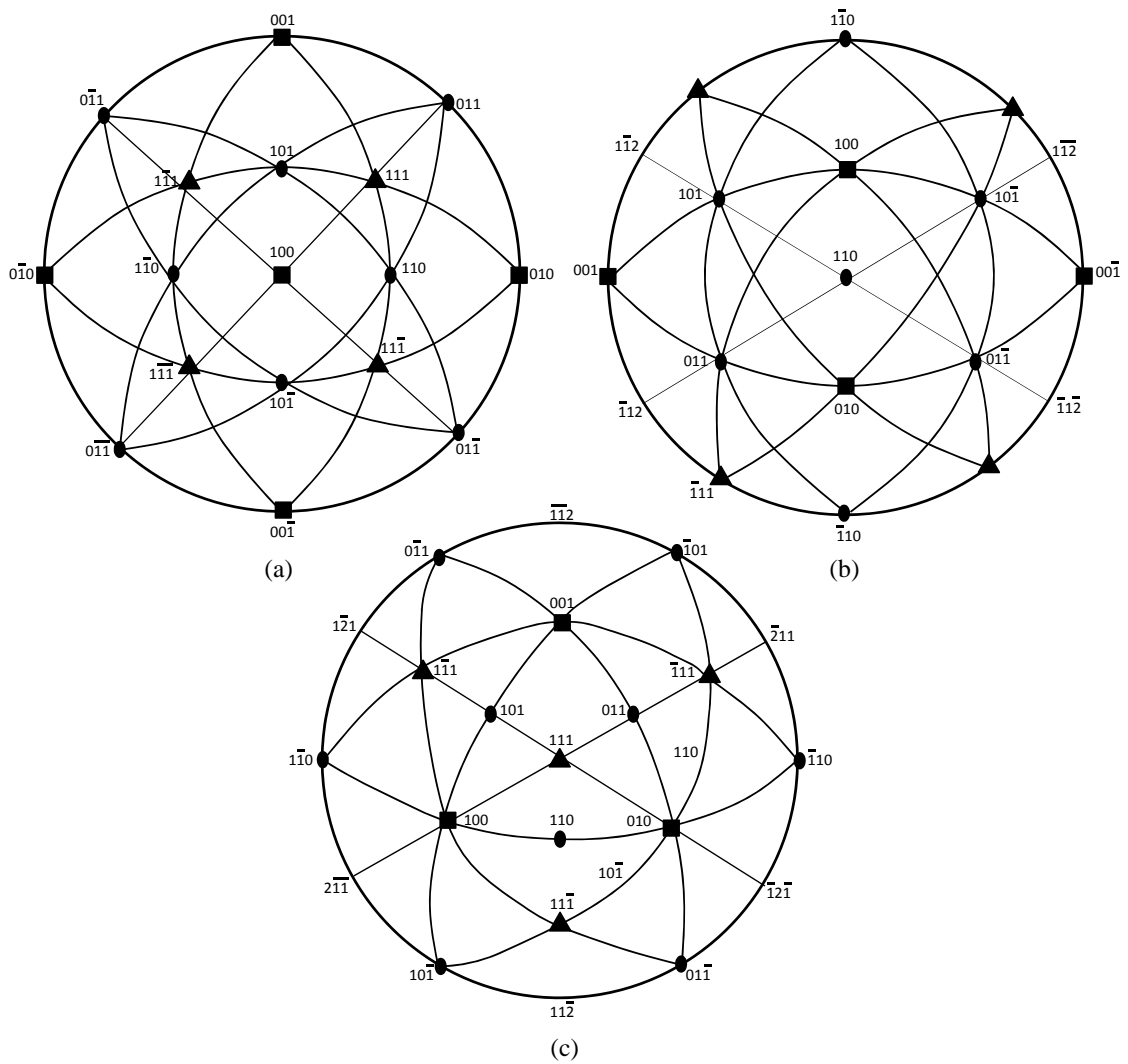


Figura 4.31. Proyecciones estereográficas patrón, (a) plano $\{100\}$, (b) plano $\{110\}$ y (c) plano $\{111\}$.

La Figura 4.32 muestra la textura en estado de recocido para los tres cobres en estudio, en forma de figuras de polos. En todos los casos se observa la presencia de una textura moderada con intensidades ≤ 4 para el cobre ETP1, ≤ 3.5 para el cobre FRHC y ≤ 4.5 para el cobre ETP2. En cuanto a las orientaciones preferentes en cada material, el análisis de la figura de polos $\{111\}$, muestra en los tres casos la presencia de fibras dúplex $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$. Además, cada material presenta características particulares en cuanto a las orientaciones preferentes, por ejemplo los cobres ETP1 y ETP2 muestran preferencia hacia las direcciones $[1\bar{1}0]$, $[101]$ y $[\bar{1}10]$, mientras que el cobre FRHC lo hace hacia las direcciones $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$ y $[\bar{2}11]$. Sin embargo, si se analizan las figuras de polos $\{100\}$ y $\{110\}$ se observan algunas diferencias adicionales entre los tres cobres. Por

ejemplo, el cobre ETP1 presenta una fuerte preferencia hacia componentes orientados en la direcciones $[0\bar{1}0]$ y $[010]$ y con una moderada presencia de componentes orientados hacia la dirección $[1\bar{1}1]$, $[1\bar{1}2]$, $[313]$, $[212]$ y $[\bar{1}1\bar{2}]$, entre otras.

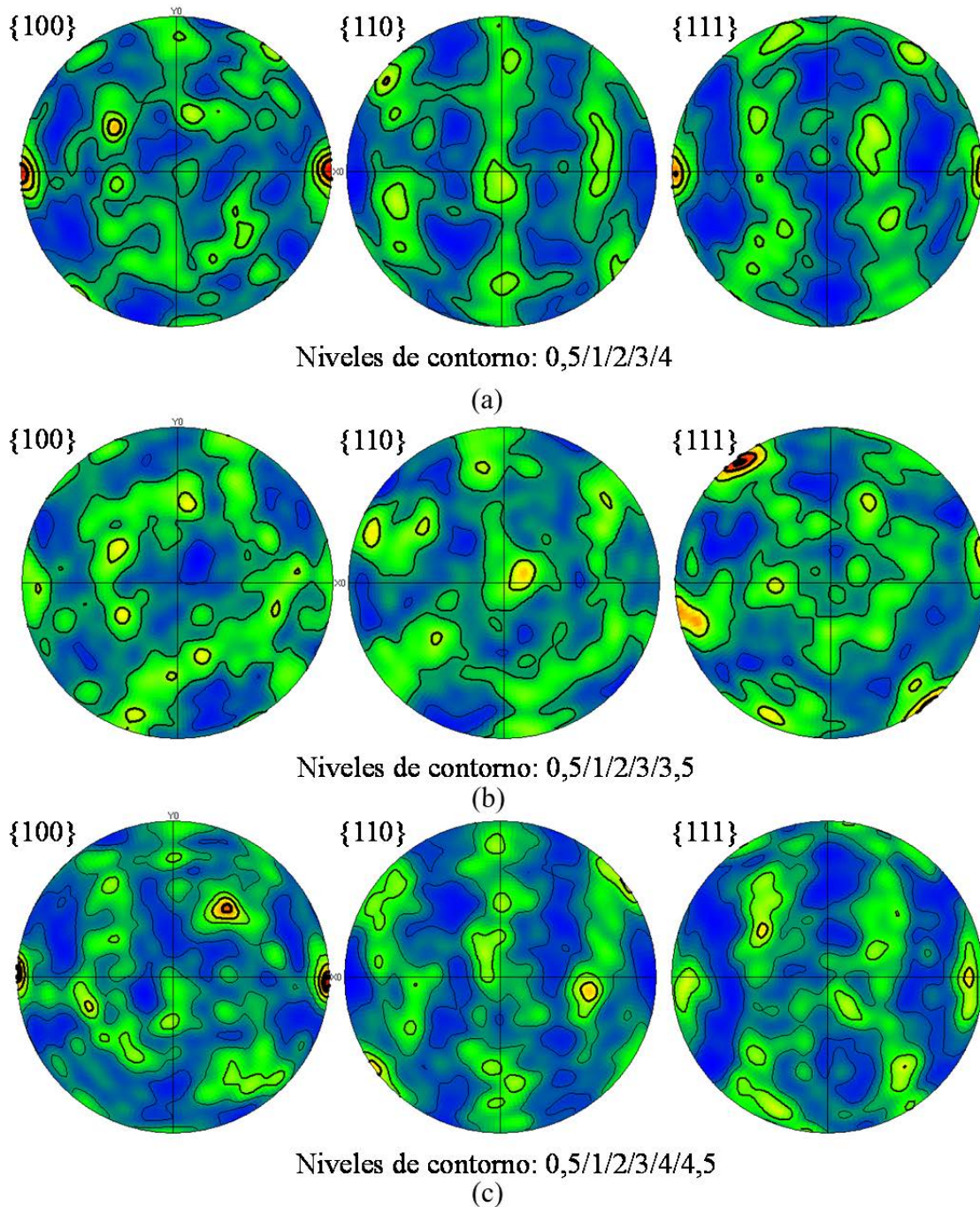


Figura 4.32. Figura de polos (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (d) cobre ETP2 en estado de recocido

En cuanto al cobre FRHC, presenta una leve preferencia hacia componentes orientados en la direcciones $[0\bar{1}0]$, $[010]$, $[2\bar{1}2]$, $[3\bar{1}3]$, $[0\bar{1}\bar{2}]$, $[0\bar{1}\bar{3}]$, $[0\bar{1}\bar{4}]$, $[031]$, $[041]$, $[04\bar{1}]$

y $[03\bar{1}]$, entre otras. Para el caso del cobre ETP2, este material presenta una fuerte preferencia hacia componentes orientados en la direcciones $[0\bar{1}0]$, $[010]$ y $[111]$ y con una moderada presencia de componentes orientados hacia $[\bar{1}12]$, $[1\bar{1}\bar{2}]$, $[112]$, $[011]$, $[11\bar{2}]$, $[031]$, $[\bar{1}50]$, $[\bar{1}30]$ y $[\bar{1}20]$, entre otras. Este análisis es importante en especial para explicar el grado de anisotropía tanto del material inicial como del material procesado por ECAP, ya que la presencia de algunas fibras en el material inicial podría influenciar en gran medida el comportamiento del material después del proceso de deformación.

La Figura 4.33 presenta los ODFs para las muestras de cobre ETP1, FRHC y ETP2 en estado de recocido previo al proceso ECAP. Los materiales fueron analizados en simetría triclínica para identificar la simetría inicial. Se puede observar que los tres cobres presentan una simetría ortorrómbica ($0 < \phi < 90^\circ$) con una moderada textura de deformación, lo cual podría ser una indicación de un proceso incompleto de recristalización. Este comportamiento se observa en los tres materiales, por la presencia de altas fracciones de componentes pertenecientes a la fibra β , tales como el componente cobre y especialmente el Brass. Además, se observa una fuerte influencia de componentes intermedios como el P y el Brass rotado. En el caso de la fibra α , se presenta una alta fracción de componentes Goss y Brass, junto con una marcada influencia del componente cubo, particularmente Cubo RD, indicando que los cobres ETP presentan una mayor condición de recristalización que el cobre FRHC. Sin embargo, en el cobre FRHC, al ser un material con un grado de pureza menor que los cobres ETP, su textura de recristalización permite la presencia de componentes intermedios como Goss y Brass [22, 178].

Los materiales con una energía de falla de apilamiento media (SFE), tales como el cobre, típicamente presentan texturas de recristalización cubo $\{001\}\langle 100 \rangle$ con sus respectivas maclas de primera generación $\{122\}\langle 212 \rangle$ [37]. Se considera que este tipo de texturas proviene de núcleos que surgen de estructuras en forma de bandas, llamadas bandas cubo, que son parte de una microestructura deformada. Estas bandas cubo se pueden considerar como bandas de transición o granos deformados con una orientación cubo retenida [37]. En los cobres ETP los componentes de textura predominantes son Brass rotado (RB), Goss,

Cubo (RD) y Cube. En el caso del cobre FRHC los componentes de textura predominantes son Goss, P seguido por Brass rotado y Cube (RD).

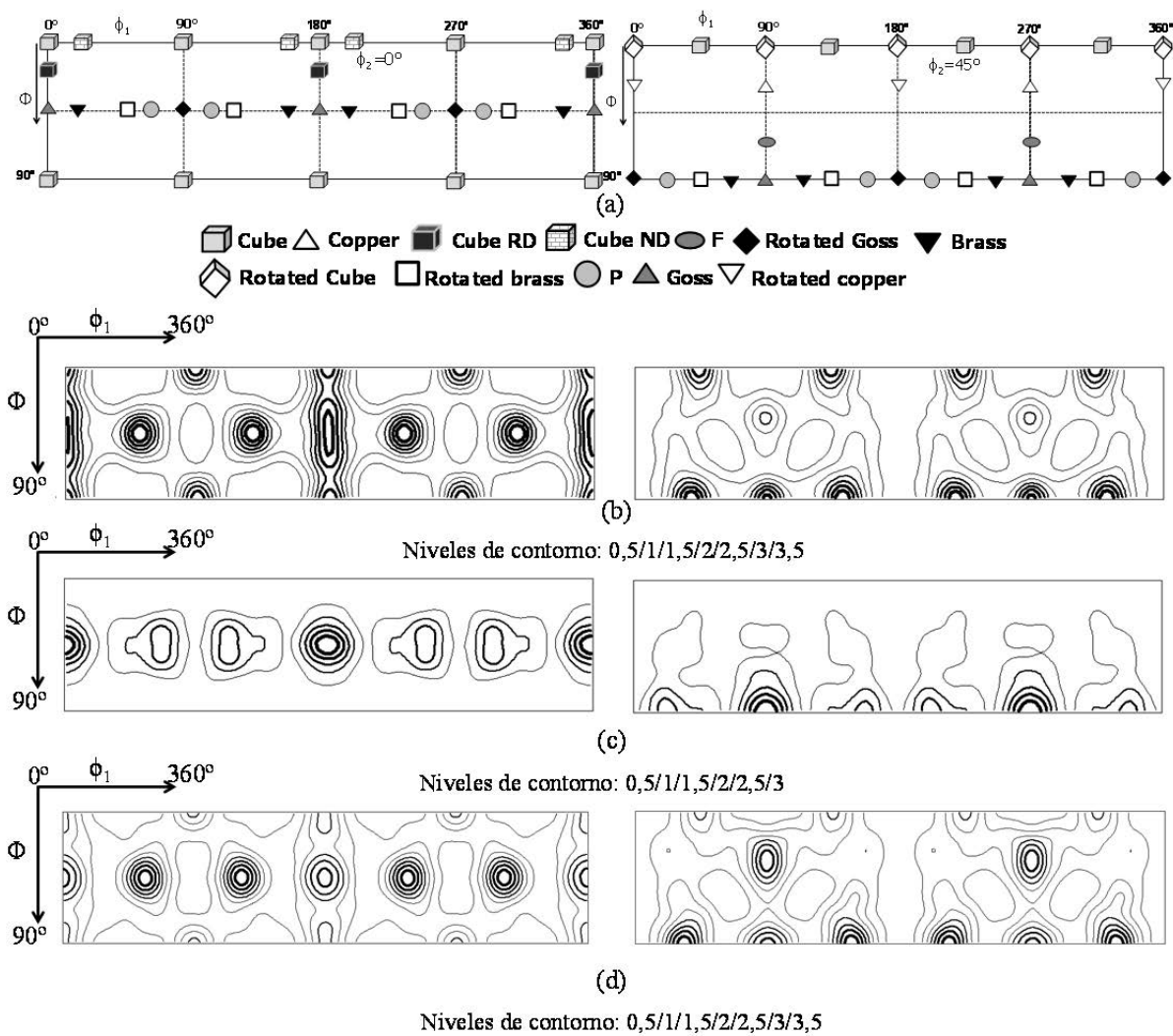


Figura 4.33. ODF (a) ideal, (b) cobre ETP1, (c) cobre FRHC y (d) ETP2 después de recocido a 600°C.

La Figura 4.34 resume los valores de intensidad de cada componente presente en ambos cobres. Los cobres ETP presentan componentes orientados en direcciones de recristalización, como $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$, mientras el cobre FRHC tiene una fuerte presencia de componentes de transición a componentes de recristalización tales como el P $\{011\} \langle 122 \rangle$. Sin embargo el cobre ETP2, presenta una mayor intensidad en el componente P y una menor proporción del componente cubo en comparación al cobre ETP1, lo que indicaría un menor estado de recristalización.

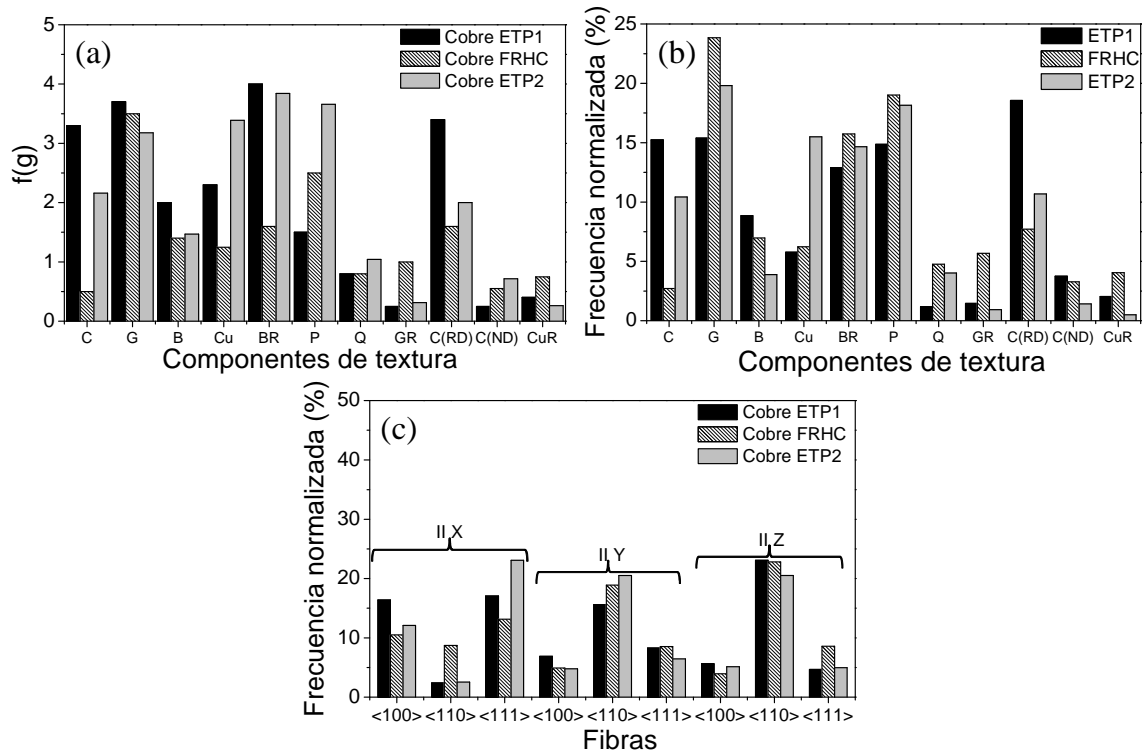


Figure 4.34 (a) Intensidad, (b) frecuencia de los componentes de textura y (c) fibras de textura del material inicial.

En cuanto al grado de anisotropía de los materiales iniciales, se observa la presencia en los tres cobres la prevalencia de la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Z$, con una frecuencia ligeramente inferior para la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Y$, y una marcada diferencia en el caso de la fibra $\langle 110 \rangle \parallel X$. Sin embargo, los cobres ETP1 y ETP2, también muestran una preferencia de las fibras $\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle \parallel X$. Nuevamente, este comportamiento indica que los tres materiales exhiben una ligera anisotropía incluso después de recocido.

4.4.2 Material deformado. La evolución de la textura durante ECAP está gobernada en mayor o menor medida por tres factores ya mencionados: La deformación aplicada, los mecanismos de deformación (sistemas de deslizamiento y de maclado) y la textura inicial. Sin embargo, cuando las matrices ECAP tienen un ángulo externo $\Psi > 0^\circ$ se presenta un caso especial, ya que la deformación aplicada no es completamente homogénea debido a la presencia de una distribución continua de planos cortantes (formando una especie de abanico), las cuales contribuyen a una desviación adicional en la evolución de la textura desde el modelo de corte simple [137]. Por esta razón, las texturas después de varios pases por ECAP típicamente exhiben algunas orientaciones predominantes con una continua

distribución a lo largo de fibras de orientación con textura de corte simple, donde se presentan dos áreas simétricas sobre el eje perpendicular tanto al plano normal de corte como a la dirección de corte.

Para analizar la evolución de la textura en un material, se debe entender el mecanismo de deformación impuesto sobre este. Segal y colaboradores [59, 104, 179] propusieron el modelo de corte simple (SS) como la descripción más fundamental para el modo de deformación en una extrusión ECAE. El modelo SS asume que el material experimenta corte simple en el plano de intersección de los dos canales (concentrando el corte en una región plana muy estrecha). Para que este modelo se cumpla no deben existir zonas redondeadas en la parte interna y externa del canal, el material procesado debe ser perfectamente plástico y no existir fricción. A pesar de que estas condiciones en la práctica rara vez se cumplen, el modelo SS puede ser una buena aproximación del primer modo de deformación en el material y útil cuando se modela el desarrollo de la textura.

En cuanto al comportamiento microestructural después de ECAP, se puede observar en la Figura 4.6 que tanto el cobre ETP1 como el FRHC después de 1 pase, presentan granos alargados orientados en dirección paralela al plano de corte del proceso ECAP ($\Phi/2$). Además, se pueden distinguir claramente algunas diferencias desde el punto de vista de la textura, en los dos materiales. Por ejemplo, se observa que el cobre ETP1 presenta una mayor presencia de granos orientados hacia direcciones situadas entre la zona comprendida por la dirección $\langle 023 \rangle$ y la dirección $\langle 101 \rangle$ por la parte inferior del triángulo IPF (ver Figura 4.15) y hacia direcciones situadas entre la zona comprendida por la dirección $\langle 113 \rangle$ y la dirección $\langle 111 \rangle$, parte superior del triángulo IPF. Para el caso del cobre FRHC, se presenta un comportamiento más homogéneo, sin embargo si se ve una leve preferencia hacia direcciones situadas entre la zona comprendida por la dirección $\langle 101 \rangle$ y la dirección $\langle 111 \rangle$ por la parte derecha del triángulo IPF. Además, se ven en los dos casos la presencia de pseudosimetrías, las cuales se presentan cuando dos orientaciones no se pueden distinguir fácilmente debido a rotaciones aparentes de sus ejes en estructuras del cristal de baja simetría.

Para el caso del material sometido a 2 pases por ECAP (ver Figura 4.7), se puede observar que tanto el cobre ETP1 y FRHC presentan granos alargados subestructurados. El cobre ETP1 no presenta una predominancia significativa en la orientación de sus granos, mientras que para el cobre FRHC prevalece la dirección $\langle 110 \rangle$. En los dos casos se

observa nuevamente la presencia de pseudosimetrías entre las direcciones comprendidas entre $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$.

Para el caso del material sometido a 3 pases por ECAP (ver Figura 4.8), se puede observar en el cobre ETP1 la presencia de granos alargados orientados hacia las direcciones $\langle 110 \rangle$, y $\langle 111 \rangle$ y de granos pequeños orientados en gran medida hacia la $\langle 100 \rangle$. Mientras que el cobre FRHC presenta predominancia de granos grandes subestructurados orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ y en menor medida a la dirección $\langle 110 \rangle$. Sin embargo se presenta un caso muy similar al del cobre ETP1, donde se presentan zonas compuestas de granos muy pequeños orientadas hacia la dirección $\langle 100 \rangle$. Este comportamiento podría ser el indicativo de la presencia de granos recristalizados discontinuamente durante el proceso ECAP [31]. En cuanto a las pseudosimetrías, se han reducido significativamente, lo cual puede deberse a que la microestructura se está regenerando, lo que hace más fácil la indexación de los granos.

Para el caso del material sometido a 4 pases por ECAP (ver Figura 4.9), se puede observar en el cobre ETP1 una microestructura heterogénea, compuesta de granos grandes (recristalizados) orientados principalmente hacia las direcciones comprendidas entre la zona $\langle 233 \rangle - \langle 100 \rangle$, pasando por direcciones intermedias como la $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ y $\langle 117 \rangle$. Además, se observa la presencia de una matriz deformada compuesta de granos pequeños orientados de forma aleatoria. Mientras que el cobre FRHC presenta una microestructura más homogénea en comparación al cobre ETP1. Sin embargo, se observan granos grandes subestructurados orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$, y alrededor de estos granos se observa la presencia de granos muy pequeños orientados preferencialmente hacia direcciones de recristalización como la $\langle 100 \rangle$, lo cual también fue observado en el cobre ETP1, lo que indica la presencia del proceso de recristalización. Además en este material se observa gran cantidad de granos orientados hacia direcciones de deformación como la $\langle 110 \rangle$, lo que indica que su microestructura no se encuentra del todo regenerada después de 4 pases por ECAP, lo cual se corrobora por el incremento nuevamente de las pseudosimetrías.

Para el caso del material sometido a 5 pases por ECAP (ver Figura 4.10), se puede observar en el cobre ETP1 una microestructura heterogénea, compuesta de granos grandes (recristalizados) orientados principalmente hacia las direcciones comprendidas entre la zona $\langle 233 \rangle - \langle 100 \rangle$, pasando por direcciones intermedias como la $\langle 111 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 113 \rangle$

y $\langle 117 \rangle$. Sin embargo, se observa también la presencia de granos orientados hacia direcciones de deformación como la $\langle 110 \rangle$, $\langle 123 \rangle$ y $\langle 634 \rangle$. Mientras que el cobre FRHC presenta una microestructura más homogénea en comparación al cobre ETP1, sin embargo, se observan granos grandes subestructurados orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$. Alrededor de estos granos se observa la presencia de granos muy pequeños orientados preferencialmente hacia direcciones de recristalización cercanas a la $\langle 100 \rangle$, lo cual también fue observado en el cobre ETP1, lo que de nuevo indica la presencia del proceso de recristalización. Además en los dos materiales se observa una gran cantidad de granos orientados hacia direcciones de deformación como la $\langle 110 \rangle$, lo que indica que la microestructura está nuevamente sometida a un proceso de refinamiento de grano, de acuerdo a lo planteado por Valiev en [4].

Para el caso del material sometido a 6 pases por ECAP (ver Figura 4.11), se puede observar en los dos materiales una microestructura heterogénea, compuesta de granos recristalizados orientados principalmente hacia las direcciones comprendidas entre la zona $\langle 012 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$, pasando por direcciones intermedias como la $\langle 110 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ y $\langle 117 \rangle$. Sin embargo, se observa también la presencia de granos orientados hacia direcciones de deformación como la $\langle 110 \rangle$, $\langle 123 \rangle$, $\langle 277 \rangle$, $\langle 133 \rangle$ y $\langle 634 \rangle$. Nuevamente se observa en los materiales la presencia de granos grandes subestructurados orientados hacia direcciones cercanas a la dirección $\langle 111 \rangle$, tales como la $\langle 233 \rangle$, $\langle 554 \rangle$ y $\langle 122 \rangle$. Alrededor de estos granos se observa la presencia de granos muy pequeños orientados preferencialmente hacia direcciones de recristalización cercanas a la $\langle 100 \rangle$.

Para el caso del material sometido a 7 pases por ECAP (ver Figura 4.12), se puede observar en el cobre ETP1 una microestructura heterogénea, compuesta de granos recristalizados orientados principalmente hacia las direcciones comprendidas entre la zona $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$. Sin embargo, se observan también granos recristalizados orientados hacia la dirección $\langle 110 \rangle$, los cuales podrían estar asociados a componentes de recristalización del tipo cobre rotado, cubo rotado o goss rotado. La correlación de estas direcciones con sus respectivos componentes de textura se hará más adelante mediante el análisis de la función de distribución de orientaciones (ODF). En cuanto al cobre FRHC, se observa una microestructura más homogénea que en el cobre ETP1 con presencia de granos

subestructurados, orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ rodeados de granos más pequeños orientados preferencialmente hacia direcciones localizadas entre las direcciones $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$. Además, se presentan granos orientados hacia la dirección $\langle 110 \rangle$ subestructurados, los cuales están en proceso de refinamiento y según la tendencia observada en los pases anteriores, presentan una transición en la rotación de sus ejes pasando de la dirección $\langle 110 \rangle$ a la $\langle 111 \rangle$ y posteriormente a direcciones de recristalización tales como la $\langle 100 \rangle$.

Para el caso del material sometido a 8 pases por ECAP (ver Figura 4.13), se puede observar tanto en el cobre ETP1 como el cobre ETP2, una microestructura heterogénea, compuesta de granos recristalizados orientados principalmente hacia las direcciones comprendidas entre la zona $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$. Sin embargo, se observan también granos recristalizados orientados hacia las direcciones $\langle 013 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 122 \rangle$, los cuales podrían estar asociados a componentes de recristalización del tipo cubo (ND), cobre rotado, cubo rotado o goss rotado y P (ver Tabla 1). Además, se observa una matriz deformada compuesta de granos finos con orientaciones cristalográficas aleatorias y algunos subestructurados, orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, se presenta una microestructura más homogénea que en los cobres ETP1 y ETP2, con presencia de granos subestructurados, orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ rodeados de granos más pequeños orientados preferencialmente hacia direcciones localizadas entre las direcciones $\langle 013 \rangle$ - $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$. Además, se presentan granos orientados hacia la dirección $\langle 110 \rangle$ subestructurados, los cuales y como se planteó anteriormente, se cree que están en proceso de refinamiento y según la tendencia observada en los pases anteriores, presentan una transición en la rotación de sus ejes pasando de la dirección $\langle 110 \rangle$ a la $\langle 111 \rangle$ y posteriormente a direcciones de recristalización tales como la $\langle 100 \rangle$. Lo interesante de estas transiciones es que se pueden dar por varias rutas, ya sea pasando desde $\langle 110 \rangle$ a $\langle 111 \rangle$ y luego a $\langle 100 \rangle$, o $\langle 110 \rangle$ a $\langle 112 \rangle$ y de ahí a $\langle 100 \rangle$ o $\langle 111 \rangle$ según sea el caso. Es importante mencionar que en casi todas estas transiciones, se pasa por direcciones de deformación típicas como las $\langle 123 \rangle$ y $\langle 634 \rangle$, las cuales en los casos en estudio presentan los valores más altos en cuanto a sus frecuencias relativas, lo que indica que la transición, $\langle 110 \rangle$ - $\langle 123 \rangle$ - $\langle 634 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$ es una de las importantes en la rotación de ejes producto del proceso ECAP. Como se planteó anteriormente, la correlación de estas direcciones con sus respectivos componentes de textura se hará más adelante mediante el análisis de la función distribución de orientaciones (ODF).

Para el caso del material sometido a 16 pases por ECAP (ver Figura 4.14), se puede observar en el cobre ETP1, una microestructura heterogénea, compuesta de granos recristalizados orientados principalmente hacia las direcciones comprendidas entre la zona $\langle 012 \rangle$ - $\langle 100 \rangle$ - $\langle 111 \rangle$. Sin embargo, se aprecia un comportamiento muy similar al procesado por 8 pases, donde los granos recristalizados están orientados hacia direcciones tales como $\langle 013 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 122 \rangle$, las cuales podrían estar asociadas a componentes de recristalización del tipo cubo (ND), cobre rotado, cubo rotado o goss rotado y P (ver Tabla 1). En cuanto a la matriz deformada, está compuesta de granos finos con orientaciones cristalográficas aleatorias y algunos subestructurados, orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$. En cuanto al cobre FRHC, se presenta una microestructura más homogénea que en el cobre ETP1, con presencia de granos subestructurados, orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ rodeados de granos más pequeños orientados preferencialmente hacia direcciones localizadas entre las direcciones $\langle 110 \rangle$ - $\langle 100 \rangle$ - $\langle 112 \rangle$. Además, se presentan granos orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ subestructurados, los cuales y como se planteó anteriormente, se cree que están en proceso de refinamiento y según la tendencia observada en los pases anteriores, presentan una transición en la rotación de sus ejes pasando de la dirección $\langle 110 \rangle$ a la $\langle 111 \rangle$ y posteriormente a direcciones de recristalización tales como la $\langle 100 \rangle$. Como se planteó anteriormente sobre las rutas seguidas en las transiciones de las orientaciones cristalográficas en los granos, se puede observar que la tendencia general es a la presencia de granos orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$ en la matriz deformada. En cuanto a los granos recristalizados, se observa la tendencia hacia las cercanías a la dirección $\langle 100 \rangle$ tanto para el cobre ETP1 como para el cobre ETP2.

4.4.2.1 Análisis de las texturas del material deformado por ECAP.

Con el fin de clarificar lo planteado anteriormente sobre la relación existente entre los ejes de rotación de los granos formados durante el proceso ECAP, se realizó un análisis profundo sobre los mecanismos de deformación activados en cada material y su efecto sobre el proceso de refinamiento de grano. Para esto, se utilizaron dos tipos de representaciones (figuras de polos y función distribución de orientaciones (ODF)), las cuales podrían individualmente explicar de forma particular cada caso pero sin embargo al utilizarlas de forma conjunta permiten un mayor entendimiento de todos los mecanismos

implicados durante el proceso, como son mecanismos de deformación y de recristalización. Para el estudio de las texturas generadas durante el proceso ECAP, se asumió la simetría triclinica ($0 < \phi < 360^\circ$) para los tres cobres, la cual se refiere a una rotación de 360° a través del eje TD (eje Z) de la matriz, y fueron definidas de acuerdo a la intensidad de las orientaciones ideales planteadas por Beyerlein et al. [32] y Li et al. [180], las cuales se resumen en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Orientaciones ideales para materiales FCC deformados por corte simple [32, 180].

Notación	{hkl}<uvw>	Ángulos de Euler (°)		
		ϕ_1	Φ	ϕ_2
A_1^*	$(111)[\bar{1}\bar{1}2]$	35.26	45	0/90
		125.26	90	45
A_2^*	$(111)[1\bar{1}\bar{2}]$	144.74	45	0/90
		54.74	90	45
A	$(1\bar{1}1)[110]$	0	35.26	45
\bar{A}	$(\bar{1}\bar{1}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}0]$	180	35.26	45
B	$(1\bar{1}2)[110]$	0/120	54.74	45
\bar{B}	$(\bar{1}1\bar{2})[\bar{1}\bar{1}0]$	60/180	54.74	45
C	{001}<110>	90	45	0/90
		0/180	90	45

En materiales FCC, la deformación por corte simple ocurre a lo largo de dos fibras principales (ver Figuras 4.35 y 4.36), denominadas como fibra β o fibra <110> (la cual es paralela a la dirección de corte) y se mueve desde el componente C a los componentes \bar{B} y \bar{A} (y debe ser simétrica cuando se mueve desde el C al componente B y A), y la fibra α , o fibra {111} (donde {111} es paralelo al plano de corte). Esta fibra se subdivide en dos fibras parciales: la fibra A_1 que se mueve desde el componente \bar{A} al componente A_1^* (y es simétrica en su desplazamiento desde el componente A_1^* al componente A) y la fibra A_2 , la cual se mueve desde el componente A al componente A_2^* (y es simétrica en su desplazamiento desde el componente A_2^* al componente \bar{A}) [37].

La Figura 4.35 muestra las fibras y los componentes ideales de un material FCC en una figura de polos sobre el plano {111}. Para el análisis de las texturas para matrices ECAP

con $\Phi=90^\circ$ se debe realizar una rotación negativa de 45° alrededor del plano TD (eje Z) (ver Figura 4.35a), permitiendo un cambio en los ejes coordenados del sistema, localizándolos sobre el plano cortante generado durante el proceso ECAP. En este orden de ideas el eje X pasara a ser X' y el eje Y pasara a ser Y'. El eje Z se mantiene fijo debido a que es el eje de rotación. La Figura 4.35b presenta la localización de las fibras y los componentes ideales generados después del proceso ECAP [181]. Además, se muestra en la Figura 4.35 un círculo con líneas punteadas que delimitada una zona donde es probable la presencia de la fibra cubo rotado y sobre esta zona, se sitúa la posible localización de componentes ideales del tipo cubo rotado $\{350\}||Y'$ y $\langle 530 \rangle ||X'$.

Las intensidades relativas de los componentes ideales dependen de la simetría de la prueba. En cuanto al corte simple implica una doble simetría alrededor del eje perpendicular tanto al plano de corte normal (SPN) como al vector de la dirección de corte (SD). Bajo esta simetría, el componente A tiene la misma intensidad del componente \bar{A} y el componente B la misma intensidad que el componente \bar{B} . Sin embargo, debido a que los componentes A_1^* y A_2^* no son simétricos con respecto a la operación de doble simetría, pueden desarrollar diferentes intensidades. En cuanto al componente C es simétrico consigo mismo. De acuerdo a los resultados obtenidos en esta investigación, tales como, la posición de los componentes ideales y la magnitud de sus desviaciones, se determinó que el mecanismo de deformación observado en los materiales en estudio fue el corte simple y no corte por ECAP, ya que las posiciones de los componentes ideales obtenidos presentan variaciones en comparación a los reportados para ECAP. Por ejemplo, la posición del componente C para ECAP es $(\varphi_1=135^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$, mientras que para el modelo de corte simple es $(\varphi_1=90^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$ y los componentes A_1^* y A_2^* para ECAP están localizados a $(\varphi_1=80.26^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$ y $(\varphi_1=9.74^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$, respectivamente [32]. Mientras que para corte simple los componentes A_1^* y A_2^* están localizados a $(\varphi_1=35.26^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$ y $(\varphi_1=144.74^\circ, \Phi=45^\circ, \varphi_2=0^\circ)$, respectivamente [180]. A continuación se hará un análisis más detallado del comportamiento de los sistemas de deslizamiento involucrados en cada material. Además, se identificarán los posibles componentes de textura asociados a procesos de recristalización, con el fin de correlacionarlos con el comportamiento observado en el análisis microestructural.

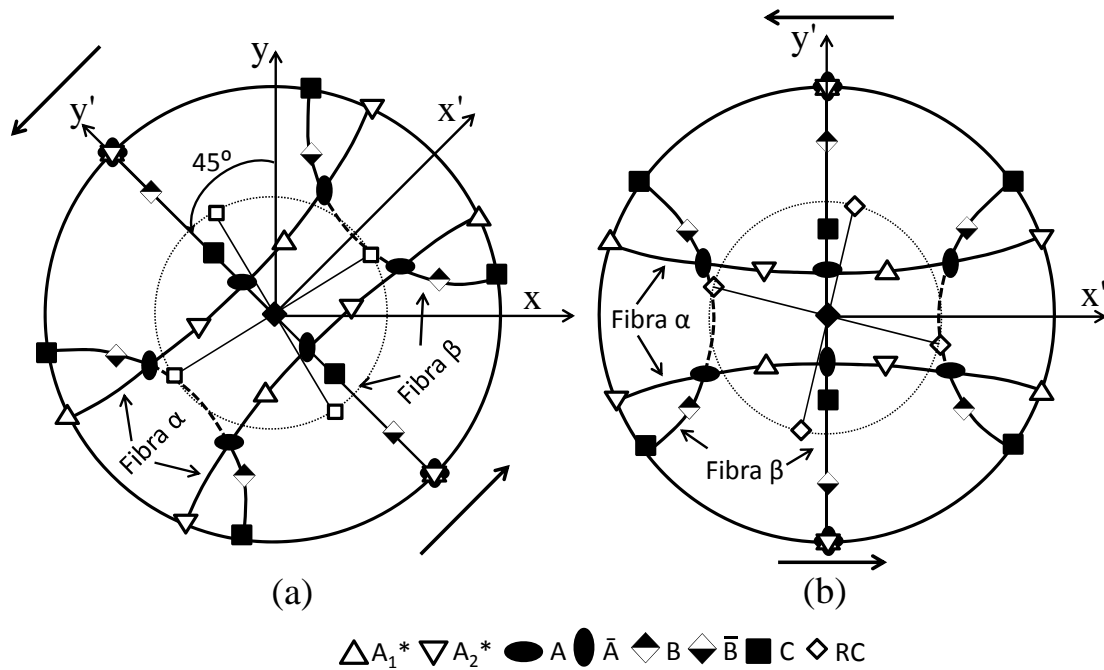


Figura 4.35. (a) Figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(z) para una matriz ECAP de 90° y (b) Orientaciones ideales de texturas de torsión (corte simple) para un metal FCC según la figura de polos $\{111\}$

Lo primero que se realizó fue el análisis de las desviaciones de los componentes ideales de acuerdo a la figura de polos $\{111\}$. Estas desviaciones fueron asociadas por Tóth [182] al incremento del parámetro “n”, el cual representa la forma de las líneas de flujo en el abanico generado en la unión de los dos canales en la matriz ECAP. A mayor valor de n, mayor serán las desviaciones obtenidas en la localización de los componentes ideales. Se debe tener en cuenta que este parámetro va a estar influenciado por la geometría de la matriz y por el sitio de medición de la textura.

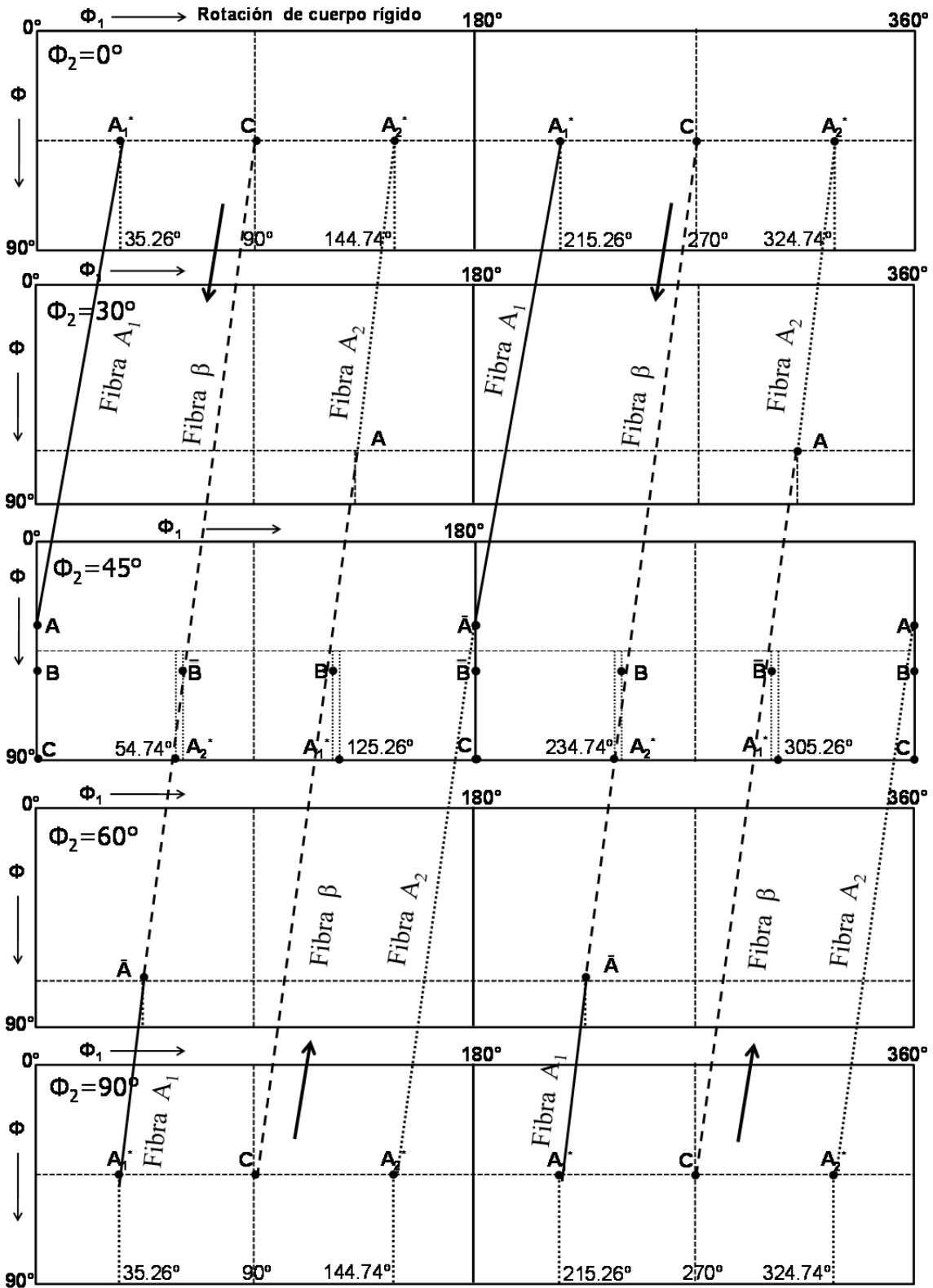


Figura 4.36. ODFs ideales en simetría triclinica de metales FCC deformados por corte simple

El sistema coordenado utilizado fue el sistema rotado $x'-y'$ presentado en la Figura 3.15 y la localización de los componentes ideales se hizo de acuerdo a la figura de polos de la

Figura 4.35b. La posición del componente ideal C está representado por el eje 1, mientras que el eje 2 representa la posición de varios componentes tales como A_1^* , A_2^* , A y \bar{A} . Sin embargo en la literatura se utiliza para localizar especialmente el componente A_1^* [37, 182]. Los ejes 1' y 2', representan las posiciones de los componentes C y A_1^* , respectivamente, obtenidos experimentalmente.

La Figura 4.37 muestra la figura de polos $\{111\}$ para el cobre ETP1 y FRHC después de 1 pase por ECAP. Para los dos cobres se puede observar una textura de corte simple con preferencia de la fibra β , con marcada presencia de sus componentes C, A y B para el cobre ETP1 y C, \bar{B} y \bar{A} para el cobre FRHC. Sin embargo, la presencia de la fibra α es bastante evidente, la cual está representada por su componente A_2^* para los dos materiales. En cuanto a las desviaciones de los componentes ideales, los dos materiales presentan desviaciones negativas, siendo menores para el cobre ETP1 en comparación a las del cobre FRHC. La desviación del componente C para el cobre ETP1 fue de $\Delta\theta_1 = -0.5^\circ$ y para el cobre FRHC fue de $\Delta\theta_1 = -4^\circ$, mientras que para el componente A_1^* fue de $\Delta\theta_2 = -1.5^\circ$ para el cobre ETP1 y de $\Delta\theta_2 = -3^\circ$ para el cobre FRHC. Cabe resaltar que las desviaciones negativas fueron atribuidas por Toth et al. [37], a un desplazamiento de los componentes de textura en dirección contraria al esfuerzo cortante aplicado.

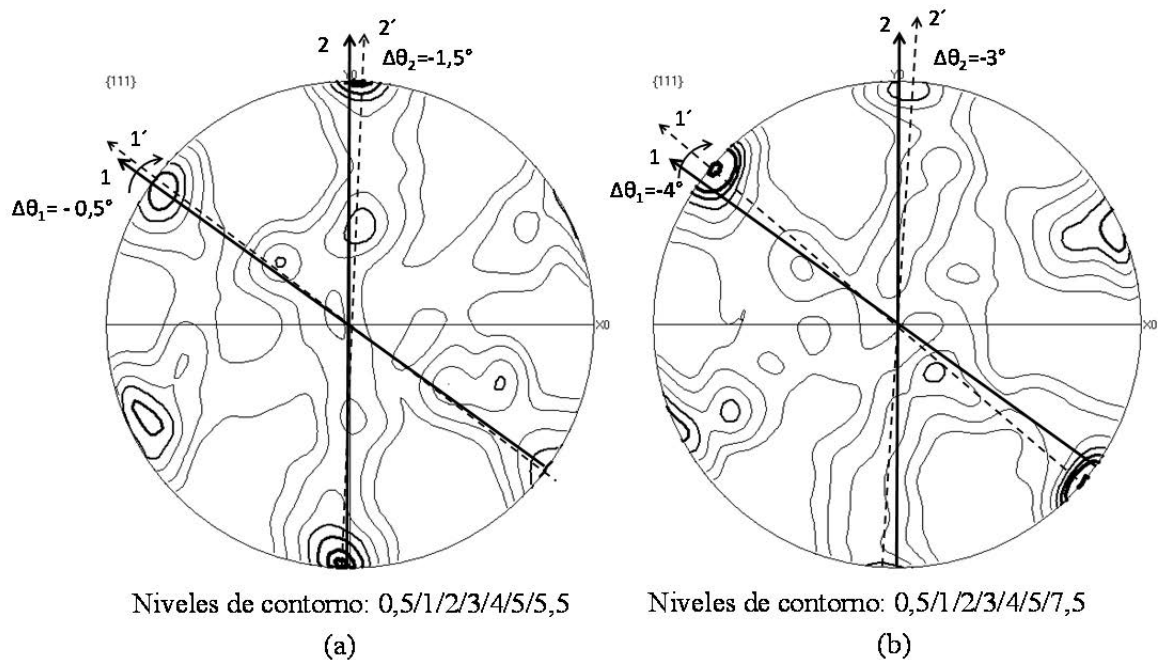


Figura 4.37. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de un pase por ECAP.

En la Figura 4.38 se puede observar que después de dos pases por ECAP, el cobre ETP1 presenta un incremento en el ángulo de desviación en comparación a las observadas después de 1 pase. Las desviaciones son del orden de $\Delta\theta_1 = -1.5^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = -4^\circ$ para el componente A_1^* . Mientras que para el cobre FRHC, se observa un cambio en el desplazamiento de los componentes, pasando de moverse en la dirección contraria al esfuerzo cortante aplicado a moverse en el sentido de aplicación del esfuerzo. Este comportamiento se confirma por la presencia de valores positivos en las desviaciones del orden de $\Delta\theta_1 = 5^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 0.5^\circ$ para el componente A_1^* . Para los dos cobres se puede observar que se mantiene la preferencia de la fibra β , con marcada presencia de los componentes A y B para el cobre ETP1 y C y A para el cobre FRHC. En cuanto a la fibra α , es más evidente para el cobre ETP1 que para el cobre FRHC, debido a la marcada presencia del componente A_2^* .

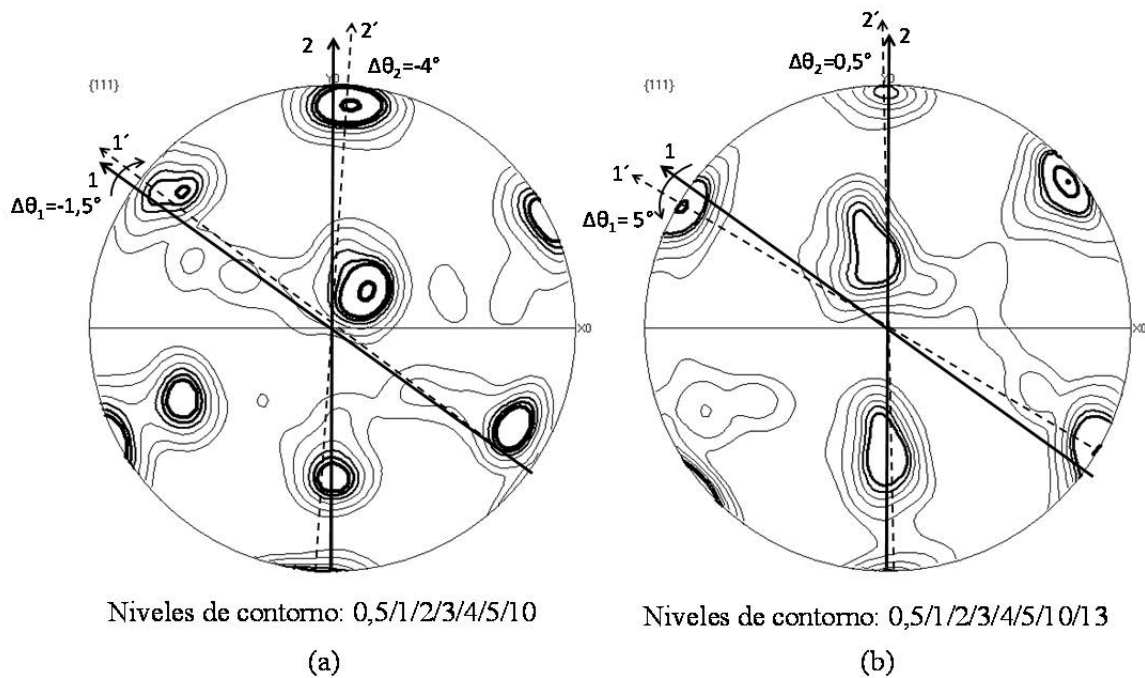


Figura 4.38. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dos pases por ECAP.

Después de tres pases por ECAP (ver Figura 4.39), para el cobre ETP1 se observa una equivalencia en magnitud pero no en dirección entre el componente C ($\Delta\theta_1 = 1.5^\circ$) y el A_1^* ($\Delta\theta_2 = -1.5^\circ$). Mientras que para el cobre FRHC, se nota un incremento en las desviaciones en el sentido de aplicación del esfuerzo del orden de $\Delta\theta_1 = 8^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 2.5^\circ$ para el componente A_1^* . En cuanto a las fibras, los dos

cobres mantienen la preferencia de la fibra β , con marcada presencia de los componentes C y A/\bar{A} para el cobre ETP1 y A/\bar{A} y B/\bar{B} para el cobre FRHC.

En relación a la fibra α , se observa un comportamiento equivalente entre los componentes A_1^* y A_2^* para los dos materiales. Además, según lo planteado en la Figura 4.35b, se observa para el cobre ETP1 la presencia de componentes cubo rotado de baja intensidad, lo que indica la presencia del proceso de recristalización en este material.

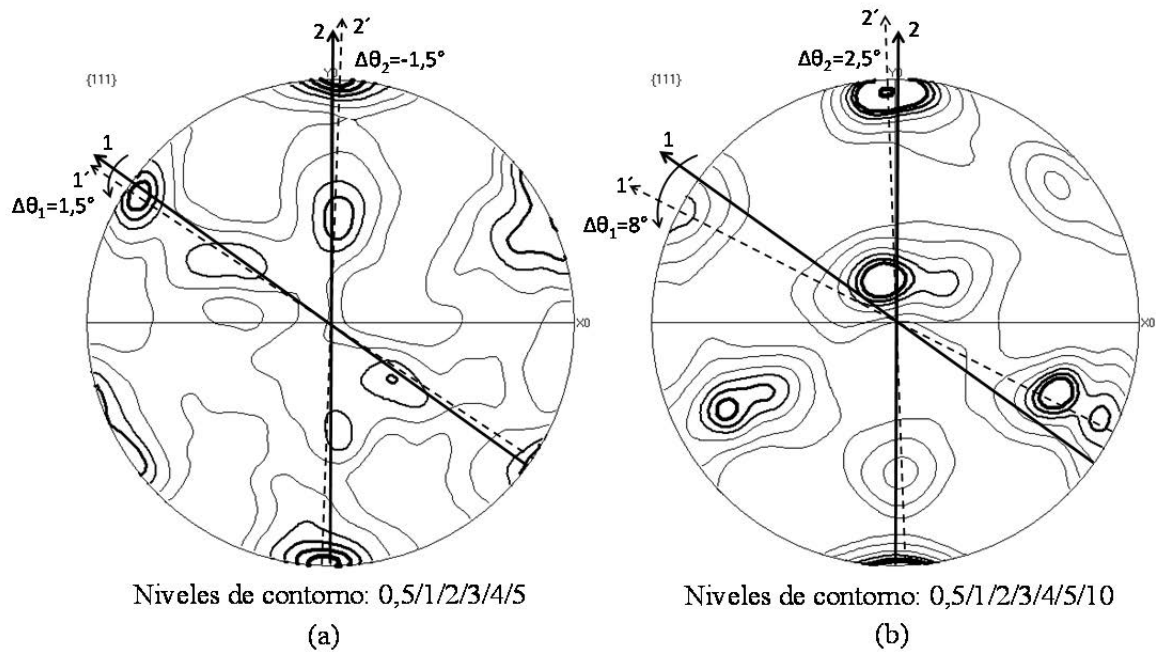


Figura 4.39. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de tres pases por ECAP.

Después de 4 pases por ECAP o a una deformación equivalente de ~ 4 (Figura 4.40), se observa para los dos materiales, un incremento en la magnitud de las desviaciones en el sentido de aplicación del esfuerzo (sentido positivo), especialmente para el componente C. Las magnitudes de las desviaciones para el cobre ETP1 fueron del orden de $\Delta\theta_1 = 7^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 3^\circ$ para el componente A_1^* . Mientras que para el cobre FRHC solo se observaron variaciones para el componente C del orden de $\Delta\theta_1 = 10^\circ$. En cuanto a las fibras, el cobre ETP1 mantiene la preferencia de la fibra β , con marcada presencia de los componentes A/\bar{A} y B/\bar{B} . Además, se notan la presencia de componentes adicionales, orientados hacia las direcciones $\langle 112 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, las cuales pueden estar asociados con componentes de recristalización tales como cubo ND, cubo y brass rotado,

entre otros. En cuanto al cobre FRHC, se nota la predominancia de la fibra α , con una intensidad equivalente entre sus componentes A_1^* y A_2^* . Sin embargo, la fibra β mantiene todavía una relativa importancia. Además, también se nota la presencia de componentes de recristalización de baja intensidad del tipo cubo rotado, muy similares a los observados para el cobre ETP1 después de 3 pases.

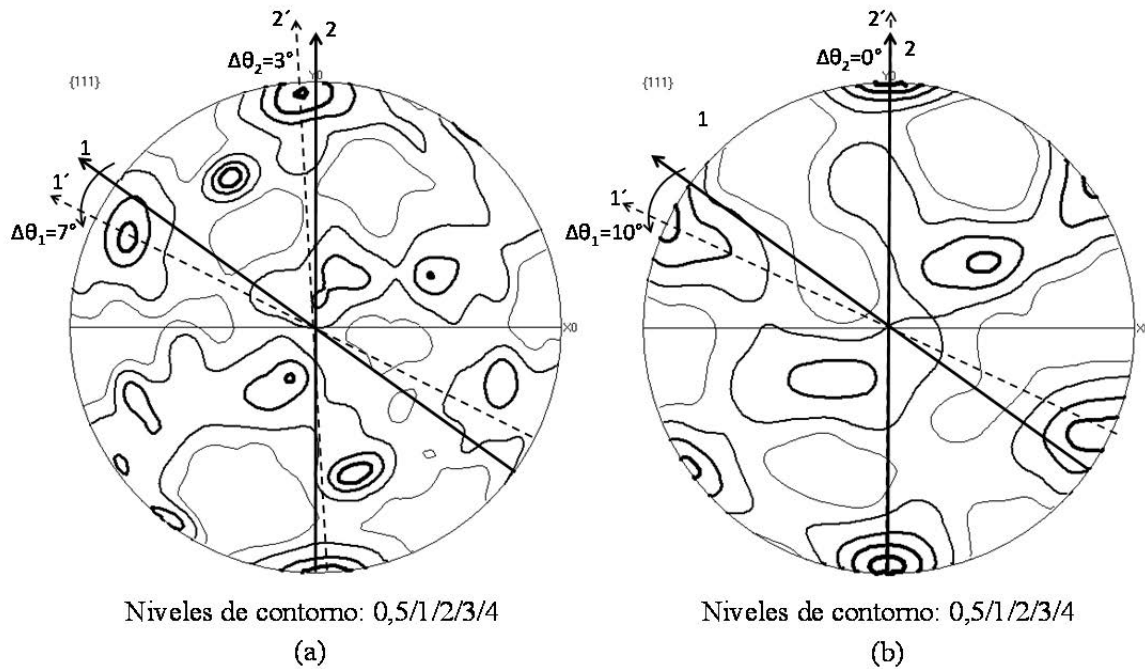


Figura 4.40. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cuatro pases por ECAP

Después de 5 pases por ECAP (Figura 4.41), en donde se supone que inicia un nuevo proceso de refinamiento de grano (ver Figura 4.10), se observa un comportamiento muy particular para los dos materiales, en comparación al observado después de 1 pase. Se presenta un cambio en el sistema de deslizamiento principal, pasando del componente C ($\{001\} \langle 110 \rangle$) a componentes como el A_1^* ($\{111\} [\bar{1} \bar{1} 2]$) y A_2^* ($\{111\} [11\bar{2}]$). Vale la pena resaltar que la fibra β , sigue siendo muy importante en el proceso de deformación de los dos materiales, especialmente en el cobre FRHC, con una marcada presencia de los componentes A/\bar{A} y B/\bar{B} . Además, se observa para el cobre ETP1, nuevamente la presencia de componentes de recristalización similares a los observados después de 4 pases. En cambio para el cobre FRHC su comportamiento es más parecido al obtenido después de 1 pase. En cuanto a las desviaciones, se observan valores más bajos y en el sentido contrario de aplicación del esfuerzo del orden de $\Delta\theta_1 = -3.5^\circ$ para el componente C

y de $\Delta\theta_2 = -1^\circ$ para el componente A_1^* para el cobre ETP1. Mientras que para el cobre FRHC se observaron variaciones más elevadas y en el sentido de aplicación del esfuerzo del orden de $\Delta\theta_1 = 10^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 0.5^\circ$ para el componente A_1^* .

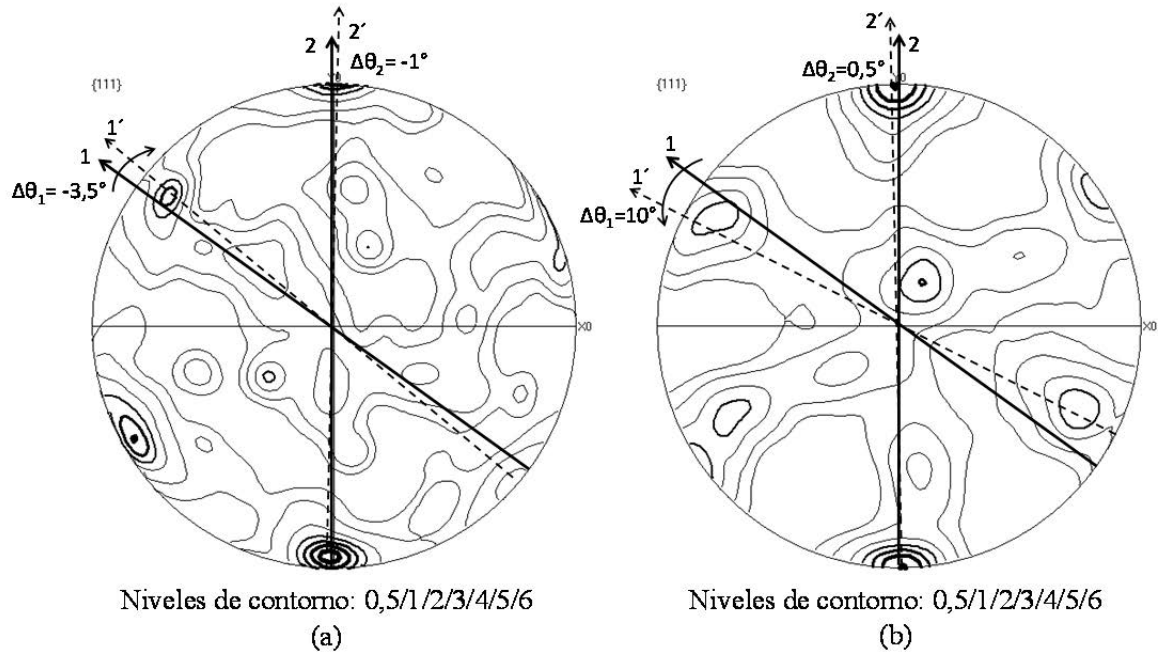


Figura 4.41. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de cinco pases por ECAP

Después de 6 pases por ECAP (Figura 4.42), se observa para el cobre ETP1 un comportamiento muy equilibrado entre las fibras α y β , sin embargo, los componentes A_1^* y A_2^* muestran una ligera preferencia en comparación a los componentes intermedios de la fibra β , tales como A/\bar{A} y B/\bar{B} . Además, se observan componentes adicionales orientados hacia direcciones tales como $\langle 112 \rangle$, $\langle 310 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$ los cuales pueden ser asociados a procesos de recristalización. En cuanto al cobre FRHC, se observa una preferencia de la fibra β , especialmente representada por el componente C, seguido por un comportamiento equilibrado de los componentes A_1^* y A_2^* . En cuanto a las desviaciones, se observan valores para el cobre ETP1 del orden de $\Delta\theta_1 = -2^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = -3.5^\circ$ para el componente A_1^* . Mientras que para el cobre FRHC se observaron variaciones más elevadas y en el sentido de aplicación del esfuerzo del orden de $\Delta\theta_1 = 6^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 1.5^\circ$ para el componente A_1^* .

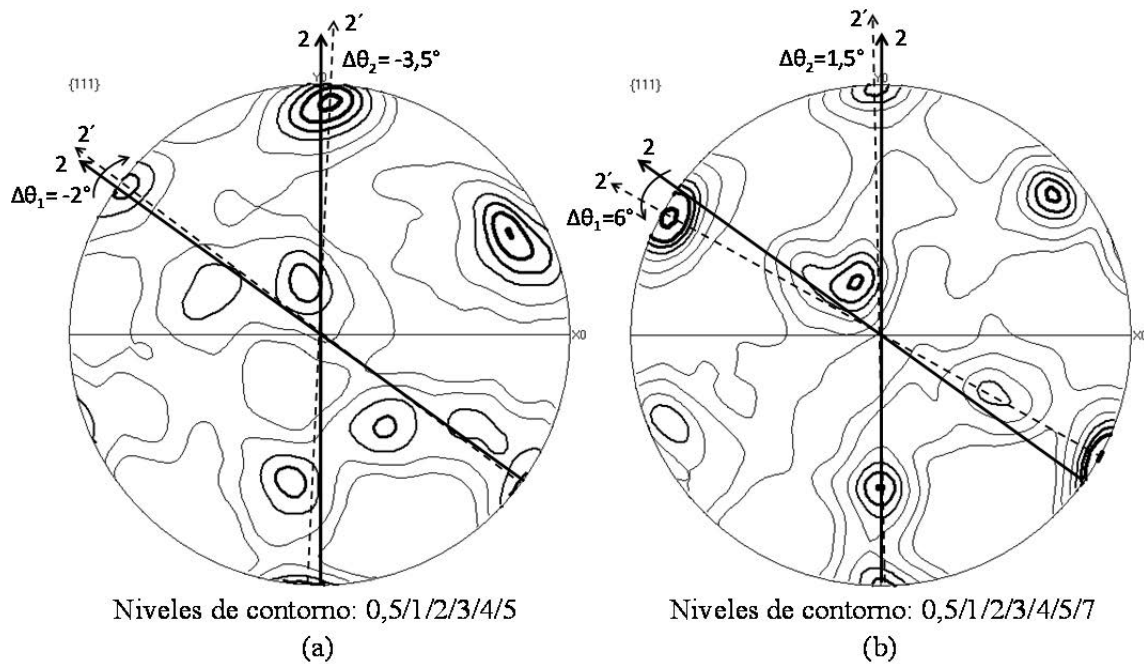


Figura 4.42. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de seis pases por ECAP

Después de 7 pases por ECAP (Figura 4.43), se observa para el cobre ETP1 una prevalencia de la fibra α , especialmente la fibra A_1 , la cual se mueve desde los componentes $A_1^* \rightarrow A$ y es simétrica con $\bar{A} \rightarrow A_1^*$ (ver Figura 4.36). Además, se notan la presencia de componentes adicionales similares a los observados después de 4 pases los cuales están orientados hacia direcciones tales como $\langle 112 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, y que pueden asociarse a componentes de recristalización tales como cubo ND, cubo y brass rotado, entre otros. En cuanto al cobre FRHC, se observa una preferencia de la fibra β , especialmente representada por el componente B/\bar{B} , seguido por un comportamiento equilibrado de los componentes C, A_1^* y A_2^* . Además, también se observan componentes de recristalización, los cuales son menos intensos que para el cobre ETP1. En cuanto a las desviaciones, se observan valores para el cobre ETP1 del orden de $\Delta\theta_1 = -1^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = -2^\circ$ para el componente A_1^* . Mientras que para el cobre FRHC se observaron variaciones más elevadas y en el sentido de aplicación del esfuerzo del orden de $\Delta\theta_1 = 6^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = -0.5^\circ$ para el componente A_1^* . Vale la pena resaltar que para los dos materiales, el comportamiento de los componentes en cuanto a su localización entre el sexto y séptimo pase es prácticamente estable.

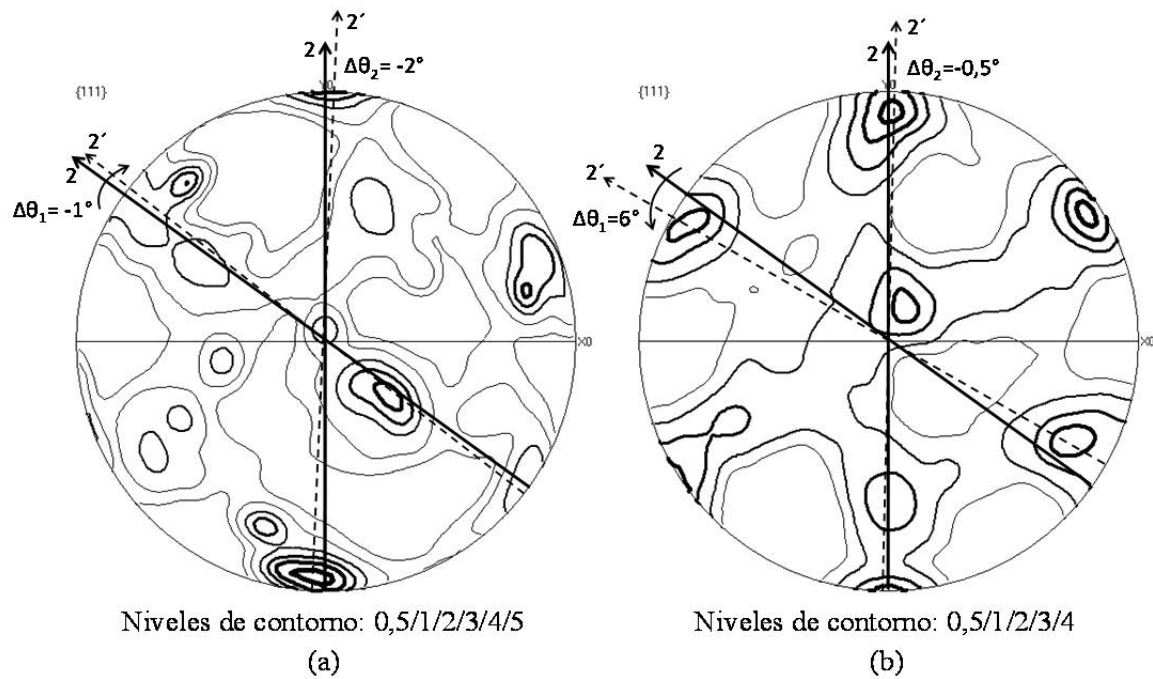


Figura 4.43. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos $\{111\}$ sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de siete pases por ECAP

Después de 8 pases por ECAP (ver Figura 4.44), se puede observar un nuevo incremento en el tamaño de las desviaciones, para los materiales investigados. Se observan valores para el cobre ETP1 en el sentido contrario a la aplicación del esfuerzo del orden de $\Delta\theta_1 = -6^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = -2^\circ$ para el componente A_1^* . Mientras que para el cobre FRHC y ETP2 se observaron variaciones más elevadas y en el sentido de aplicación del esfuerzo. Los valores obtenidos fueron del orden de $\Delta\theta_1 = 10^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 2.5^\circ$ para el componente A_1^* para el cobre FRHC y del orden de $\Delta\theta_1 = 9^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 1.5^\circ$ para el componente A_1^* para el cobre ETP2. En cuanto a las fibras presentes en los materiales, se observa para el cobre ETP1 un comportamiento muy similar al observado después de 7 pases con una prevalencia de la fibra α , especialmente la fibra A_1 , la cual se mueve desde los componentes $A_1^* \rightarrow A$ y es simétrica con $\bar{A} \rightarrow A_1^*$. Además, también se nota la presencia de componentes adicionales asociados a componentes de recristalización similares a los observados después de 4 pases. Para el cobre FRHC, se observa un comportamiento equilibrado entre las fibras. La fibra α está representada por los componentes A_1^* y A_2^* , mientras la fibra β está representada por la porción comprendida entre $\bar{B} \rightarrow \bar{A}$ la cual es simétrica con $B \rightarrow A$. En cuanto a los

componentes de recristalización, el comportamiento es muy similar al observado después de 7 pases.

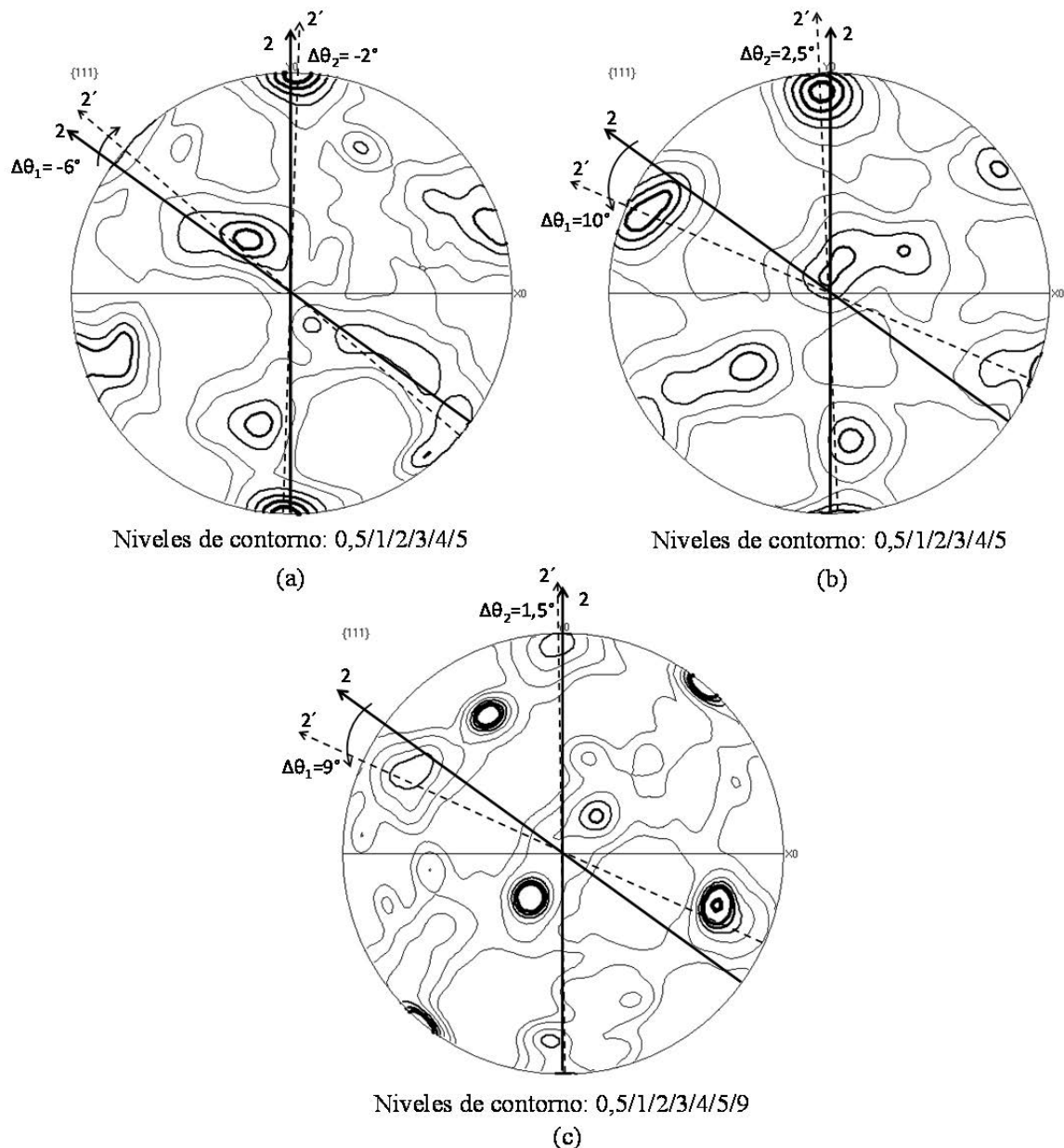


Figura 4.44. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2 después de ocho pases por ECAP

En cuanto al cobre ETP2, se observa un comportamiento muy particular, ya que no son representativos los componentes principales de las fibras α y β . Sin embargo, el material muestra preferencia hacia la fibra β , la cual está representada por sus componentes

intermedios como A/\bar{A} y B/\bar{B} , seguido por un comportamiento equilibrado pero mucho menos intenso de los componentes C, A_1^* y A_2^* . En cuanto a los componentes de recristalización, el comportamiento es muy similar al observado para el cobre ETP1 después de 4 pases, pero más intenso.

Después de 16 pases por ECAP (Figura 4.45), se puede observar para los dos materiales, un comportamiento muy similar al observado después de 7 pases. Los valores obtenidos para el cobre ETP1 fueron del orden de $\Delta\theta_1 = -2^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = -3^\circ$ para el componente A_1^* . Mientras que para el cobre FRHC los valores fueron del orden de $\Delta\theta_1 = 6^\circ$ para el componente C y de $\Delta\theta_2 = 1.5^\circ$ para el componente A_1^* .

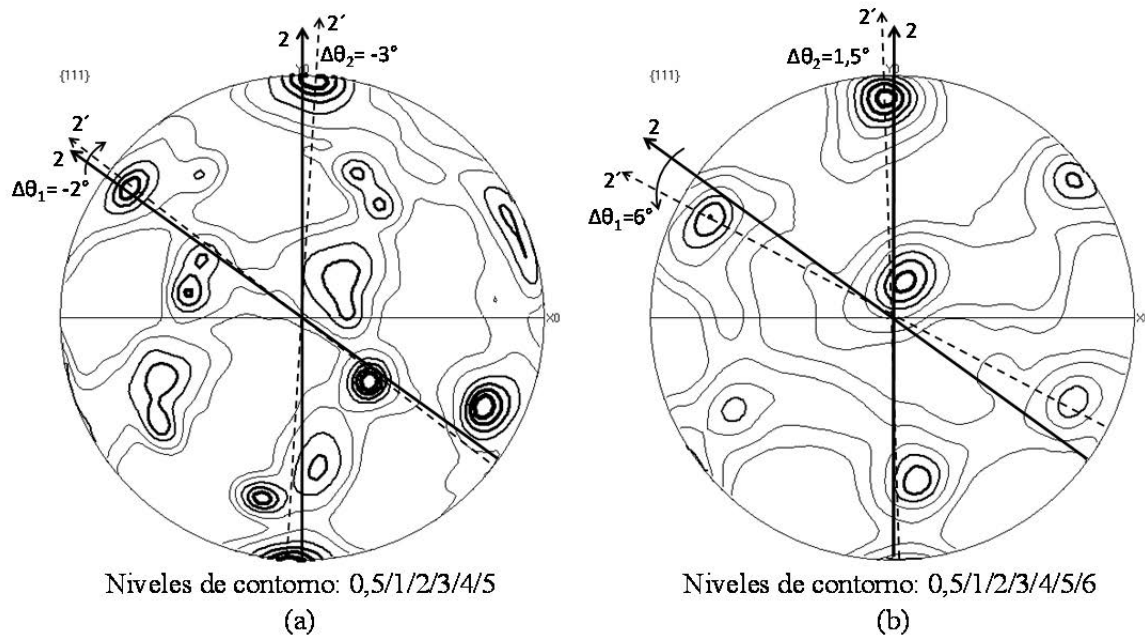


Figura 4.45. Desviaciones de los componentes ideales en la figura de polos {111} sobre el plano TD(Z). (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC después de dieciséis pases por ECAP

En cuanto a las fibras presentes en los materiales, se observa para el cobre ETP1 un comportamiento muy similar al observado después de 7 pases con una prevalencia de la fibra α , especialmente la fibra A_1 , la cual se mueve desde los componentes $A_1^* \rightarrow A$ y es simétrica con $\bar{A} \rightarrow A_1^*$. Además, también se nota pero en menor proporción, la presencia de la fibra β , la cual está representada por la porción comprendida entre $\bar{B} \rightarrow \bar{A}$ la cual es simétrica con $B \rightarrow A$. Para el cobre FRHC, se presenta un comportamiento similar al del cobre ETP1 en la fibra β . Sin embargo, se nota una moderada presencia de la fibra α

representada por la presencia de los componentes A_1^* y A_2^* . En cuanto a los componentes de recristalización se observan en gran medida en el cobre ETP1, los cuales están orientados hacia direcciones tales como $\langle 112 \rangle$, $\langle 310 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, las cuales pueden estar asociados a componentes de recristalización tales como cubo ND, cubo y brass rotado, entre otros.

En conclusión las desviaciones reportadas anteriormente han sido planteadas por varios autores, los cuales difieren en las razones por las cuales se producen. Por ejemplo, Toth et al. [182] y Li et al. [183] las vinculan a heterogeneidades producidas durante el flujo del material por la matriz ECAP, asociándolo a la presencia de un abanico de planos cortantes al cual está sometida la muestra durante el proceso ECAP, especialmente en matrices con $\Psi > 0^\circ$ o en algunos casos al efecto de la fricción durante el proceso. Vale la pena resaltar, que el comportamiento de la textura no es homogéneo en las piezas sometidas a ECAP, ya que si el análisis se realiza en zonas muy cercanas a la parte superior de la probetas, se podrían obtener una desviación de los componentes hacia el sentido anti horario, en comparación con los valores teóricos reportados. Por otro lado, Toth [182] también plantea que una forma de relacionar la desviación obtenida, con el tipo de esfuerzo cortante al cual fue sometido el material, sería mediante el signo de la desviación. Por lo tanto, si la desviación es negativa implicaría que los componentes de textura se han desplazado en el sentido opuesto a la dirección de aplicación del esfuerzo cortante.

En cuanto al comportamiento de los componentes de textura, se observa que a medida que la deformación por ECAP se incrementa, se producen cambios en los sistemas de deslizamiento para los materiales en estudio. Para el caso del cobre ETP1 se presentó una leve preferencia de la fibra β , (componentes C, A/\bar{A} y B/\bar{B}) hasta el tercer pase, la cual fue disminuyendo con el incremento de la deformación, hasta equilibrarse con la fibra α en el cuarto pase. Después del quinto, se observa una preferencia de la fibra α , (componentes A_1^* y A_2^*), con una moderada presencia A/\bar{A} y B/\bar{B} . En cuanto al cobre FRHC, el comportamiento es más complejo, ya que en el primer pase, el material deforma equilibradamente por las dos fibras α y β , pero en el segundo pase muestra una preferencia a deformar por la fibra β , debido a la alta proporción del componente C. A mayores deformaciones, el comportamiento vuelve a ser equilibrado, con una mayor actividad de

los componentes secundarios de las fibras A/\bar{A} y B/\bar{B} . Sin embargo, en el sexto pase, se observa una mayor preferencia de la fibra β , especialmente de su componente C.

Función de distribución de orientación.

En cuanto al análisis de los componentes de textura mediante la función de distribución de orientaciones (ODF), se observa que los dos cobres presentan una simetría monoclinica ($0 < \phi < 180^\circ$), debido a que sus componentes son simétricos cada 180° y las intensidades de sus componentes B/\bar{B} y A/\bar{A} son prácticamente iguales. Esto es de algún modo contradictorio con algunos resultados reportados en la literatura, donde este comportamiento es solamente observado cuando el material es procesado por ECAP siguiendo la ruta A o C, pero no cuando se procesan por la ruta Bc, donde usualmente se observa una simetría triclinica [32]. La Figura 4.46 resume las intensidades de los componentes para los materiales en estudio.

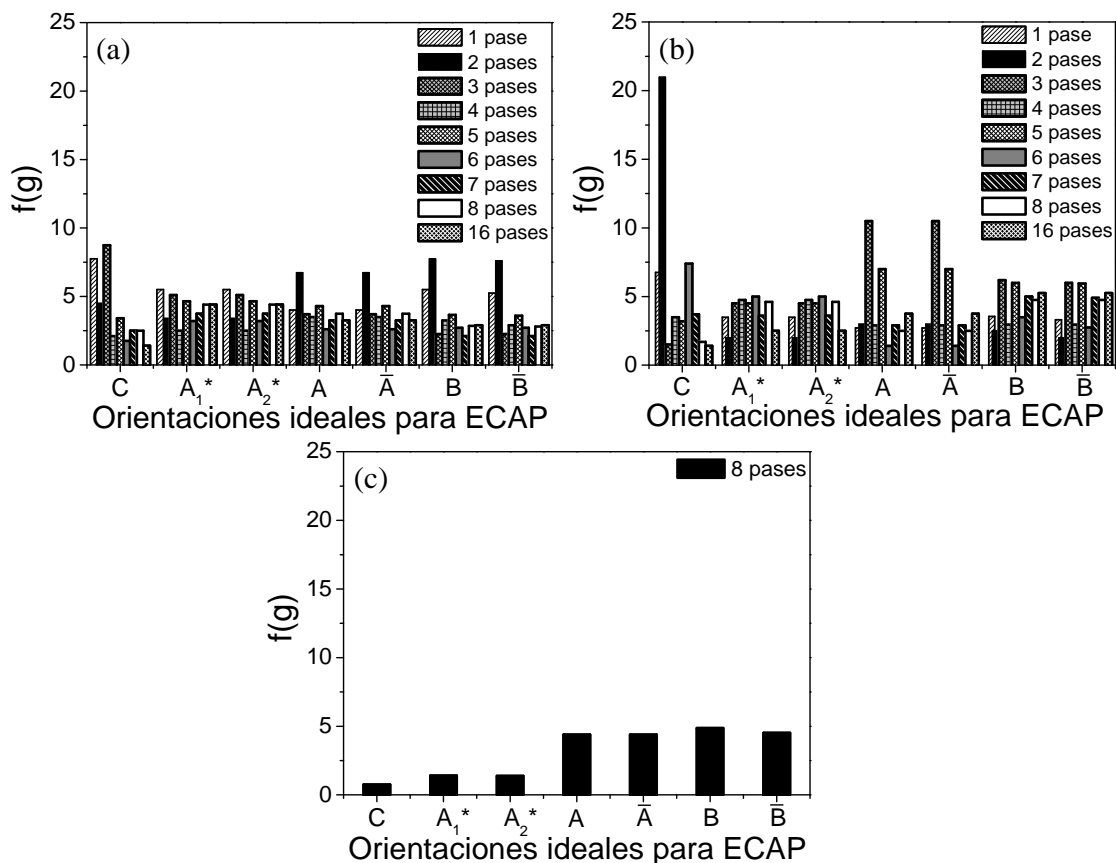


Figura 4.46. Evolución de las intensidades para los componentes ideales de textura con el número de pases por ECAP para (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2.

La evolución de la textura de los dos materiales deformados por ECAP se resume en las Figuras 4.47 – 4.55. De acuerdo a la Figura 4.47, los dos cobres procesados por ECAP presentan una textura de corte simple, donde después del primer pase, los dos materiales muestran una preferencia a deformar por la fibra β , debido a la alta proporción del componente C, con una moderada presencia de los componentes B/\bar{B} y A/\bar{A} . Esto es consistente con Suwas et al. [137], quienes reportaron que cobres con diferentes grados de pureza y con presencia de una fuerte textura inicial orientada hacia la fibra $\langle 110 \rangle$ presentan después del primer pase por ECAP, un fuerte componente C. Sin embargo, si la textura después del primer pase es débil, Beyerlein et al. [32], reportaron que el componente principal en el segundo pase sería el A_1^* y los componentes B/\bar{B} se fortalecen gradualmente con el incremento del número de pases por ECAP.

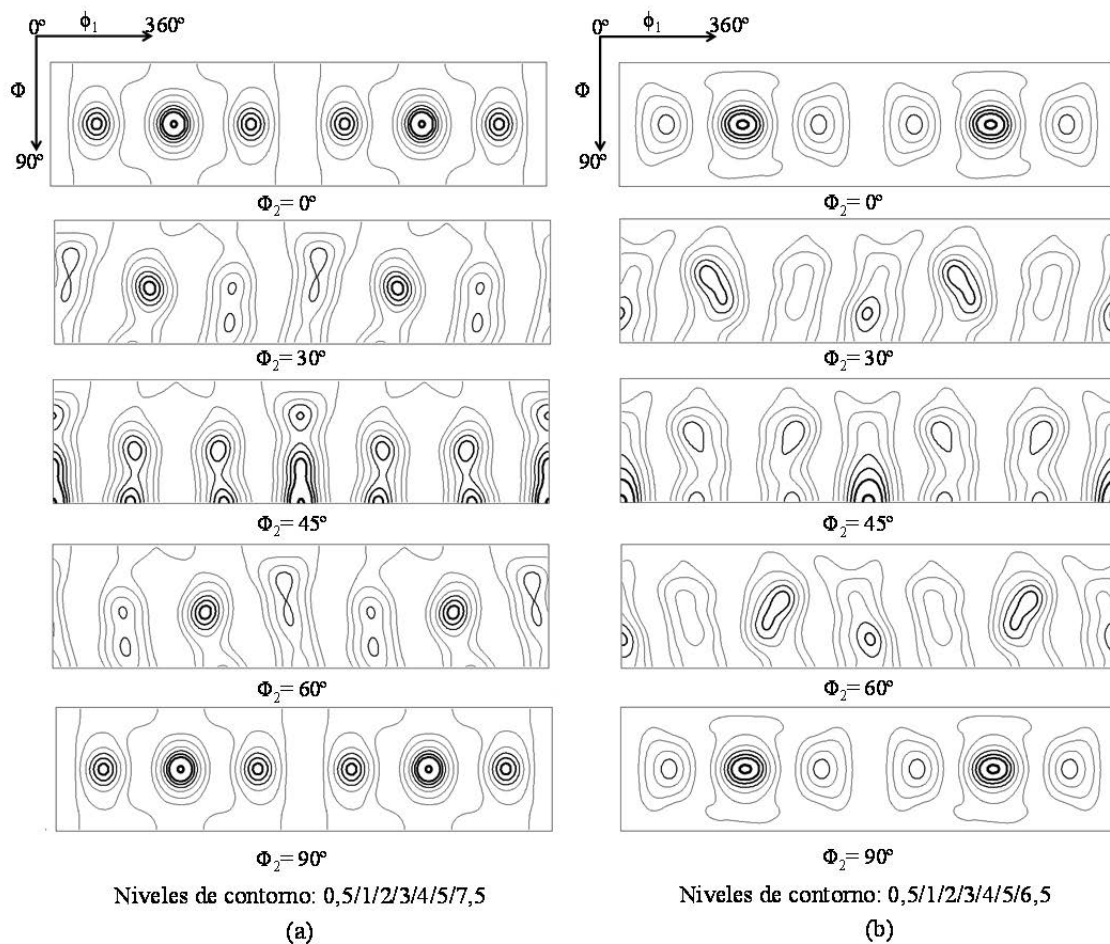


Figura 4.47. ODFs de cobre después de un pase por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

En el segundo pase (Figura 4.48), para los dos materiales se mantiene la preferencia a deformar por la fibra β , aunque el cobre ETP1 muestra un fuerte componente C, mientras el cobre FRHC presenta un incremento significativo en la intensidad de los componentes secundarios de la fibra β , tales como los componentes B/\bar{B} y A/\bar{A} , con la correspondientes reducción del componente C. Este comportamiento está de acuerdo con la presencia de una fuerte fibra $\langle 110 \rangle$ en el material inicial.

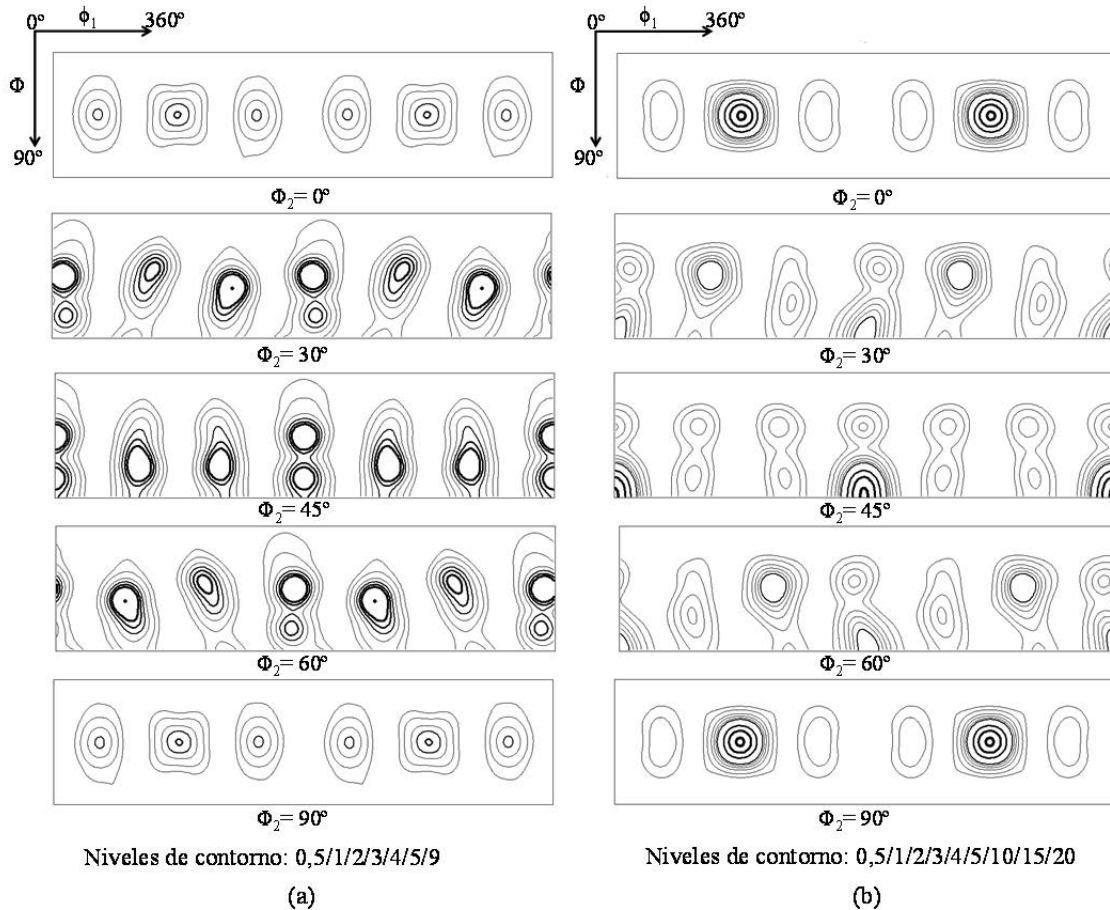


Figura 4.48. ODFs de cobre después de dos pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

El tercer pase para el cobre ETP1 podría ser tomado como de transición (Figura 4.49), debido al incremento en la presencia de los componentes pertenecientes a la fibra α , tales como A_1^* y A_2^* , con una significativa reducción del componente C. Sin embargo, la influencia de la fibra β en este pase es mantenida por la presencia de los componentes B/\bar{B} y A/\bar{A} . Además, también se observó un incremento en la frecuencia de los componentes A/\bar{A} en la intersección de las dos fibras. En el caso del cobre FRHC, el componente C se reactiva, con una moderada presencia de los componentes A_1^* y A_2^* , reduciendo la

presencia de los componentes intermedios tales como B/\bar{B} y A/\bar{A} . Además, se observó la presencia de componentes de recristalización como Cubo RD ($\phi_1 = 0^\circ$, $\Phi = 12/78^\circ$, $\phi_2 = 0^\circ$), siendo una indicación de la presencia de un proceso parcial de recristalización durante el proceso ECAP [180, 184]. Este proceso fue también observado en el cobre ETP1, pero después del sexto pase.

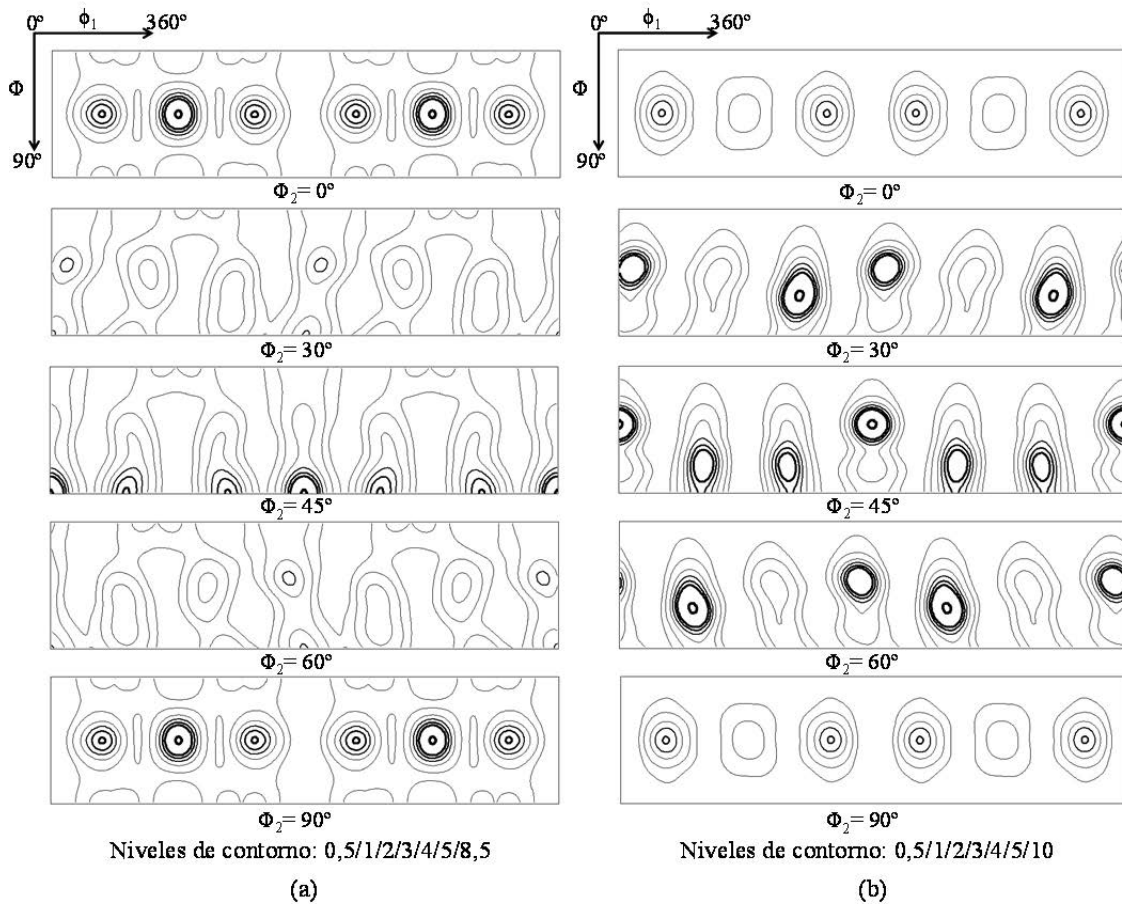


Figura 4.49. ODFs de cobre después de tres pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

Después del cuarto pase el cobre ETP1 (Figura 4.50a), desliza preferencialmente por la fibra α con una moderada influencia de la fibra β . Este comportamiento de la textura indica una textura regenerada y aleatoria como lo indican los patrones de deformación del proceso ECAP [4]. En cuanto al cobre FRHC (Figuras 4.50b) después del cuarto pase, se presenta un comportamiento particular en comparación al cobre ETP1. Se observan componentes adicionales a los generados por corte simple reportados en la Tabla 4.2, lo que indica la presencia de un proceso de recristalización durante el proceso ECAP, como se muestra en las microestructuras de la Figura 4.5. En este pase se notó la presencia de

componentes de recristalización como cubo rotado del tipo cubo RD $\{025\}\langle 100\rangle$ ($\varphi_1=0^\circ$, $\Phi=12/78^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$) y del tipo cubo ND ($\varphi_1=40/130^\circ$, $\Phi=0^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$), los cuales probablemente pueden ser introducidos por la ocurrencia del proceso de recristalización [180, 184]. Además, se presentan orientaciones del tipo cubo maclado ($\varphi_1=45/135^\circ$, $\Phi=70^\circ$, $\varphi_2=45^\circ$), goss maclado ($\varphi_1=70/160^\circ$, $\Phi=45^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$ o $\varphi_1=0/90/180^\circ$, $\Phi=19^\circ$, $\varphi_2=45^\circ$) y brass maclado ($\varphi_1=74/164^\circ$, $\Phi=45^\circ$, $\varphi_2=0^\circ$).

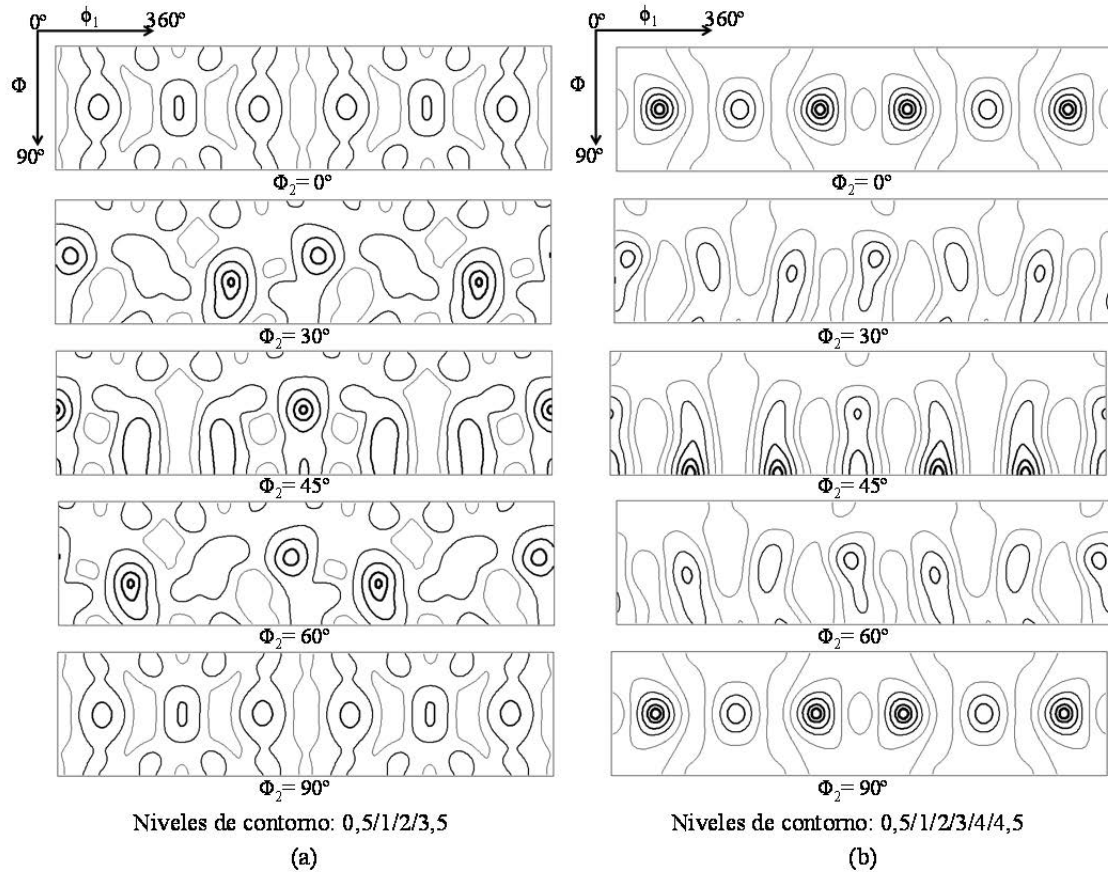


Figura 4.50. ODFs de cobre después de cuatro pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

Un comportamiento similar fue reportado por Tóth et al. [37] para un cobre deformado por torsión a 25, 125, 200 y 300°C y el cual fue asociado a la presencia de un proceso de recristalización dinámica. Sin embargo, en el caso del cobre FRHC procesado por ECAP, se presentó un caso muy particular en comparación al cobre ETP1. Se obtuvo una reducción significativa de la temperatura de inicio de recristalización a valores inferiores de 125°C, después del cuarto pase por ECAP, la cual fue determinada mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Debido a esto se procedió a analizar el

sistema ECAP, utilizando velocidad de presión de 0.02 m/s y variando los coeficientes de fricción entre 0 y 0.1 y mediante simulaciones por el método de elementos finitos, se obtuvieron temperaturas en la muestra de cobre de 84.4 °C ($\mu = 0$), 104.7 °C ($\mu = 0.05$) y 164.6 °C ($\mu = 0.1$) [185], estos resultados indicarían la presencia de procesos de recristalización estática y dinámica continua (ver Figura 4.5), los cuales favorecerían el crecimiento de los núcleos generados durante el proceso de recristalización dinámica discontinua. Sin embargo, esto es muy difícil de clarificar mediante EBSD.

En el quinto pase para el cobre ETP1 (Figura 4.51a), la fibra α mantiene su efecto pero se incrementa la influencia de la fibra β , especialmente de sus componentes B/\bar{B} y A/\bar{A} . Esto podría indicar el inicio de un nuevo proceso de refinamiento de grano y distorsión de la microestructura. En cuanto al cobre FRHC (Figura 4.51b), se observó un comportamiento similar al del cobre ETP1 en donde la presencia de la fibra α presenta una mayor influencia que la fibra β , especialmente de sus componentes A_1^* y A_2^* .

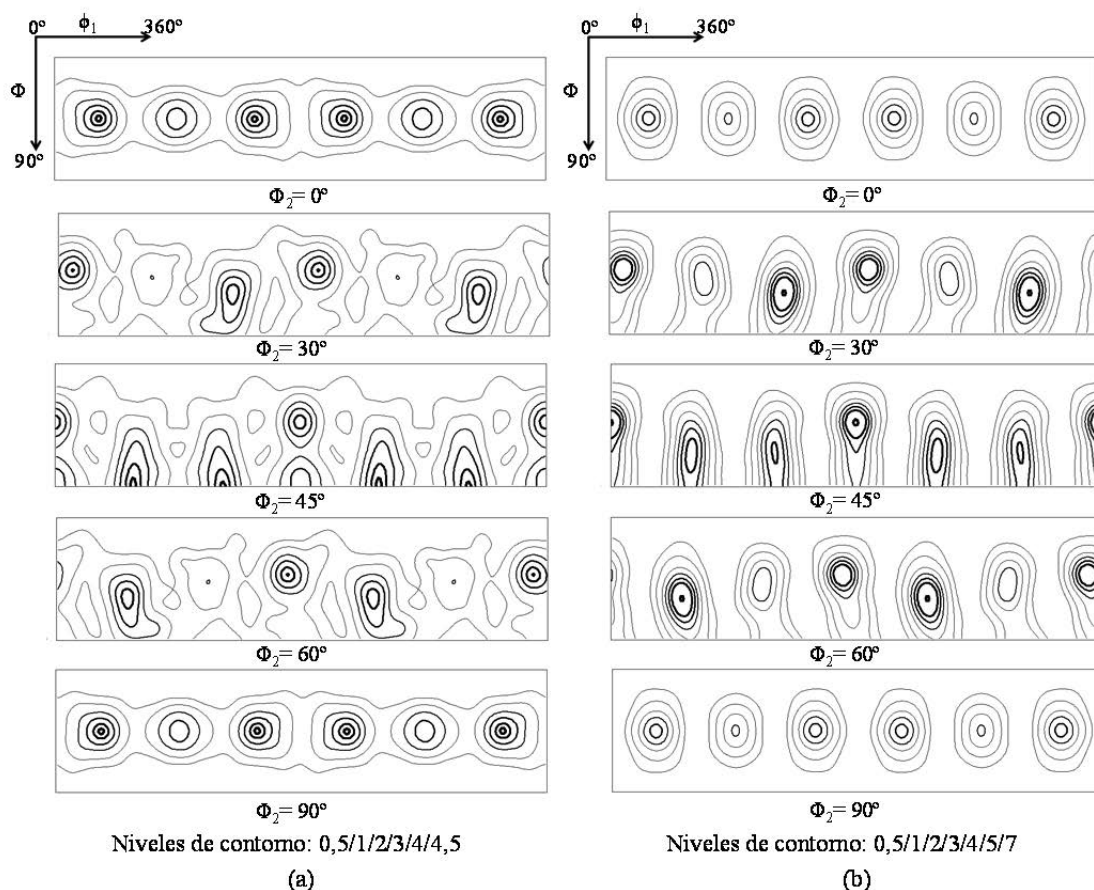


Figura 4.51. ODFs de cobre después de cinco pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

En el sexto pase el cobre ETP1 (Figura 4.52), muestra un nuevo incremento en el componente C, algo similar a lo observado durante el segundo pase, pero con menor intensidad debido a la presencia de sistemas de deslizamiento adicionales como A_1^* , A_2^* y en menor proporción B/\bar{B} y A/\bar{A} . Además, en este pase se nota un comportamiento similar al observado para el cobre FRHC después del cuarto pase, en donde se nota la presencia de componentes de recristalización tales como cubo rotado del tipo cubo RD $\{025\}\langle 100\rangle$ ($\phi_1=0^\circ$, $\Phi=12/78^\circ$, $\phi_2=0^\circ$) y del tipo cubo ND ($\phi_1=40/130^\circ$, $\Phi=0^\circ$, $\phi_2=0^\circ$), los cuales se muestran claramente en las microestructuras de la Figura 4.7 [180, 184].

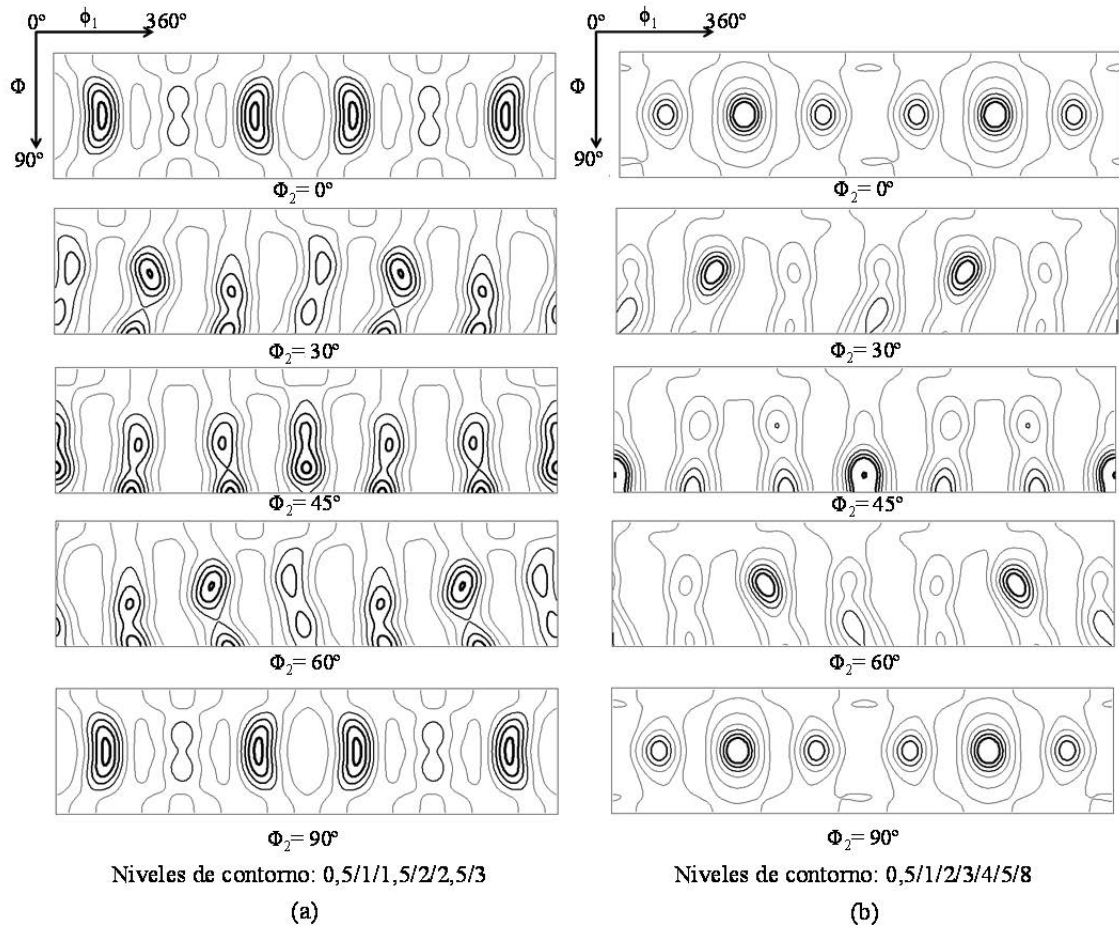


Figura 4.52. ODFs de cobre después de seis pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

En el séptimo pase (Figura 4.53), se observa para el cobre FRHC una prevalencia de la fibra β especialmente de sus componentes B/\bar{B} . Mientras que el cobre ETP1 presenta una ligera prevalencia de la fibra α , especialmente en sus componentes principales A_1^* , A_2^* y A/\bar{A} . Además, el cobre ETP1 contiene componentes de recristalización del tipo cubo RD

($\phi_1=0^\circ$, $\Phi=12/78^\circ$, $\phi_2=0^\circ$) y cubo ND ($\phi_1=30/150^\circ$, $\Phi=0^\circ$, $\phi_2=0^\circ$), y una leve presencia de los componentes brass rotado, P {011}<122> y Q {013}<231>, entre otras. Mientras que para el cobre FRHC, solo se observa el componente cubo ND.

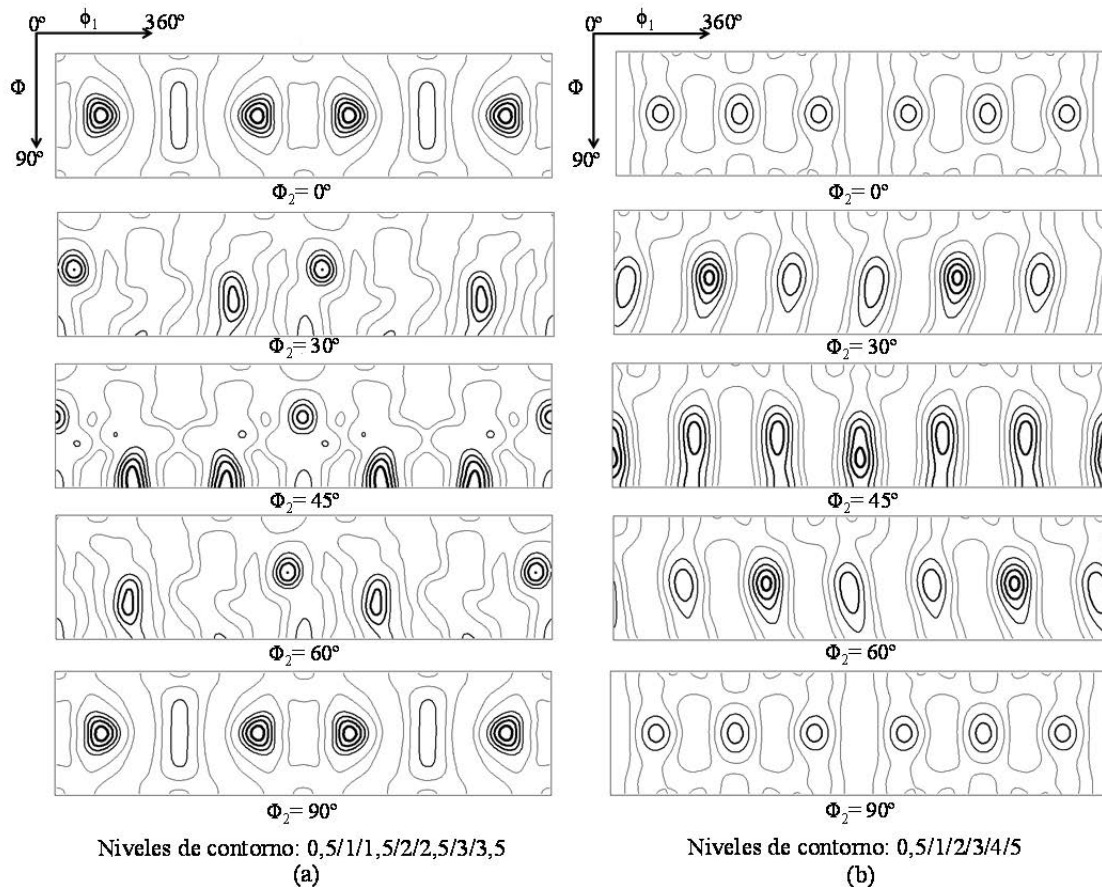


Figura 4.53. ODFs de cobre después de siete pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

Después del octavo y hasta el décimo sexto pase, se observa un incremento de los componentes asociados anteriormente a procesos de recristalización, con una significativa reducción del componente C, lo que podría indicar la presencia de una estructura más estable y regenerada (ver Figuras 4.54 y 4.55). Resultados similares han sido reportados por Tóth y Li [37, 183] de acuerdo a texturas de corte simple, las cuales pueden ser fácilmente producidas por grandes deformaciones por torsión. Sin embargo, se notan algunas diferencias entre los materiales en estudio, por ejemplo, después de 8 pases, tanto el cobre ETP1 como el FRHC muestran prevalencia hacia la fibra α , pero con mayor presencia de componentes de recristalización en el cobre ETP1, lo cual es coherente a lo observado en el análisis microestructural de la Figura 4.13.

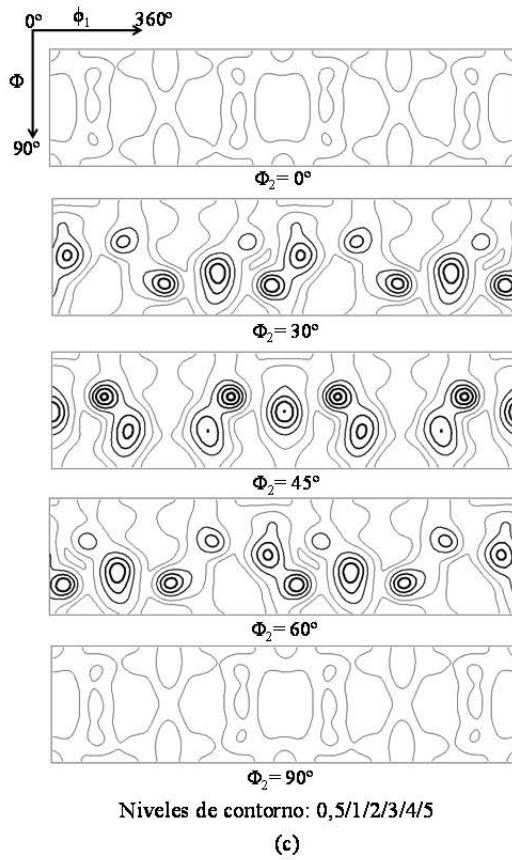
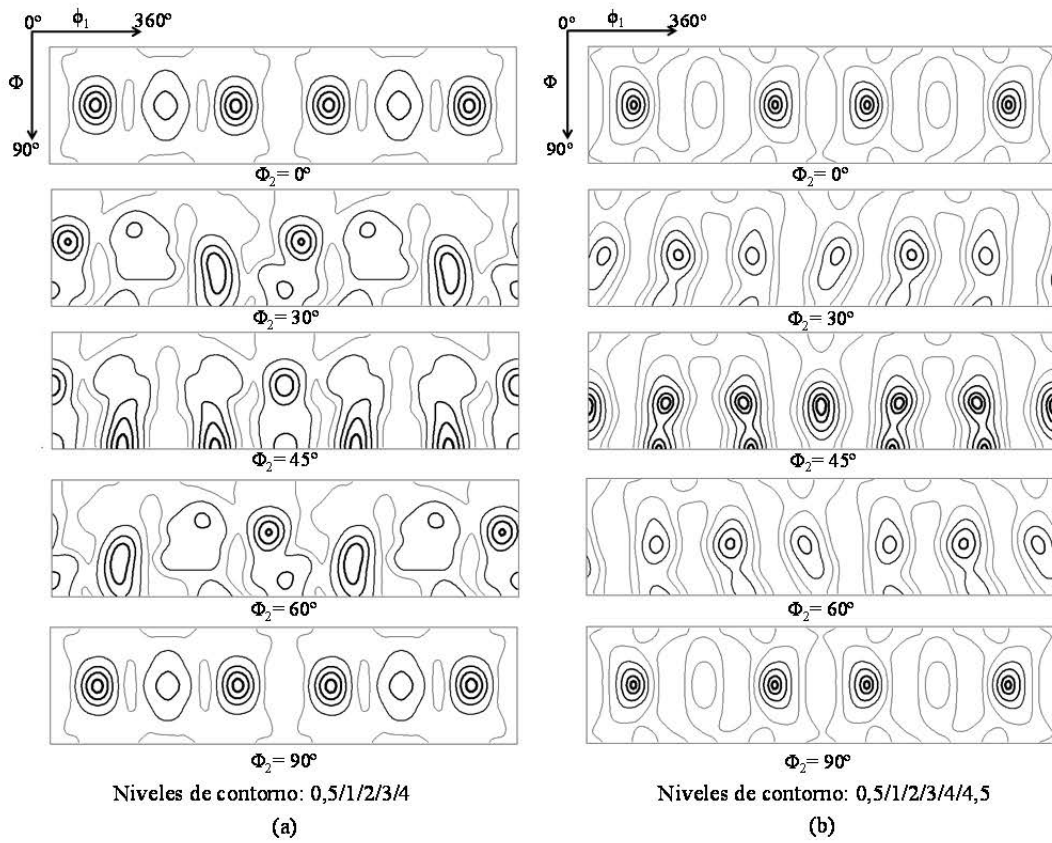


Figura 4.54. ODFs de cobre después de ocho pases por ECAP (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) ETP2.

En cuanto al cobre ETP2, se observa un comportamiento muy equilibrado entre los componentes A_2^* y C (fibra β) y como se pudo observar también en la figura de polos (ver Figura 4.44). Sin embargo, se nota una preferencia significativa de la fibra β representada por sus componentes A/\bar{A} y B/\bar{B} . Además, se notan componentes de recristalización muy marcados similares a los observados después de 4 pases para el cobre ETP1. Después de 16 pases por ECAP, se observa para el cobre ETP1 un comportamiento similar al observado después del octavo pase, aunque se nota una menor presencia del componente C. Mientras que el cobre FRHC muestra una mayor presencia de los componentes secundarios de las fibras α y β , tales como A/\bar{A} y B/\bar{B} , puesto que los componentes A_1^*/A_2^* presentan una mayor reducción en su intensidad en comparación al componente C.

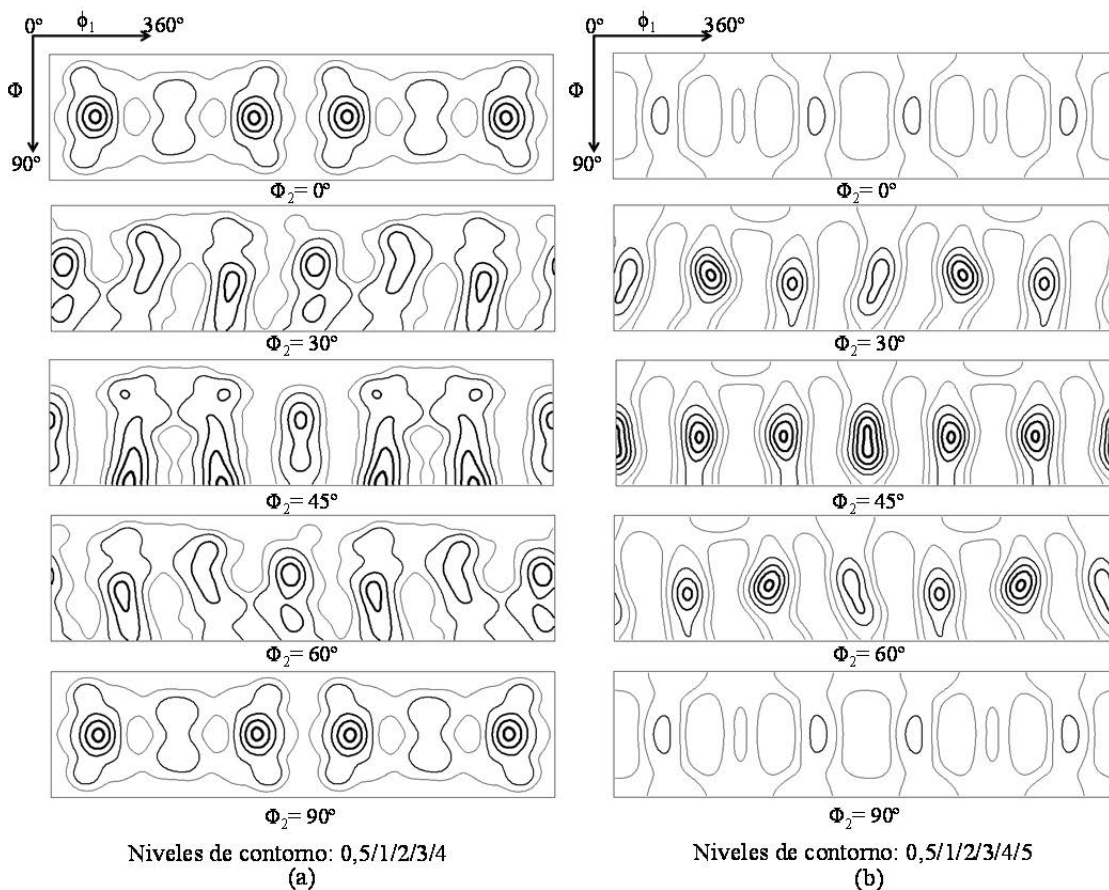


Figura 4.55. ODFs de cobre después de dieciséis pases por ECAP (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC

El comportamiento de las orientaciones ideales para materiales FCC deformados por corte simple y los cuales fueron previamente analizados se resume en la Figura 4.56.

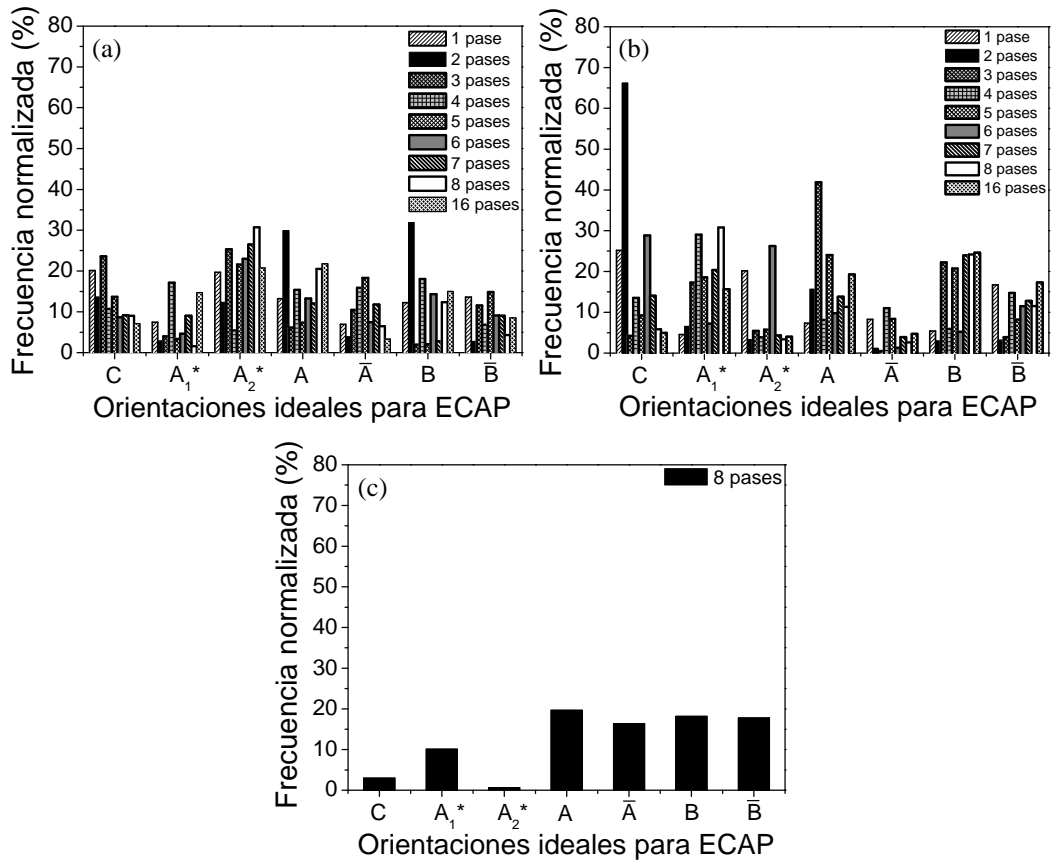


Figura 4.56. Componentes de textura para ECAP para (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2.

En cuanto al comportamiento de los componentes de textura asociados a la presencia de procesos de recristalización se resumen en la Figura 4.57. Se nota prevalencia de orientaciones del tipo cubo (ND) $\{001\}\langle 310\rangle$ y brass rotado $\{110\}\langle 111\rangle$ para el cobre ETP1 después de 16 pases por ECAP. Sin embargo, también se observa la presencia de componentes del tipo S, P y Q, lo cual es coherente con el comportamiento planteado en el análisis de desorientaciones en donde se ve una gran fracción de límites orientados hacia direcciones tales como $\langle 634\rangle$, $\langle 122\rangle$ y $\langle 123\rangle$, respectivamente. En cuanto al cobre FRHC, se nota una muy leve preferencia de orientaciones del tipo cubo y cubo (ND). Además, se nota una menor presencia de los componentes del tipo S, P y Q en comparación a lo observado en el cobre ETP1. Mientras que para el cobre ETP2 se observa una prevalencia del componente cubo $\{001\}\langle 100\rangle$ seguido por los componentes Q, cubo (ND) y cubo (RD).

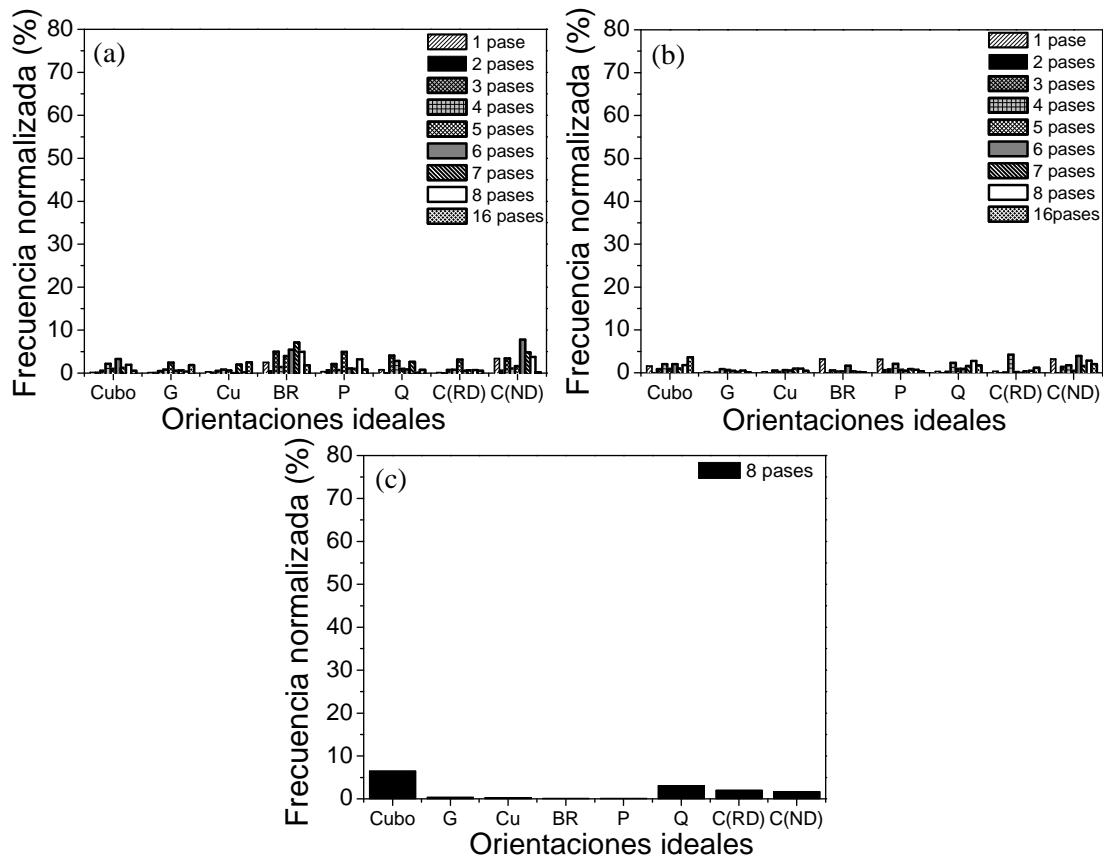


Figura 4.57. Componentes de textura de recristalización durante ECAP en (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2.

En cuanto a la anisotropía del proceso ECAP (Figura 4.58), se observó tanto en el cobre ETP1 como en el cobre FRHC una preferencia por la fibra $\langle 110 \rangle \parallel X$ (dirección de extrusión), dando lugar a la presencia de componentes de deformación tales como C, B/\bar{B} y A/\bar{A} característicos de un material sometidos a corte simple (ver Figura 4.35b y 4.36). Sin embargo, también se observa la influencia marcada de las fibras $\langle 110 \rangle \parallel Z$ y $\langle 111 \rangle \parallel Y$. En cuanto al cobre ETP2 después de 8 pases por ECAP, se nota un comportamiento similar al observado para el cobre ETP1 y FRHC, sin embargo para este material también se notó una preferencia hacia direcciones $\langle 111 \rangle \parallel Z$, en comparación con el cobre ETP1 y FRHC, los cuales en la dirección paralela al eje Z presentaron preferencia hacia la dirección $\langle 110 \rangle$, lo cual podría estar asociado a la mayor proporción de límites orientados en esta dirección y que se resumen en la Figuras 4.26, 4.27 y 4.28.

Lo planteado anteriormente confirma la heterogeneidad en la evolución de la textura impartida por este proceso, especialmente cuando se utilizan matrices ECAP con $\Psi > 0^\circ$.

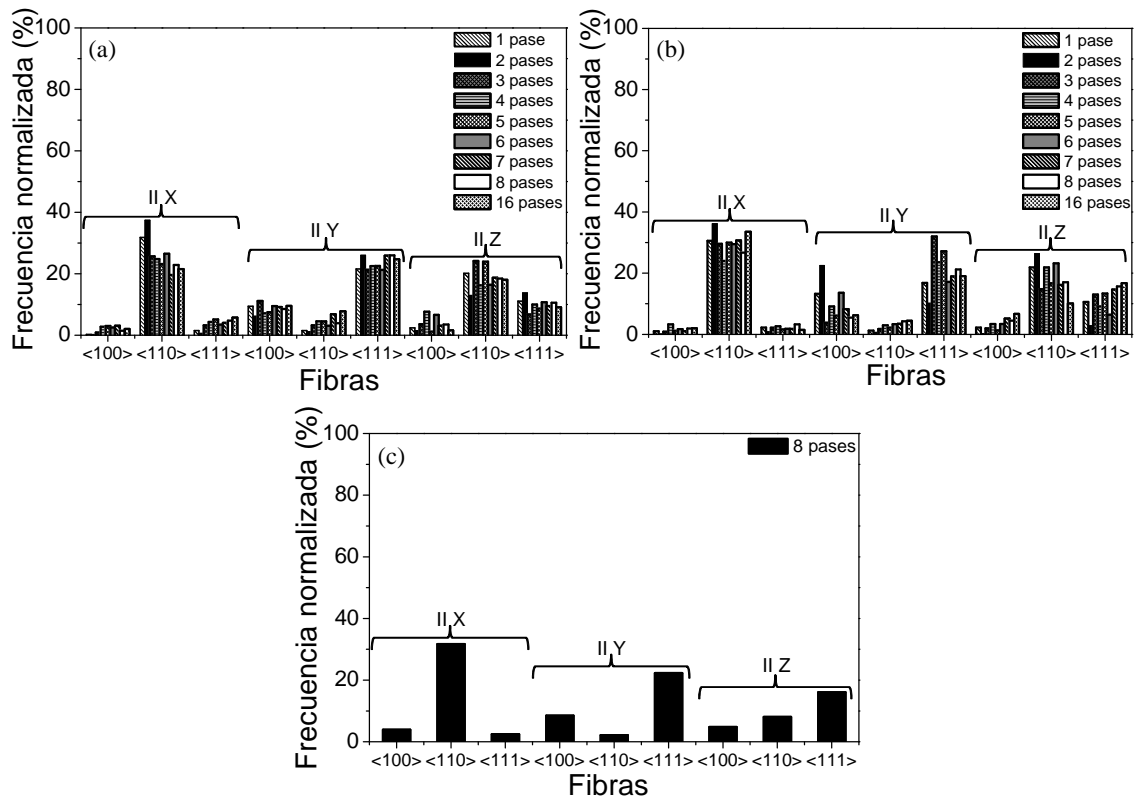


Figura 4.58. Frecuencia de las fibras presentes en el material después de ECAP (a) cobre ETP1, (b) cobre FRHC y (c) cobre ETP2.

Otro factor a tomar en cuenta es la predisposición del material a deformar por la fibra preferente del material recocido inicial (Figura 4.34). En este caso, los dos materiales presentan preferencia hacia la fibra β o la fibra <110>. Las fibras <111> y <100> indican la presencia de componentes de recristalización tales como cubo, goss, brass, cobre, brass rotado y cubo maclado. Sin embargo, la presencia de la fuerte fibra <111> \parallel Y, también puede ser vinculada a la presencia de límites de grano especial del tipo $\Sigma 3$ ($60^\circ <111>$).

En conclusión, se pudo observar como los materiales en estudio, deforman en primera medida siguiendo la dirección de mayor densidad atómica que para los materiales FCC es la dirección <110> o fibra β , la cual está compuesta por los componentes C, B/ y A/ \bar{A} . A medida que la deformación se incrementa se generan una gran cantidad de subgranos que bloquean el movimiento de las dislocaciones. Debido a esto el material empieza a deformar por sistemas de deslizamiento secundarios los cuales se presentan debido a la disociación de las dislocaciones con vector de Burgers ($a/2 <110>$) en dislocaciones parciales del tipo

Schockley ($a/6\langle 112 \rangle$) lo que produce un incremento de los componentes de texturas A_1^* y A_2^* los cuales hacen parte de la fibra α . Vale la pena resaltar que el incremento de los componentes pertenecientes a la fibra α y en especial del componente A_2^* (ver Figuras 4.56 y 4.48), son un indicativo de la presencia del proceso de maclado, lo cual es coherente con lo observado para el cobres ETP1 después del cuarto pase por ECAP (ver Figuras 4.5-4.10). En este orden de ideas, al producirse la disociación de las dislocaciones, se generan no solo dislocaciones del tipo Schockley sino también dislocaciones de Frank ($a/3[111]$), las cuales se pueden recombinar durante el proceso de deformación. La presencia de este tipo de dislocaciones es una de las explicaciones atribuida a la estabilidad de las maclas después del proceso de deformación [26].

5. PROPIEDADES MECÁNICAS.

5.1. TRACCIÓN

Las curvas de esfuerzo y deformación verdadera para los cobres ETP1 y FRHC, tanto en estado de recepción, como en estado de severa deformación, a temperatura ambiente se muestran en las Figuras 5.1 y 5.2. En este trabajo el esfuerzo de fluencia se determinó como el esfuerzo en el límite proporcional al inicio de la fluencia, excepto en la muestra de 0 pases donde el valor se midió de acuerdo al criterio del 0.2% de deformación.

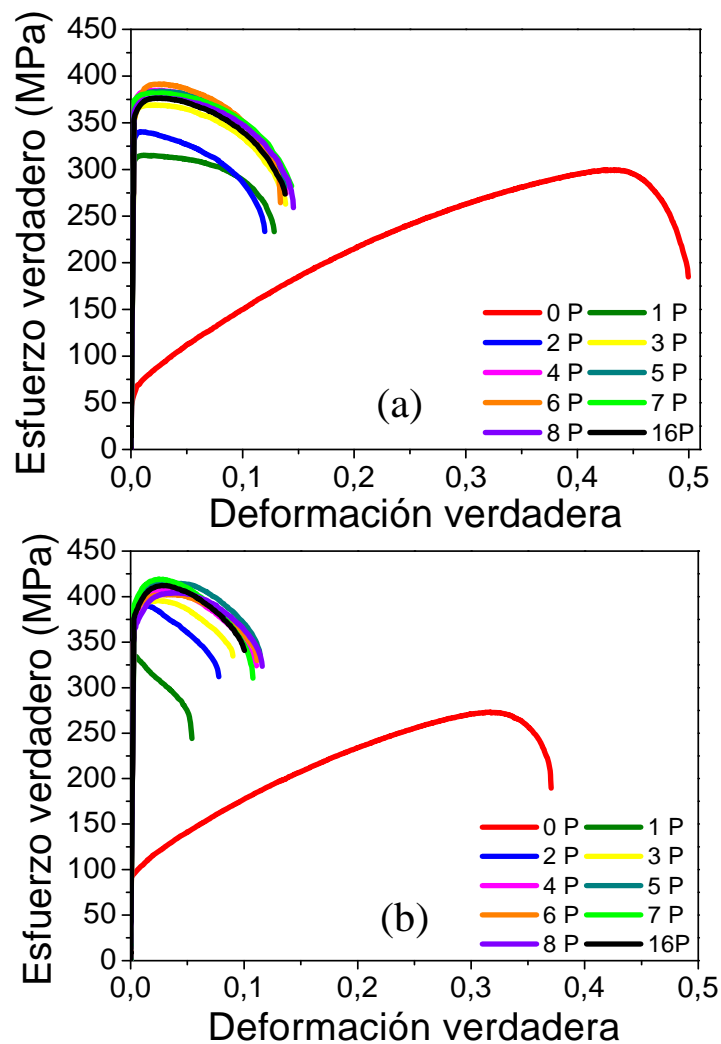


Figura 5.1. Curvas esfuerzo - deformación verdadera para cobre ETP1 en función del número de pases ECAP. Secciones (a) longitudinal y (b) transversal

En cuanto al material inicial, el cobre ETP1 en su sección longitudinal presenta un esfuerzo de fluencia (YS) de 88MPa y un esfuerzo máximo (UTS) de 300MPa con una

elongación uniforme de 53% y una elongación total del 65%, mientras en su sección transversal presenta un esfuerzo de fluencia de 139MPa y un esfuerzo máximo de 273MPa con una elongación uniforme de 45% y con una elongación total de 52%.

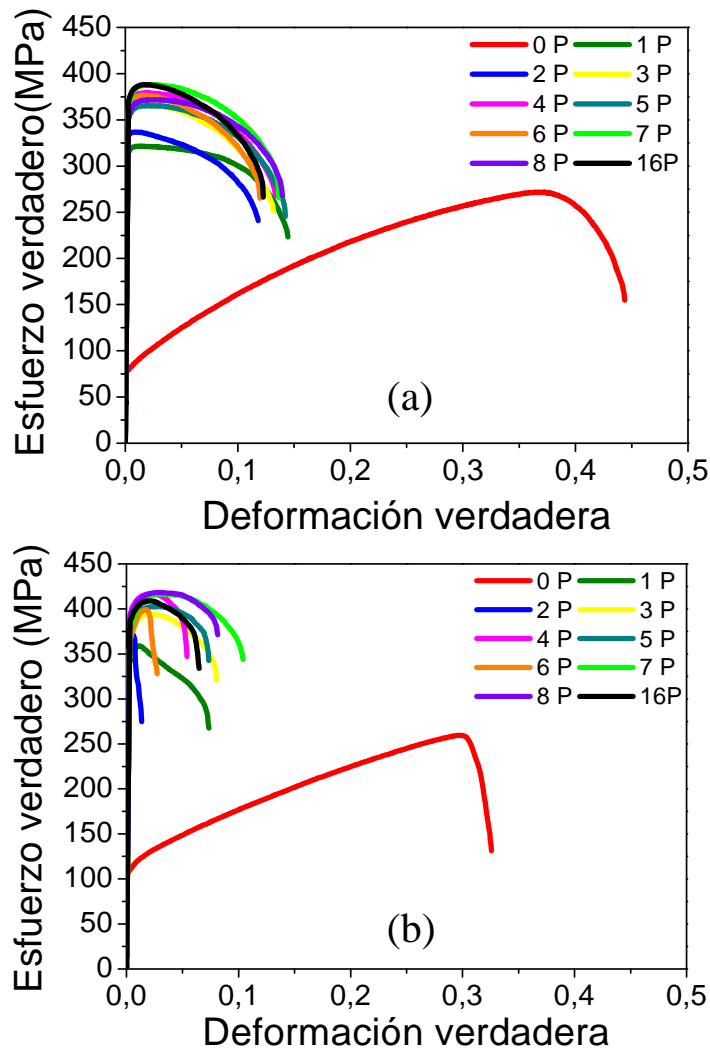


Figura 5.2. Curvas esfuerzo - deformación verdadera para cobre FRHC en función del número de pases ECAP. Secciones (a) longitudinal y (b) transversal

Por su parte el cobre FRHC en su sección longitudinal presenta un esfuerzo de fluencia de 86MPa y un esfuerzo máximo de 272MPa con una elongación uniforme de 46% y una elongación total del 58%, mientras en su sección transversal presenta un esfuerzo de fluencia de 136MPa y un esfuerzo máximo de 260MPa con una elongación uniforme de 43% y con una elongación total de 47%. En cuanto a la capacidad de endurecimiento por deformación, la cual se puede analizar mediante la relación existente entre el esfuerzo a la

fluencia / esfuerzo máximo (YS/UTS), para el cobre ETP1 en la sección longitudinal se tiene una relación de 0.29 y en la transversal 0.51, mientras que para el cobre FRHC es de 0.32 en la sección longitudinal y de 0.52 en la sección transversal. Un valor menor en esta relación representa una mayor capacidad a endurecer por deformación [145].

En cuanto al material deformado, se observa un fuerte incremento en la resistencia (esfuerzo de fluencia y esfuerzo máximo a tracción) con una reducción significativa en la ductilidad después de un solo pase por ECAP, en los dos materiales, y tanto en la sección longitudinal como en la transversal. Esto como ya se ha indicado puede explicarse por la gran cantidad de subgranos en la microestructura, generados durante el proceso ECAP, que impiden el movimiento de las dislocaciones, incrementando la resistencia y reduciendo la ductilidad del material. Esto también genera un incremento significativo de la relación YS/UTS a valores de 0.96, para los dos materiales en la sección longitudinal. Mientras que en la sección transversal, se observa una menor capacidad de endurecimiento por deformación en el cobre ETP1 con una relación (YS/UTS) de 0.98 y para el cobre FRHC de 0.94.

Se puede notar que el máximo esfuerzo a tracción para el cobre ETP1 en la sección longitudinal se obtuvo para la muestra después de 6 pases (391MPa). Sin embargo, en términos de ductilidad, la muestra presenta un alargamiento uniforme (UE) del 11% y una relación (YS/UTS) de 0.89. En la sección transversal el máximo esfuerzo a tracción fue obtenido para la muestra deformada después de 7 pases (419.24MPa) con un UE del 15% y una relación YS/UTS de 0.93. En el caso del cobre FRHC el máximo esfuerzo a tracción en la sección longitudinal se obtuvo para las muestras después de 7 y 16 pases (388MPa). Sin embargo, en términos de ductilidad, las dos muestras presentan valores similares de UE (9.8%) por lo cual su capacidad de endurecimiento por deformación es muy similar, con una relación (YS/UTS) de 0.93. En la sección transversal el máximo esfuerzo a tracción fue obtenido para la muestra deformada después de 8 pases (418.46MPa) con una UE del 15% y con una relación YS/UTS de 0.93. Dalla Torre et al. [186] encontraron valores similares para el cobre en cuanto a la UE reportando una baja elongación total que permanece aproximadamente constante entre 8% y 10% durante todos los pases. Sin embargo, la deformación uniforme se incrementa desde 0.75% a 2.5% con el número de

pases, argumentando que esto puede ser debido a un menor decrecimiento en la velocidad de endurecimiento por deformación cuando el esfuerzo se incrementa.

En este orden de ideas, en este estudio se determinó que la tendencia del material sometido a ECAP a endurecer por deformación se reduce en comparación al material inicial, pasando de valores de (YS/UTS) en la sección longitudinal de 0.29 a valores que fluctúan entre 0.89 y 0.97 y en la sección transversal de 0.51 a valores que fluctúan entre 0.89 y 0.98 para el cobre ETP1. Para el caso del cobre FRHC, se pasó de valores de YS/UTS en la sección longitudinal de 0.31 a valores que fluctúan entre 0.93 y 0.98 y en la sección transversal de 0.52 a valores que fluctúan entre 0.89 y 0.95. Park et al. [145] procesó por ECAP cobre OFHC, utilizando una matriz con $\Phi=90^\circ$ y $\Psi=20^\circ$, y siguiendo las rutas A y Bc. Ellos reportaron incrementos en el esfuerzo de fluencia de hasta 10 veces después de 1 pase por ECAP, en comparación con el material inicial pero con una muy drástica pérdida de ductilidad. En cuanto a la relación YS/UTS reportaron que el material inicial presentó un valor de 0.25 y después de ECAP fluctuaba entre 0.87 y 0.95, indicando una pérdida significativa de la capacidad de endurecimiento por deformación. Estos valores son muy similares a los obtenidos en este estudio.

Cabe resaltar que en este trabajo se obtuvieron microestructuras heterogéneas con la presencia de granos grandes, inmersos en una matriz deformada de grano fino, especialmente en el cobre ETP1, como se observa en las Figuras 4.5-4.10. Este comportamiento microestructural, siendo heterogéneo, por contra permite una buena combinación de alta resistencia a la tracción y buena ductilidad. Wang et al. [172], determinaron que los granos grandes pueden proveer la capacidad de endurecimiento por deformación, dando lugar a una alta ductilidad a tracción, mientras que la matriz nanocrystalina puede preservar los altos valores de resistencia a tracción. Otra posible explicación a la mejora de la ductilidad en metales con grano ultrafino, es la presencia de una microestructura compuesta principalmente por límites de ángulo alto y una alta fracción en volumen de límites de grano fuera del equilibrio (subgranos) [128, 187]. Esta microestructura se puede obtener después de una deformación muy grande a través de ECAP. En esta investigación se observó un comportamiento similar a la planteado anteriormente, en donde se obtuvieron para el cobre ETP1 una cantidad de límites de grano

de ángulo alto del orden del 60% y para el cobre FRHC del orden del 55% después de 8 pases por ECAP. Las proporciones de los límites de granos obtenidos en este estudio se resumen en la Figura 4.29. Zhang et al. [30], plantearon que el ligero incremento en la ductilidad en cobre procesado por ECAP, puede ser debido a un incremento en el movimiento de las dislocaciones debido a la disminución en volumen de celdas de dislocaciones (dislocaciones aglomeradas). Esta evolución de la microestructura, podría ser provocada por una transformación de límites de no equilibrio, tales como celdas con ángulos de desorientación bajos a límites en equilibrio con ángulos de desorientación alta. Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran la dependencia de las propiedades mecánicas (esfuerzo de fluencia, esfuerzo máximo a tracción y % de elongación uniforme) con el número de pases por ECAP.

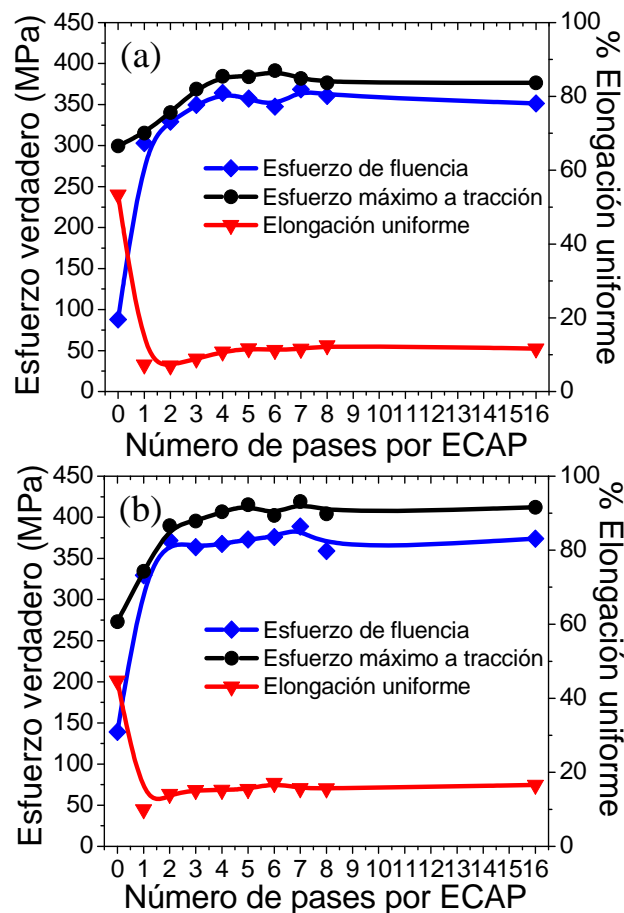


Figura 5.3. Evolución de las propiedades mecánicas (YS (0.2%), UTS , %UE) del presente cobre ETP1 durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal.

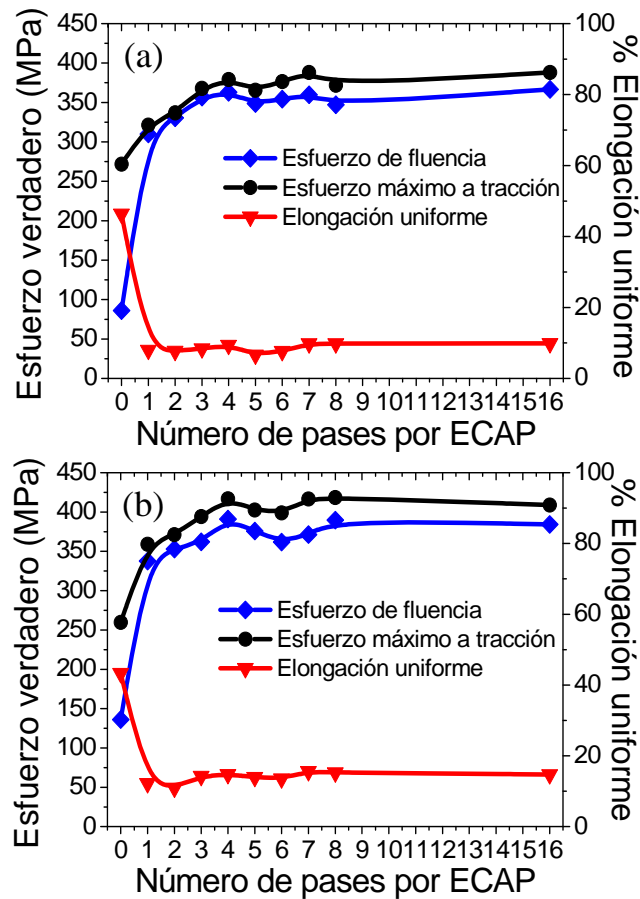


Figura 5.4. Evolución de las propiedades mecánicas (YS (0.2%), UTS, %UE) del presente cobre FRHC durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal.

En los dos materiales se observan como los valores de esfuerzo de fluencia y esfuerzo máximo a tracción están muy cercanos y se incrementan gradualmente con el aumento de la deformación aplicada por ECAP. Se observa además, tanto en la sección longitudinal como transversal una saturación después de 4 pases. Sin embargo para el cobre ETP1 en su sección transversal, este comportamiento se presenta después del segundo pase por ECAP. Valores similares fueron obtenidos por Habibi et al. [188], para cobre procesado por laminado en canal angular de sección constante (ECAR), con una rotación de 180° entre pases. Este procedimiento de rotación fue designado como el equivalente a la ruta C por ECAP. Se obtuvieron después de 10 pases tamaños de grano nanométrico del orden de 70–200 nm. Las pruebas de tracción mostraron después del primer pase un incremento significativo del esfuerzo de fluencia alrededor del 85%, mientras la resistencia a la tracción no experimentó mucha variación. Sin embargo, el incremento en el esfuerzo a la

fluencia se mantiene hasta el séptimo pase, pero su velocidad de incremento es menor que en el primer pase. Además, el proceso ECAR produce una reducción significativa de la elongación de aproximadamente el 67% hasta el tercer pase. Después de esta etapa se observó una ligera reducción de la elongación hasta el décimo pase. Ma et al. [189] también determinaron que muestras de cobre 99.95% de pureza procesadas por ECAP hasta 16 pases, mostraron un incremento significativo de la resistencia a tracción (UTS 400MPa), con una disminución considerable de la ductilidad (elongación total de 9.3%).

De acuerdo a los patrones planteados para el proceso ECAP mediante la ruta Bc cada 4 pases la microestructura es deformada en los mismos planos y ésta se recupera. Sin embargo, se puede notar que las mayores resistencias corresponden a los pases en los cuales la microestructura no ha sido regenerada. Zhang et al. [31] reportaron que este comportamiento puede ser debido a la contribución de dos aspectos importantes referente a los límites de grano de ángulo grande (HAGB). (1) La presencia de HAGB ayudan al bloqueo del movimiento de las dislocaciones, lo cual incrementa la capacidad de endurecimiento por deformación del material y mejora la ductilidad en materiales procesados por SPD. (2) La evolución de los HAGB favorecen la uniformidad de la microestructura homogeneizando la deformación plástica y mejorando la ductilidad.

Por otro lado en materiales que presentan un fenómeno relativamente rápido de estricción, la medida del % de reducción de área (%RA) de las probetas fracturadas es una mejor evaluación de la ductilidad. Los resultados son ilustrados en la Figura 5.5.

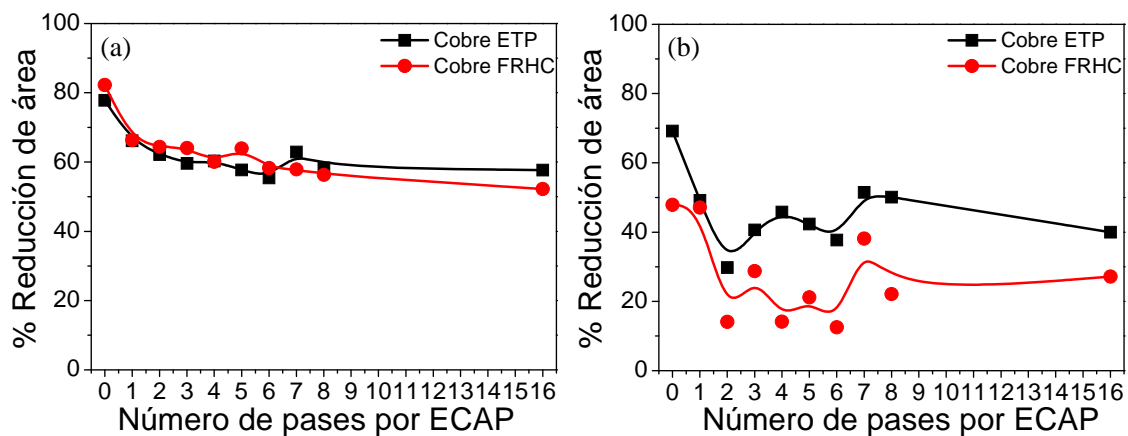


Figura 5.5. Evolución de % RA durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal.

Es importante señalar que la reducción de área disminuye con el número de pases de manera similar al incremento en la resistencia del material [188], pero los valores globales son mayores al 50% en la sección longitudinal para los dos materiales, lo cual en términos de ductilidad es bastante alto, especialmente teniendo en cuenta que las muestras sin procesamiento por ECAP (sólo recocidas) presentan un 78%RA para el cobre ETP1 y del 82%RA par el cobre FRHC. Sin embargo, en la sección transversal se observa una significativa reducción en el %RA del material inicial, desde 69%RA para el cobre ETP1 y 48% para el cobre FRHC. Después de 16 pases por ECAP los valores fluctúan entre el 38 y el 52 % RA para el cobre ETP1 y entre el 12% y el 48% para el cobre FRHC [190]. Las diferencias entre la sección longitudinal y transversal confirman lo observado en el análisis de texturas (Figura 4.31 y 4.55), en donde se nota una marcada anisotropía, debido a la presencia de direcciones preferentes de los granos en los dos materiales

En conclusión, el comportamiento mecánico después de la primera pasada por ECAP en donde se presentó un incremento significativo de las proporciones de límites de grano de ángulo bajo (ver Figura 4.29), permite un aumento en la resistencia a tracción y una drástica reducción en la ductilidad como se explicó anteriormente. Entre 2 y 4 pases por ECAP, las fracciones de límites de ángulo alto se incrementan moderadamente (ver Figura 4.29), lo cual produce tanto en el cobre ETP1 como en el FRHC, un aumento simultáneo de la resistencia mecánica y del alargamiento (ver Figura 5.3- 5.4). Después de 4 pases, se presenta un mayor incremento en la cantidad de límites de grano de ángulo alto, lo que permite que la microestructura recupere su capacidad de endurecimiento por deformación, produciendo un ligero aumento en la ductilidad.

A continuación se analizaron las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido como se ilustran en las Figura 5.6- 5.45. El análisis se realiza tanto en la sección longitudinal como transversal. Las Figuras 5.6-5.9 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC en estado de recocido. En ambas secciones se pueden observar cavidades de distintas dimensiones, características de un mecanismo de rotura dúctil. Sin embargo, se puede notar que en sección transversal la superficie presenta un número más grande de cavidades que en la sección longitudinal para los dos materiales.

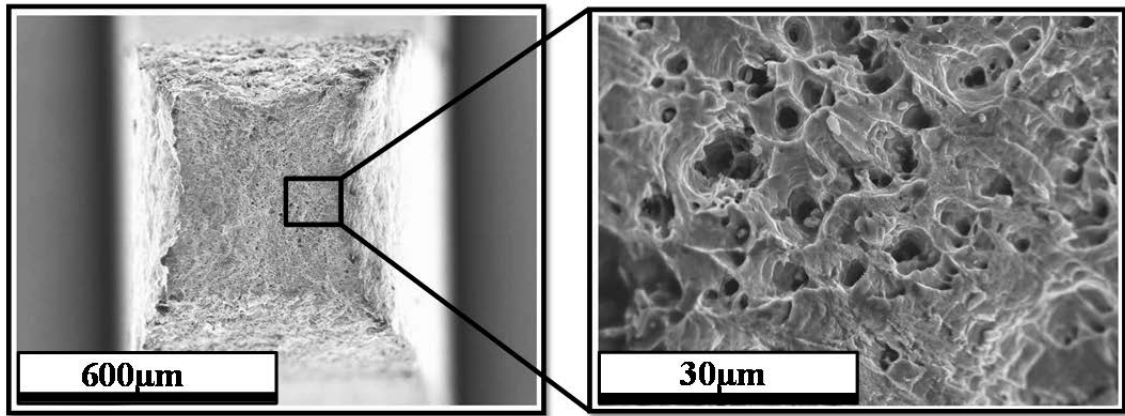


Figura 5.6. Área de fractura de cobre ETP1 en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

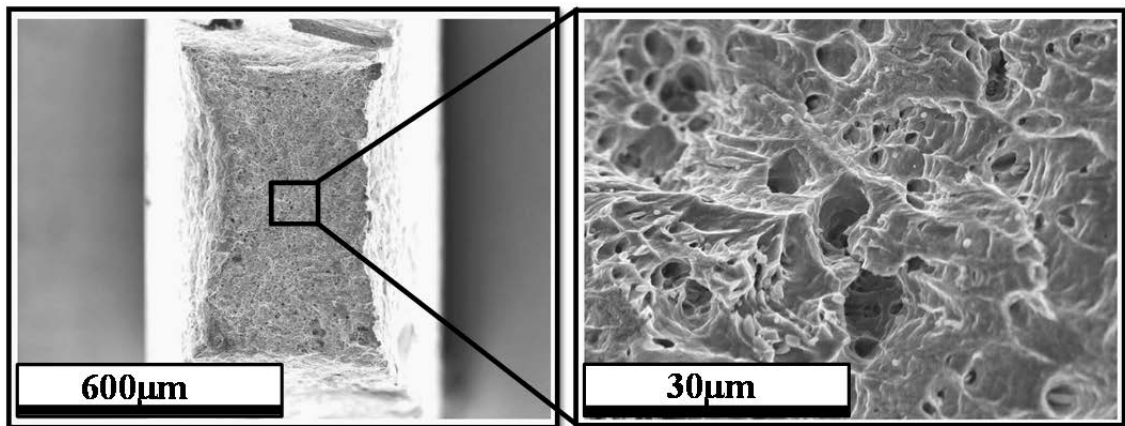


Figura 5.7. Área de fractura de cobre ETP1 en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección transversal.

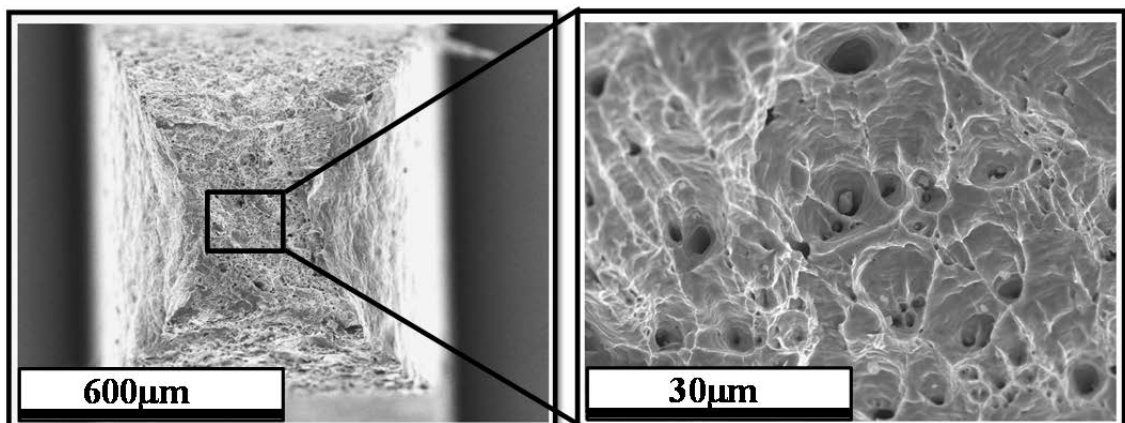


Figura 5.8. Área de fractura de cobre FRHC en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

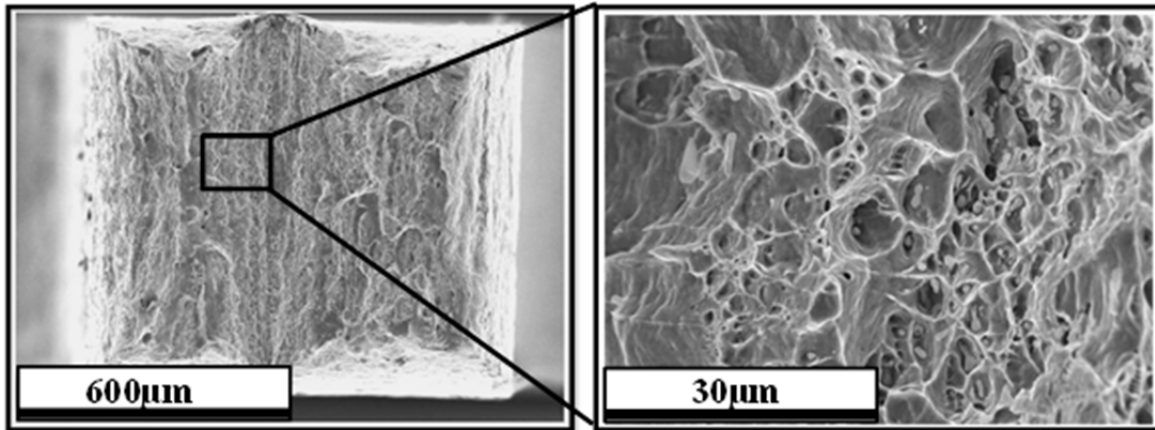


Figura 5.9. Área de fractura de cobre FRHC en estado de suministro de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.10-5.13 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después del primer pase por ECAP. Se observa en la sección longitudinal para el cobre ETP1 la presencia heterogénea de cavidades (Figuras 5.10b), con cavidades de gran tamaño y en algunos casos aglomeradas, junto a cavidades más pequeñas dispersas aleatoriamente. En cuanto a la sección transversal (Figura 5.11), la superficie muestra una gran población de cavidades de varias dimensiones dispuestas en toda la superficie de la muestra.

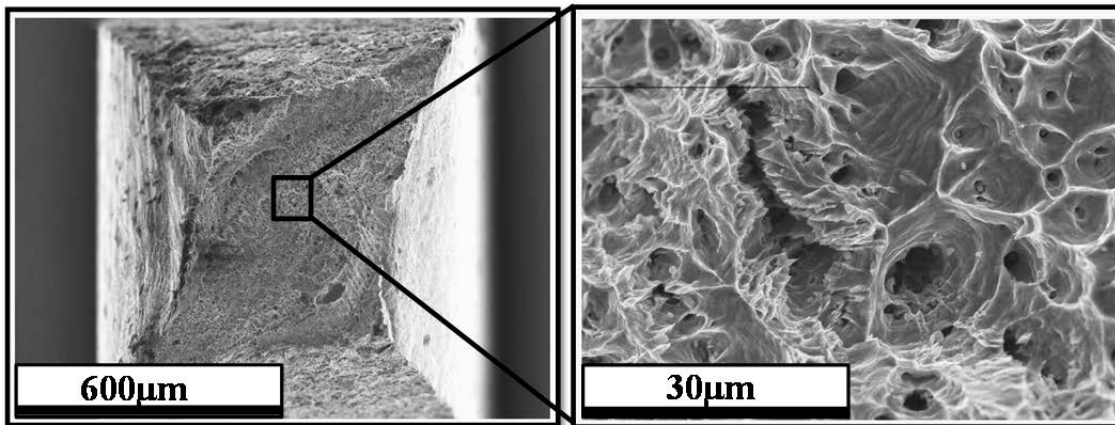


Figura 5.10. Área de fractura de cobre ETP1 después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

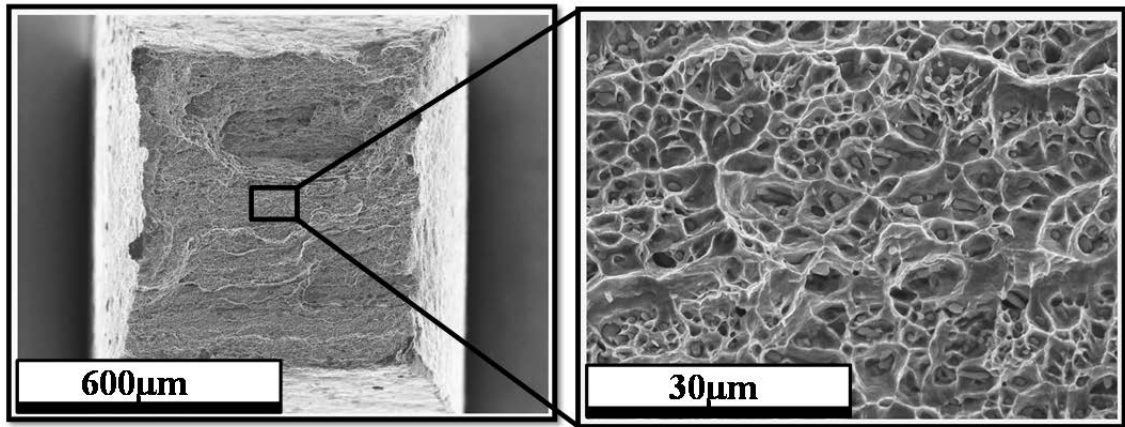


Figura 5.11. Área de fractura de cobre ETP1 después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

En el caso del cobre FRHC, la superficie de fractura en sección longitudinal (Figura 5.12) muestra la misma tendencia que para el cobre ETP1. Las cavidades son de diferentes tamaños y dispuestas siguiendo un mismo patrón de inclinación. Esto ocurre especialmente en la parte central de la probeta, mientras en la sección transversal este comportamiento no se presenta, ya que las cavidades están dispuestas de forma paralelas a la dirección normal de las probetas. También se puede observar que en esta sección, el número de cavidades es relativamente menor y de mayor tamaño que en sección longitudinal. Para ambos cobres se pueden observar la presencia de partículas dentro de las cavidades.

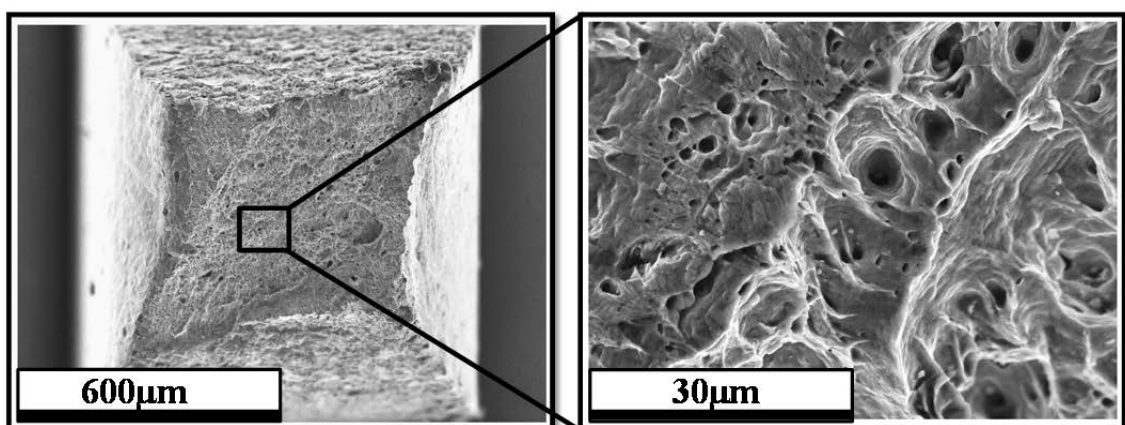


Figura 5.12. Área de fractura de cobre FRHC después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

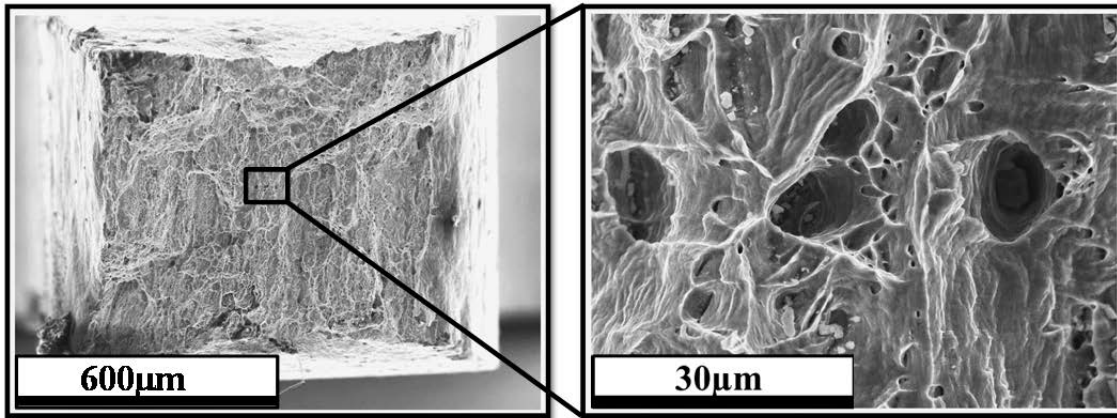


Figura 5.13. Área de fractura de cobre FRHC después de 1 pase por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.14-5.17 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de dos pases por ECAP. Se observa que tanto el cobre ETP1 (Figura 5.14) como el FRHC (Figura 5.16) en su sección longitudinal, mantienen la misma tendencia a fracturar a la observada para el primer pase. En cuanto a la sección transversal (Figuras 5.15 y 5.17), se observa la presencia de cavidades pequeñas en el centro de la superficie y de cavidades más grandes que en el primer pase. La presencia de estos dos tipos de cavidades podría indicar un mecanismo de fractura dúctil transcristalina (coalescencia de micro-cavidades). Para ambas secciones el número y tamaño de las cavidades se incrementa en comparación al primer pase. Para el cobre FRHC en su sección transversal (Figura 5.17), las cavidades son paralelas entre ellas de la misma forma que después de 1 pase. Sin embargo, las cavidades se han incrementado y están dispuestas aleatoriamente y no parecen muy profundas, lo que podría indicar un comportamiento más frágil.

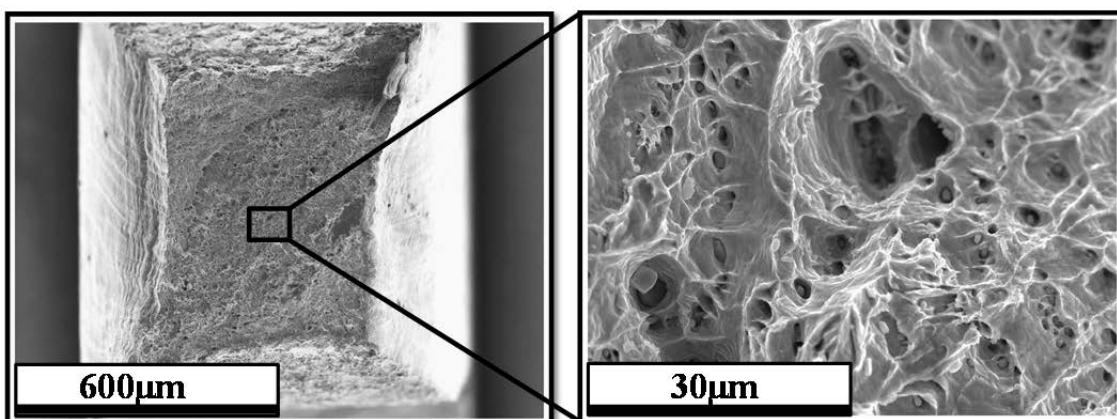


Figura 5.14. Área de fractura de cobre ETP1 después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

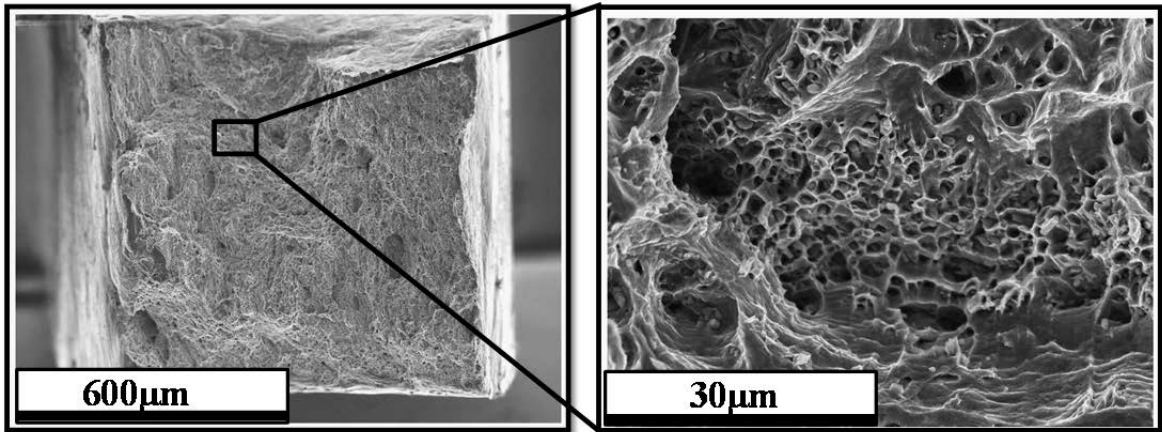


Figura 5.15. Área de fractura de cobre ETP1 después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

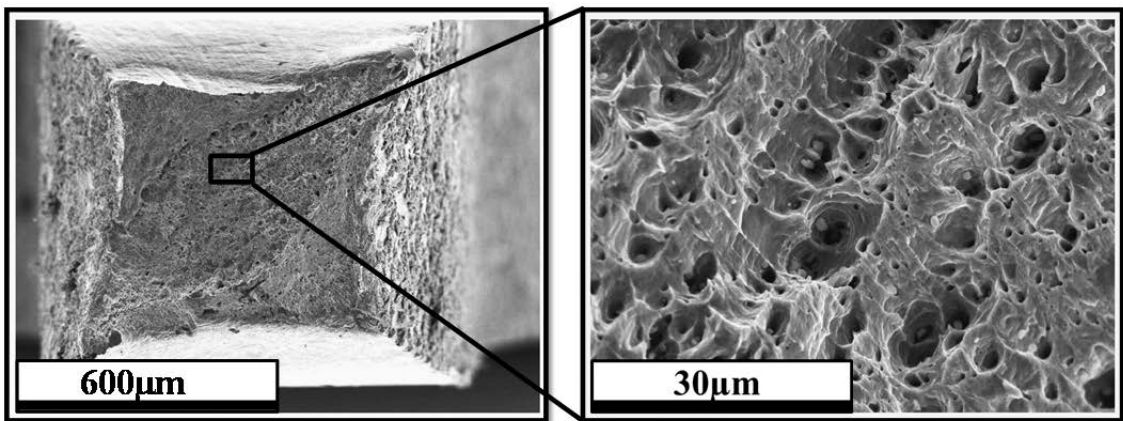


Figura 5.16. Área de fractura de cobre FRHC después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

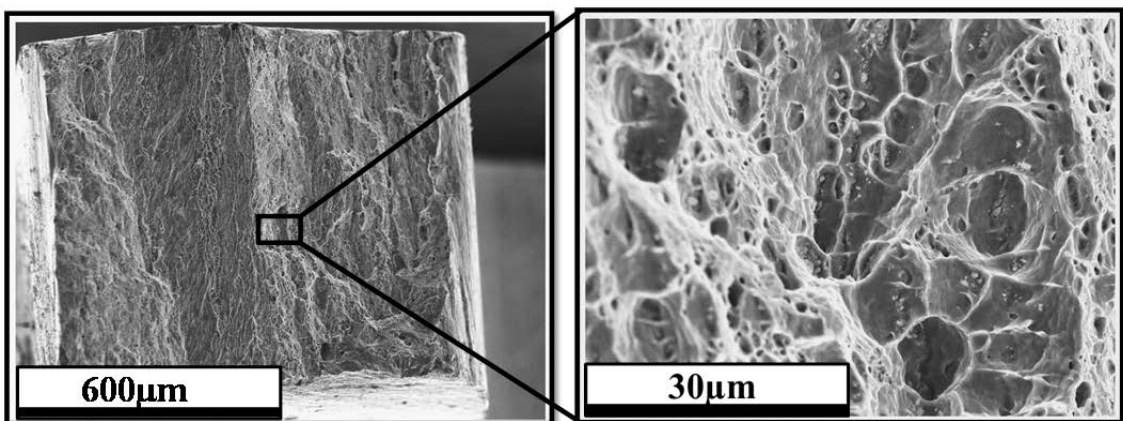


Figura 5.17. Área de fractura de cobre FRHC después de 2 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.18-5.21 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de tres pases por ECAP. Se observa en los dos materiales en su sección longitudinal que sus cavidades muestran un cierto paralelismo en la superficie, no tan marcado como en la sección transversal en donde se nota un incremento del número de cavidades y su disposición tiende a situarse en regiones específicas. Además, se observa en el cobre ETP1 tanto en sección longitudinal como en la sección transversal un incremento en el número de cavidades de varias dimensiones, especialmente gran tamaño para la sección longitudinal y de menor tamaño para la transversal, lo cual es coherente con el comportamiento más dúctil observado en la sección longitudinal.

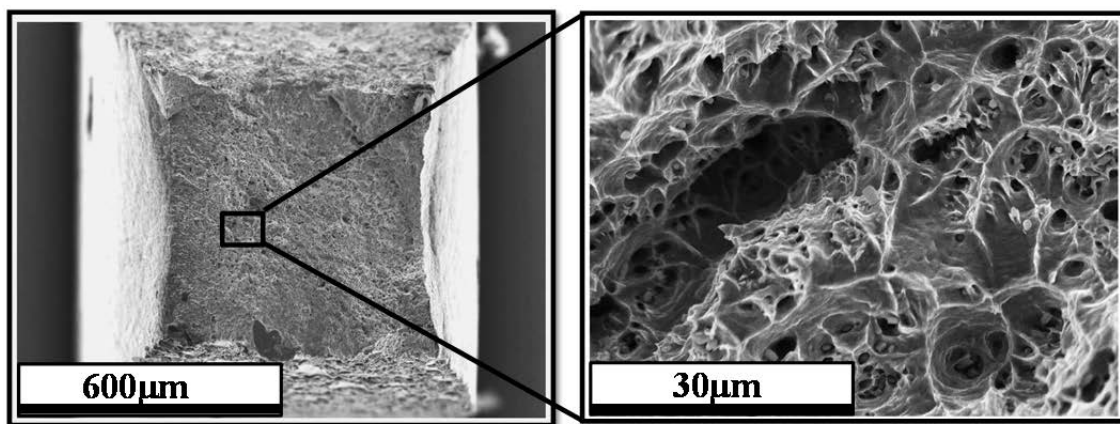


Figura 5.18. Área de fractura de cobre ETP1 después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

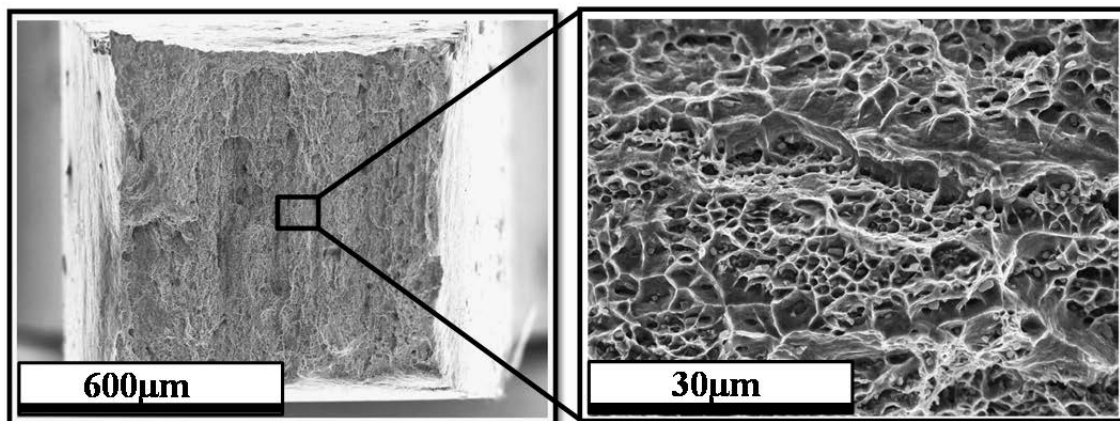


Figura 5.19. Área de fractura de cobre ETP1 después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

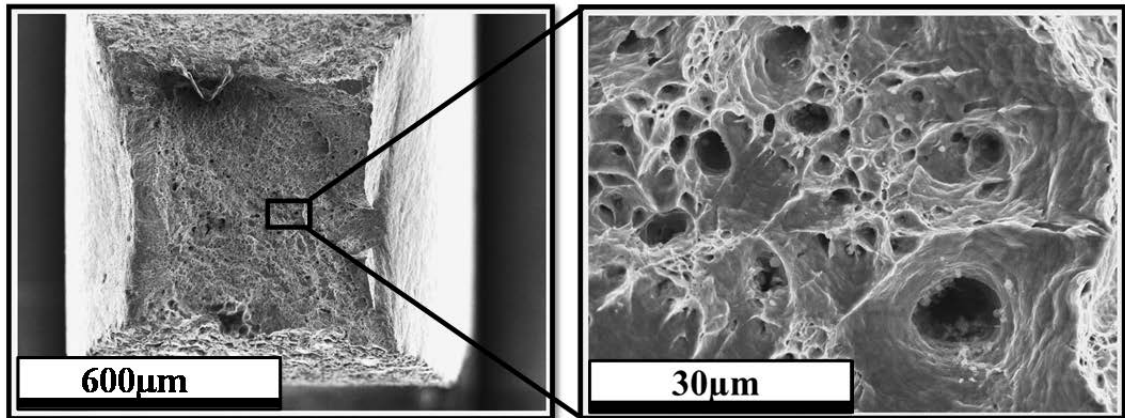


Figura 5.20. Área de fractura de cobre FRHC después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

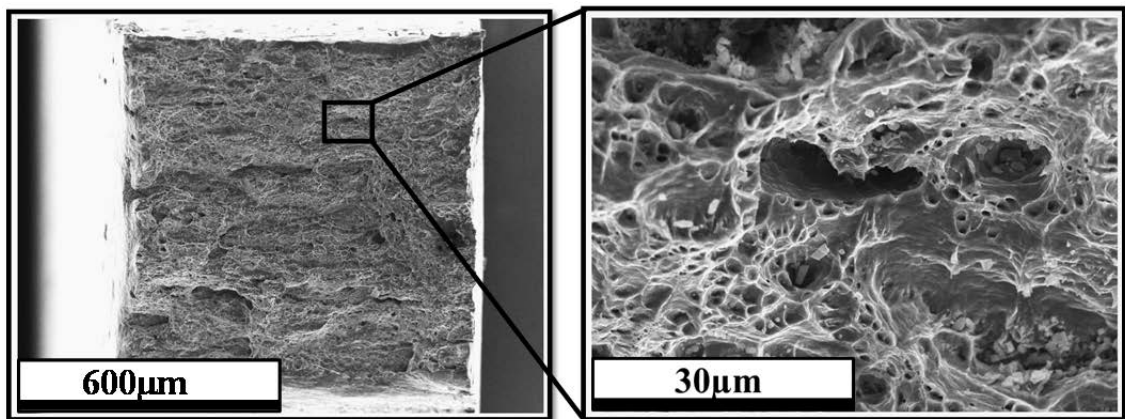


Figura 5.21. Área de fractura de cobre FRHC después de 3 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.22-5.25 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de cuatro pases por ECAP. El cobre ETP1 (Figura 5.22b) presenta en la sección longitudinal una mayor población de cavidades, con tamaño inferior a las observadas después de tres pases. Un comportamiento diferente se observa en la sección transversal, en donde el número de cavidades disminuye pero con un leve incremento en su tamaño, en comparación a las observadas después de 3 pases. Esto podría ser una indicación de una mejora en el comportamiento dúctil del material.

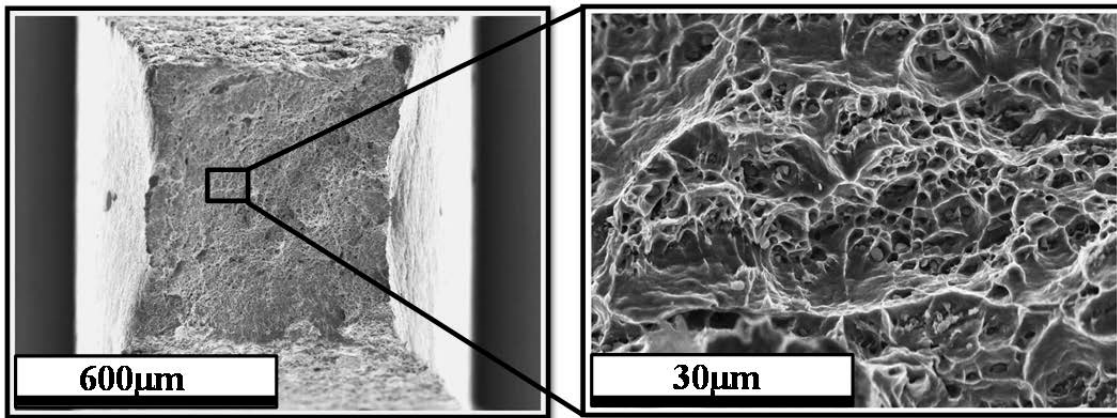


Figura 5.22. Área de fractura de cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

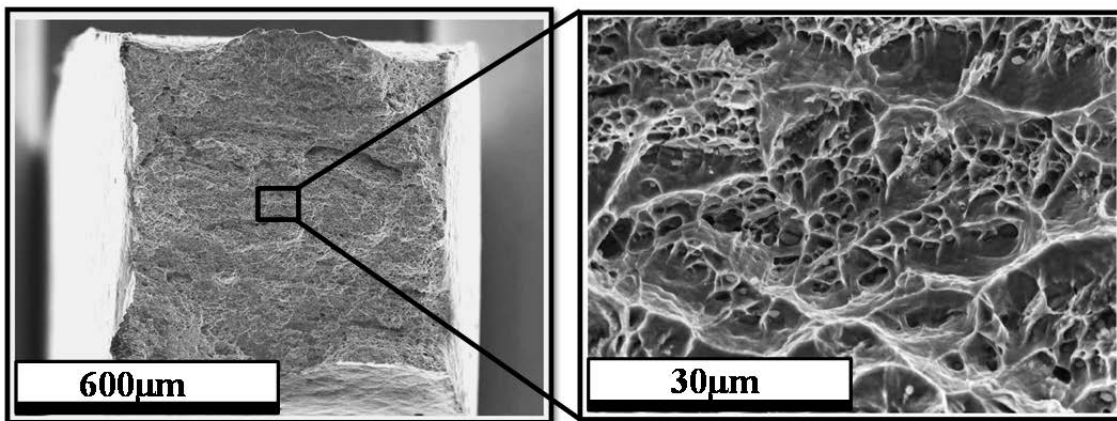


Figura 5.23. Área de fractura de cobre ETP1 después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

En cuanto al cobre FRHC (Figura 5.24), la sección longitudinal presenta cavidades grandes y profundas, rodeadas por otras más pequeñas y en términos generales su tamaño es más grande que las observadas a 3 pases, lo que indicaría la coalescencia de cavidades, lo cual es un comportamiento coherente de un material dúctil. En cuanto a la sección transversal (Figura 5.25), se observa un comportamiento muy similar al de 3 pases. Sin embargo, se notan más zonas libres de cavidades, las cuales podrían estar relacionadas a la presencia de una matriz ultrafina más resistente.

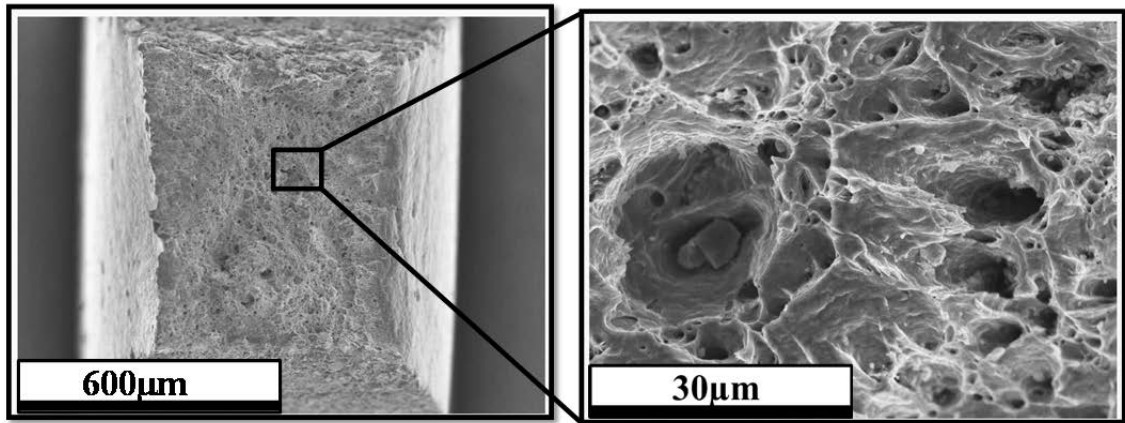


Figura 5.24. Área de fractura de cobre FRHC después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

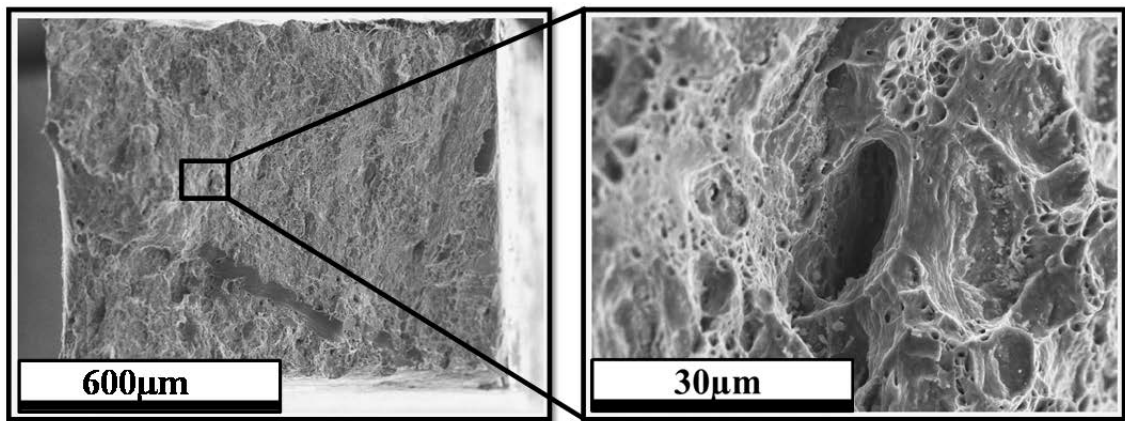


Figura 5.25. Área de fractura de cobre FRHC después de 4 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.26-5.29 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de cinco pases por ECAP. Se observa en la sección longitudinal para el cobre ETP1 (Figura 5.26), un comportamiento similar al mostrado después de 4 pases, con cavidades grandes rodeadas por cavidades más pequeñas localizadas en ciertas regiones. También se puede observar que en el interior de las cavidades grandes, se encuentran cavidades mucho más finas. En cambio, en la sección transversal (Figura 5.27) el número de cavidades aumenta en comparación a las observadas después de 4 pases, y presentan un comportamiento muy similar como las observadas en la sección longitudinal.

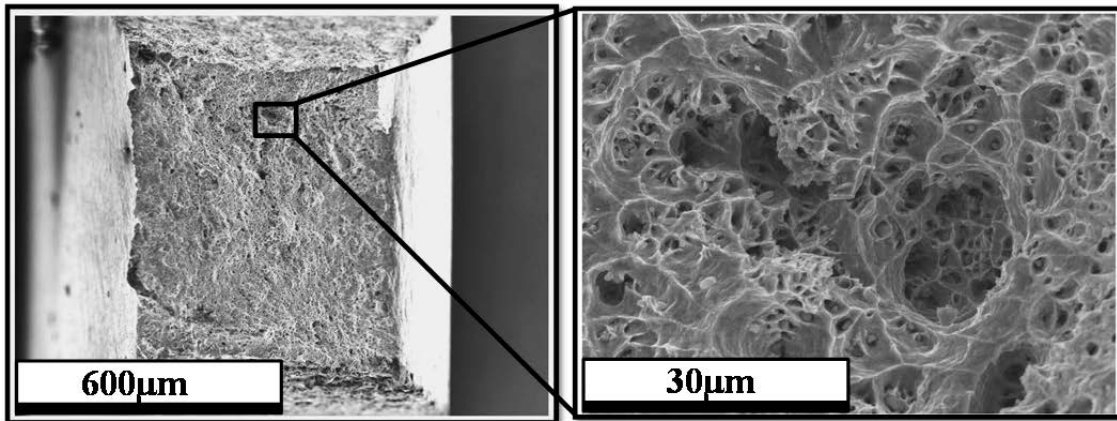


Figura 5.26. Área de fractura de cobre ETP1 después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

En cuanto al cobre FRHC (Figura 5.28) muestra en la sección longitudinal un comportamiento muy similar al observado en el material después de 1 pase por ECAP, lo que indicaría que en el cuarto pase se logró una recuperación de la microestructura y que después del quinto pase, inicia una nueva etapa de refinamiento de grano. Además, se observa la presencia de una gran población de cavidades de diferentes dimensiones, distribuidas en toda la superficie de la fractura.

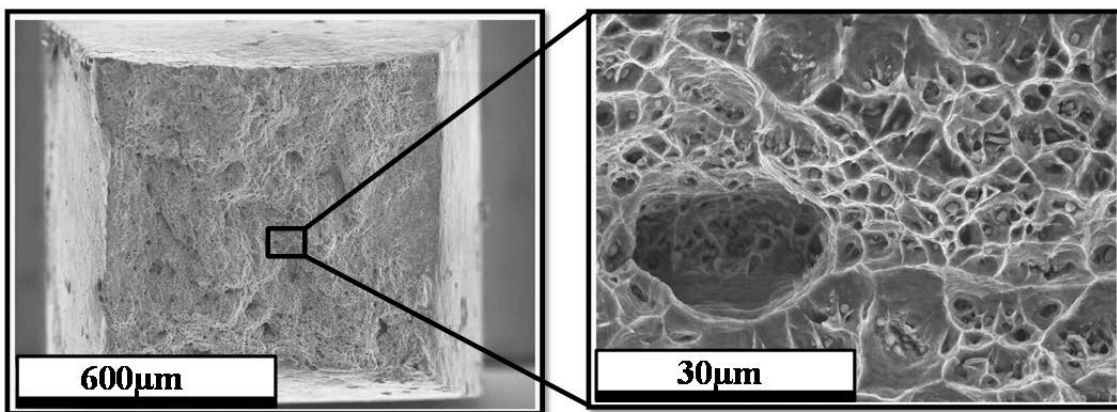


Figura 5.27. Área de fractura de cobre ETP1 después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

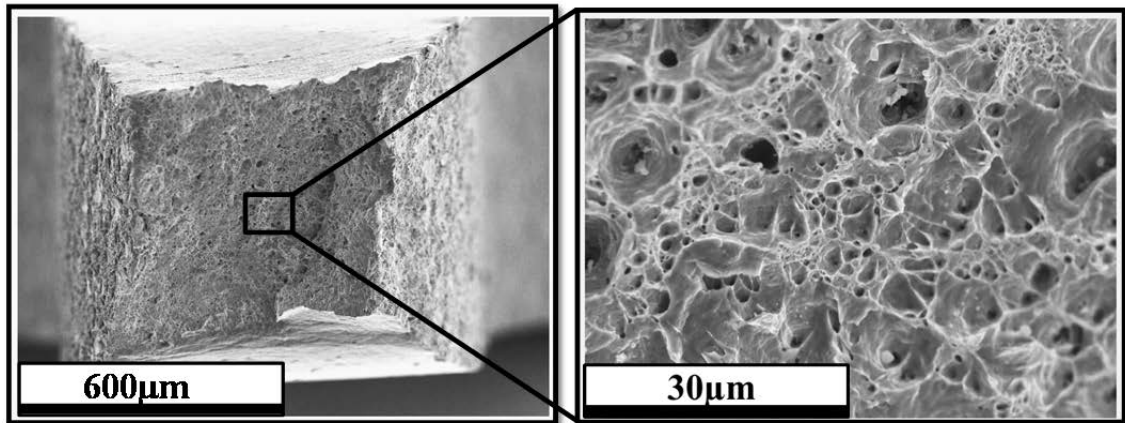


Figura 5.28. Área de fractura de cobre FRHC después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

En cuanto a la sección transversal (Figura 5.29), el cobre FRHC presenta un incremento del número de cavidades con varias dimensiones en comparación con observadas después de 4 pases por ECAP. El material después de 5 pases por ECAP, sigue presentando una marcada anisotropía.

Las Figuras 5.30-5.33 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de seis pases por ECAP. Se observa en la sección longitudinal un incremento en el tamaño de las cavidades para el cobre ETP1 (Figura 5.30), en la parte interna de ellas se presentan otras cavidades de menor tamaño.

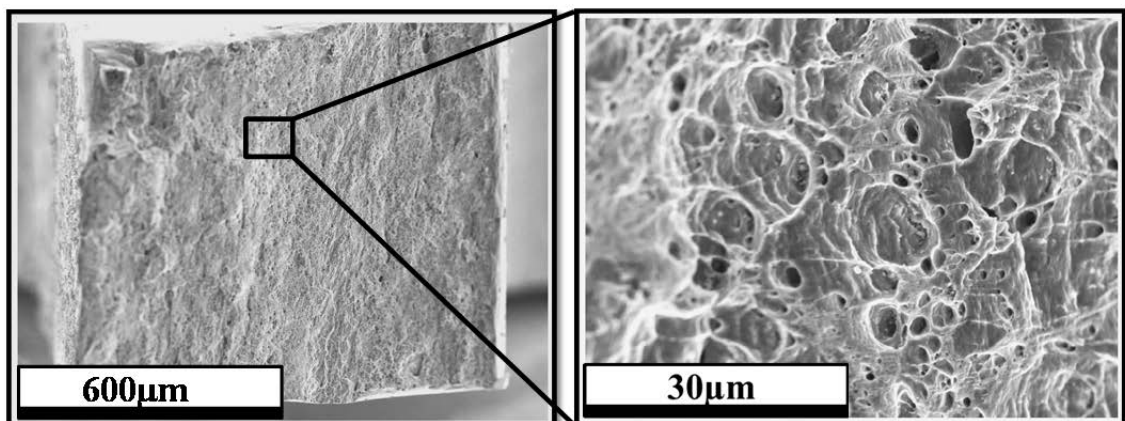


Figura 5.29. Área de fractura de cobre FRHC después de 5 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Esto podría estar asociado al proceso de coalescencia de cavidades en la fractura dúctil de materiales. En cambio en la sección transversal (Figura 5.31), se observa un refinamiento y crecimiento del número de cavidades en comparación con las observadas a los 5 pases.

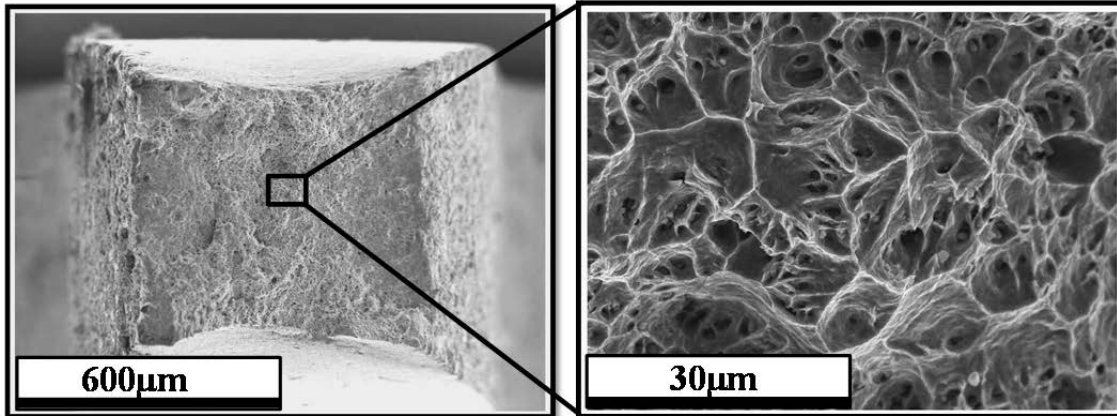


Figura 5.30. Área de fractura de cobre ETP1 después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

En cuanto al cobre FRHC, se observa en la sección longitudinal (Figura 5.32) un incremento en el número de cavidades, mientras que en la sección transversal (Figura 5.33) presenta un comportamiento similar a la probeta después de 2 pases por ECAP, pero con incremento en el número de cavidades en la superficie de fractura.

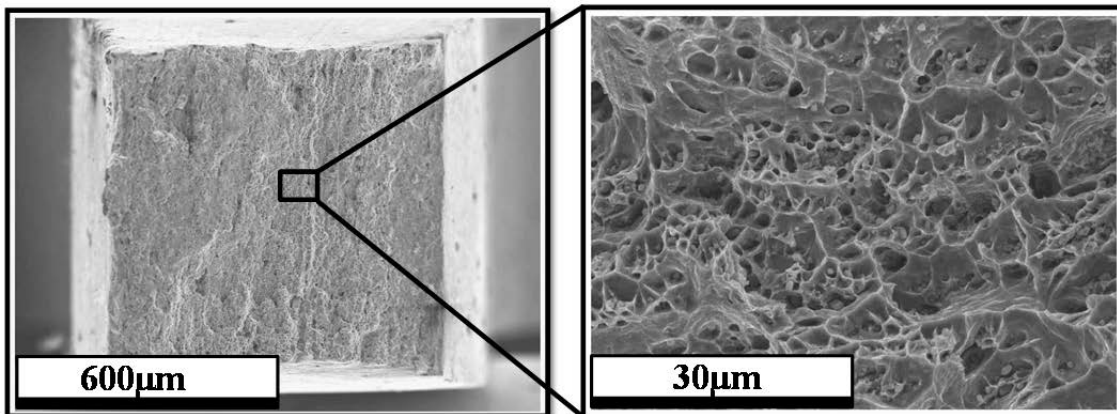


Figura 5.31. Área de fractura de cobre ETP1 después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

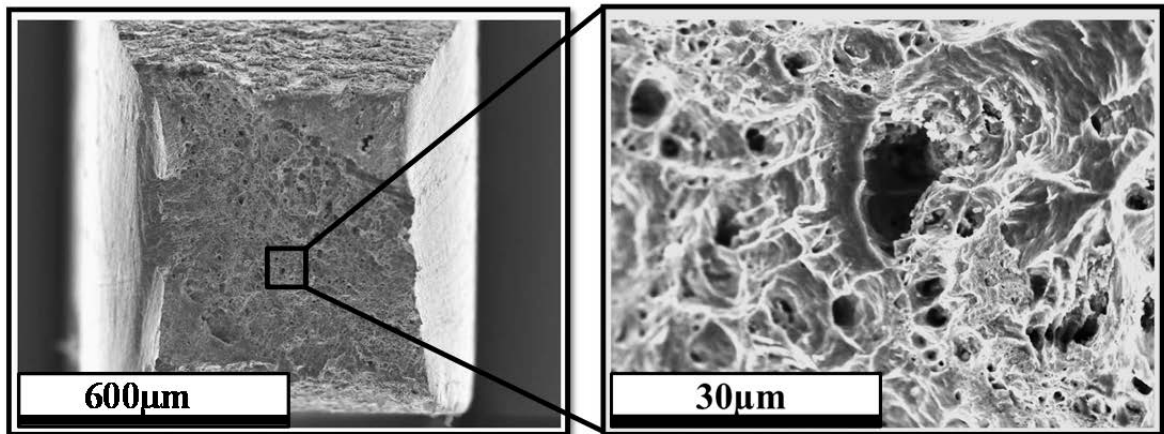


Figura 5.32. Área de fractura de cobre FRHC después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

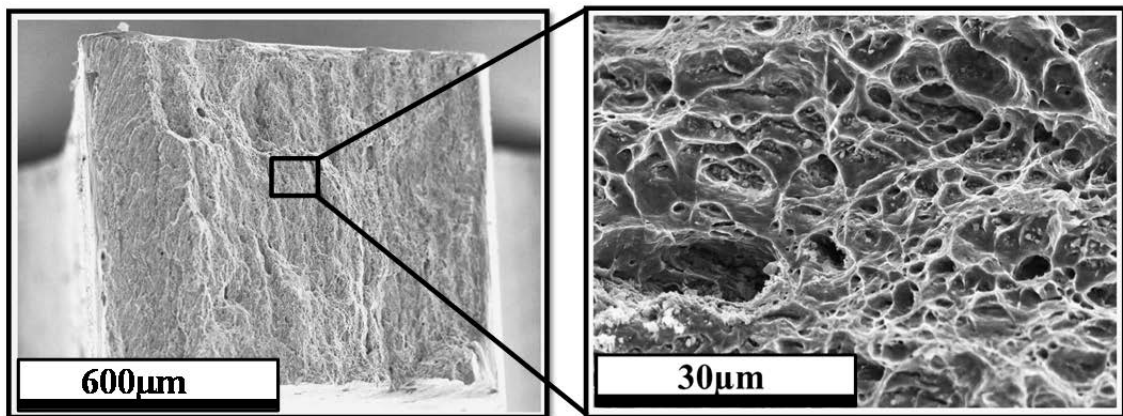


Figura 5.33. Área de fractura de cobre FRHC después de 6 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.34-5.37 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de siete pases por ECAP. Se observa en la sección longitudinal para el cobre ETP1 (Figura 5.34) la presencia de cavidades mucho más finas que las mostradas en la probeta de seis pases (Figura 5.30) y dentro de ellas se nota la presencia de cavidades más finas aun. Además, este comportamiento también se presenta en sección transversal (Figura 5.35).

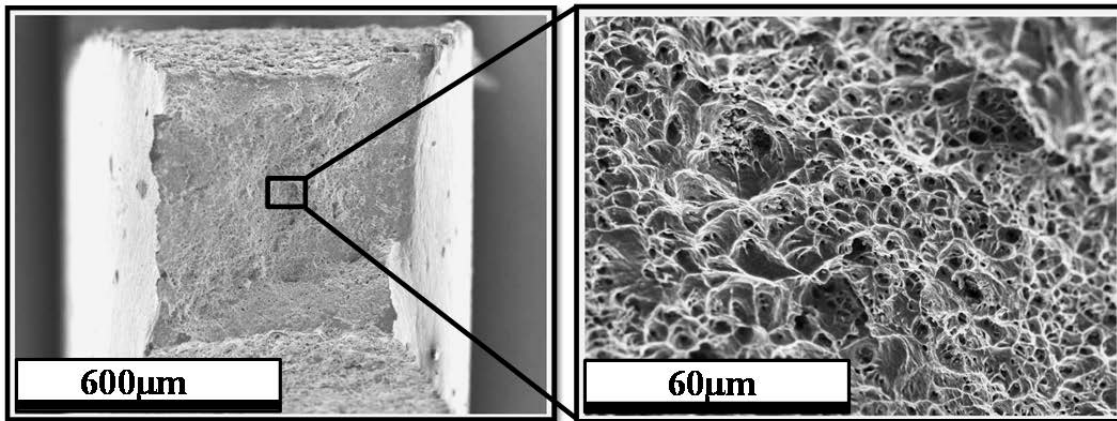


Figura 5.34. Área de fractura de cobre ETP1 después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

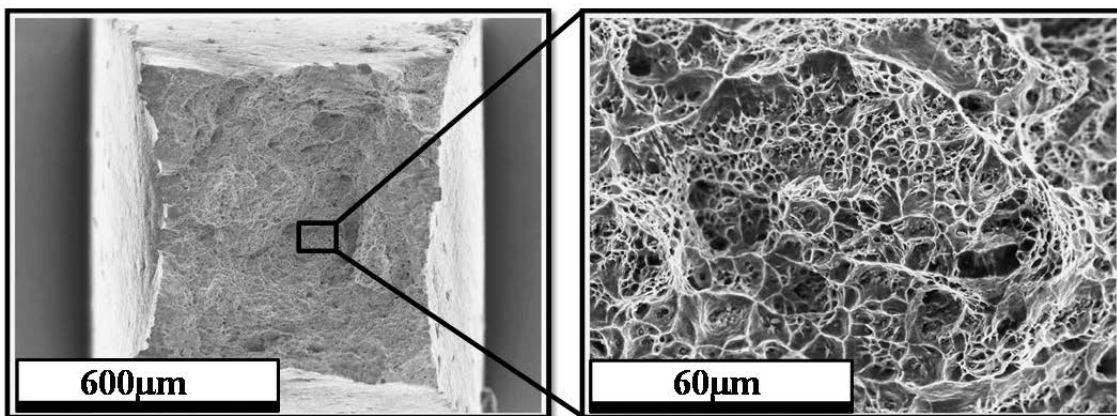


Figura 5.35. Área de fractura de cobre ETP1 después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

En cuanto al cobre FRHC se observa en la sección longitudinal (Figura 5.36) dos cavidades grandes, las cuales se pudieron formar por la coalescencia de una gran cantidad de cavidades más finas, como se puede observar en la parte central de la probeta. Además, se nota que las cavidades pequeñas están más diversificadas que las observadas después de 6 pases. En la sección transversal (Figura 5.37) se muestra un mayor refinamiento de las cavidades y la presencia de una gran cavidad producto como se planteó anteriormente, de la posible coalescencia de micro cavidades.

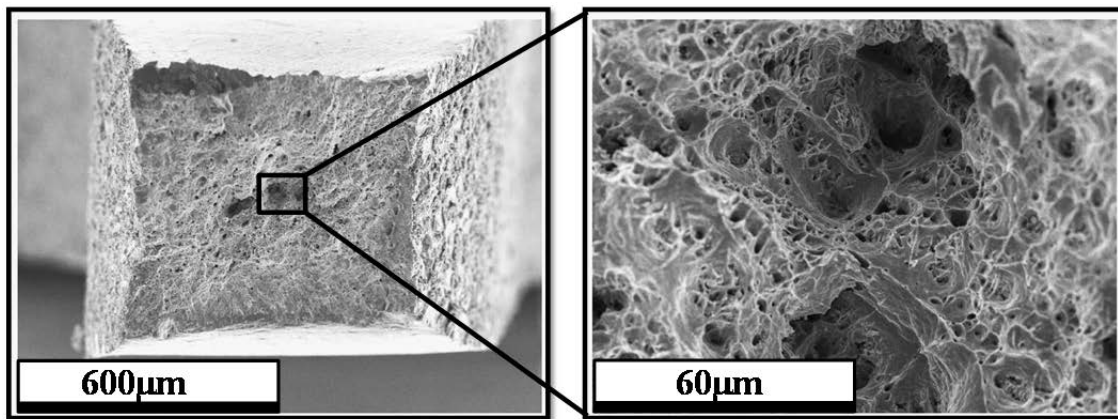


Figura 5.36. Área de fractura de cobre FRHC después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

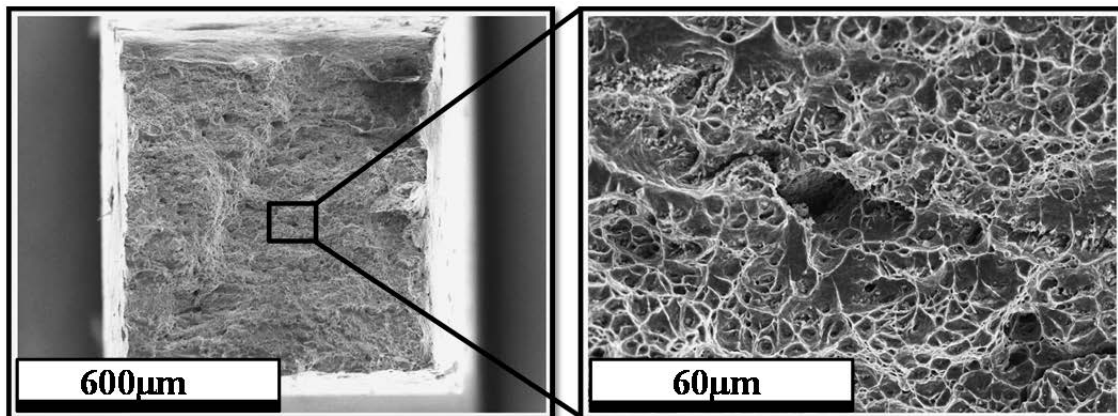


Figura 5.37. Área de fractura de cobre FRHC después de 7 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Las Figuras 5.38-5.41 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de ocho pases por ECAP. Se observa para el cobre ETP1 tanto en la sección longitudinal (Figura 5.38) como en la sección transversal (Figura 5.39), un leve incremento del tamaño de las cavidades en comparación con la superficie de fractura después de 7 pases. Sin embargo, al comparar las superficies de fractura del cobre ETP1 después de 8 pases con las obtenidas después de 4 pases en las dos secciones en estudio (Figuras 5.22 y 5.23), se puede percibir un leve refinamiento de las cavidades. En cambio, el cobre FRHC mantiene un comportamiento muy similar al que presentó a los 7 pases, y además, presenta un número grande de cavidades de varias dimensiones dispuestas en toda la superficie para la sección longitudinal (Figura 5.40).

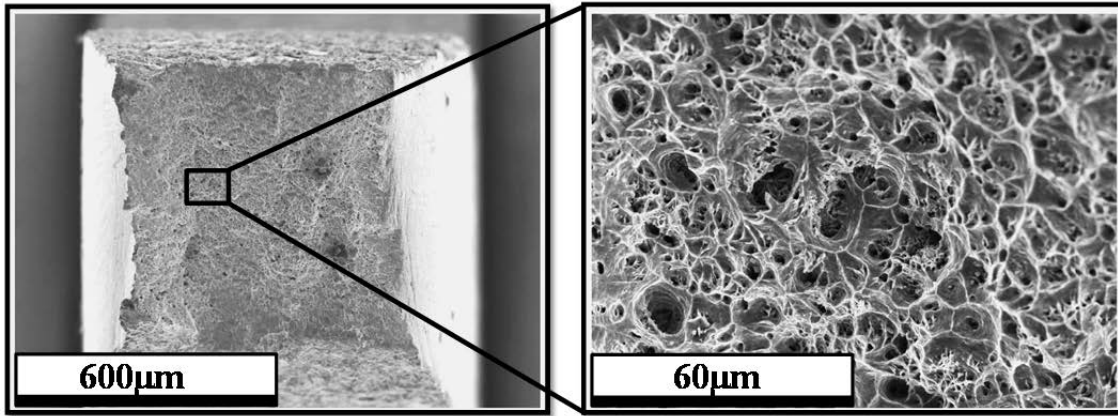


Figura 5.38. Área de fractura de cobre ETP1 después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

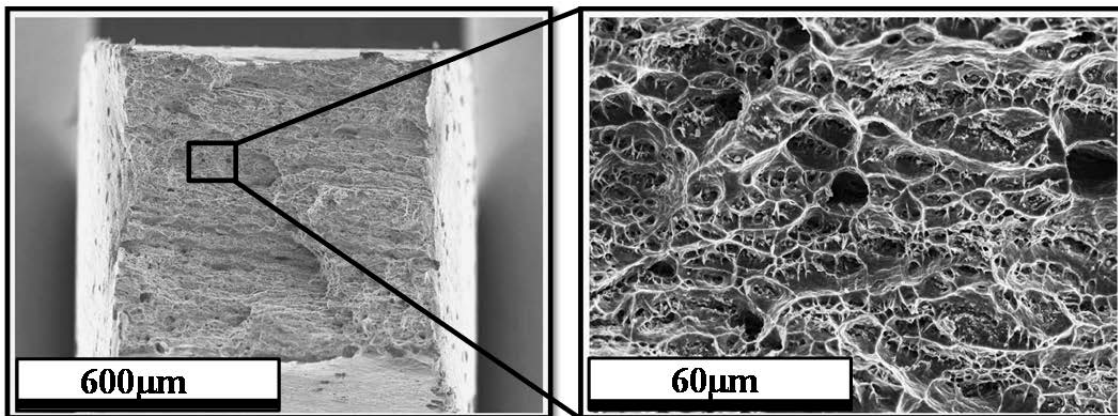


Figura 5.39. Área de fractura de cobre ETP1 después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

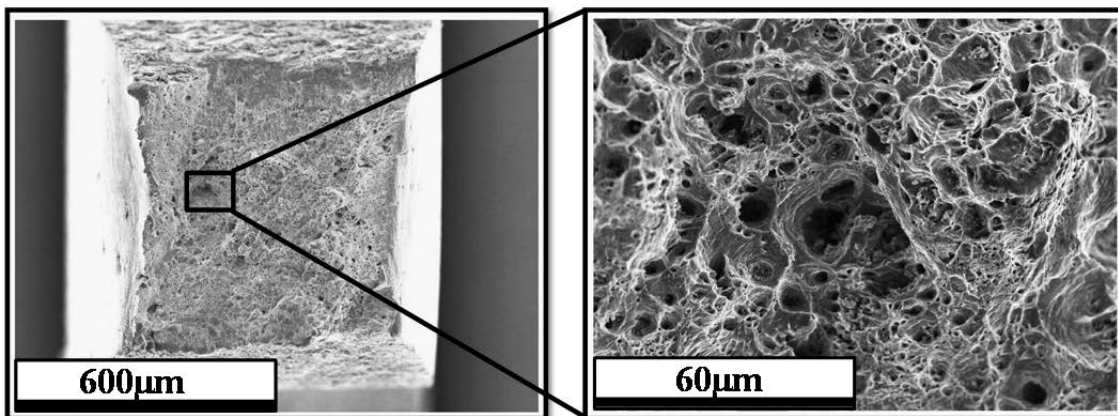


Figura 5.40. Área de fractura de cobre FRHC después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

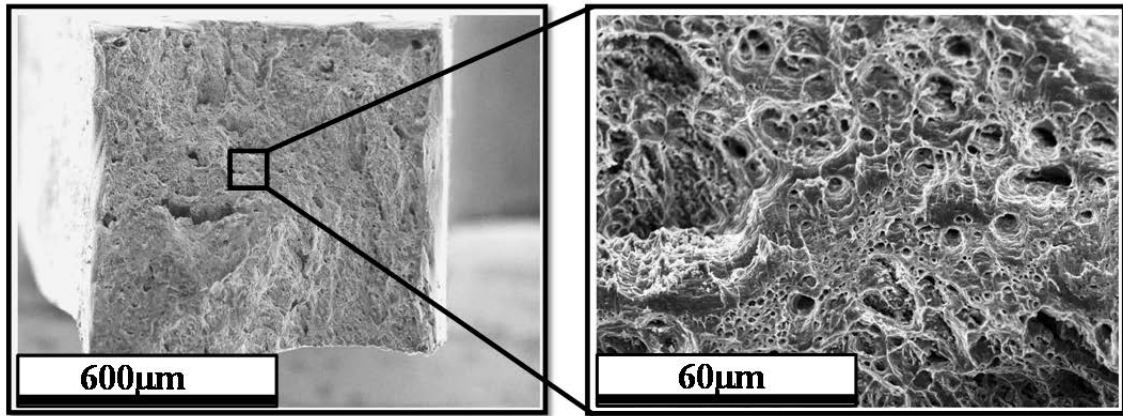


Figura 5.41. Área de fractura de cobre FRHC después de 8 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

En cuanto a la sección transversal (Figura 5.41), el cobre FRHC presenta un refinamiento adicional en comparación al observado después de 4 pases.

Las Figuras 5.42-5.45 muestran las superficies de fractura para el cobre ETP1 y FRHC después de dieciséis pases por ECAP. Se puede observar tanto en la sección longitudinal (Figura 5.42) como en la sección transversal (Figura 5.43) para el cobre ETP1 un comportamiento similar al obtenido después de 8 pases, con una leve disminución del tamaño de las cavidades. Además, al compararlas con las superficies de fractura después de 4 pases en ambas secciones, se pudo notar un refinamiento adicional en el tamaño de las cavidades y un incremento en el número de ellas.

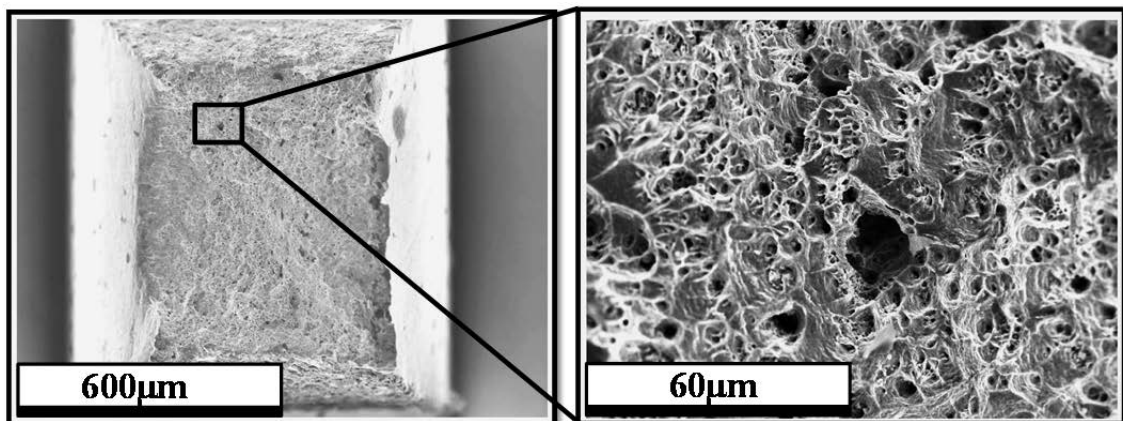


Figura 5.42. Área de fractura de cobre ETP1 después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

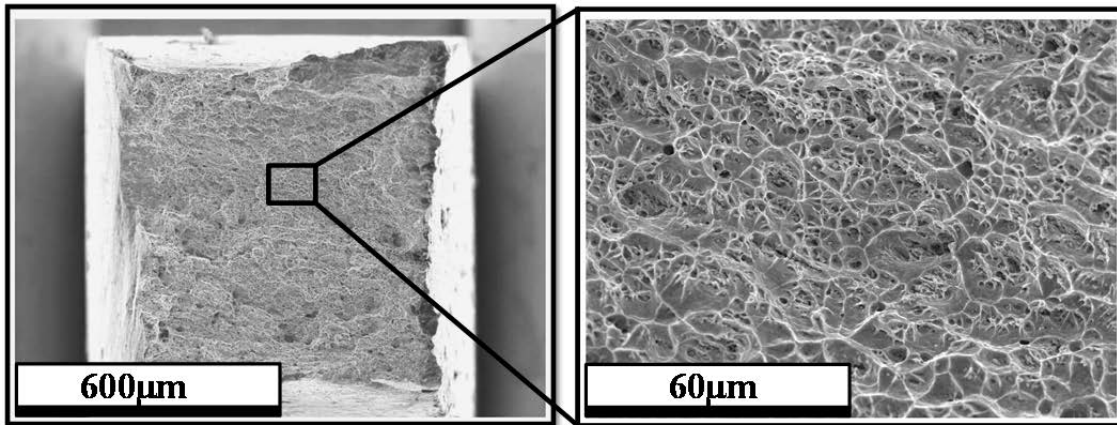


Figura 5.43. Área de fractura de cobre ETP1 después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

En cuanto al cobre FRHC, se observó en la sección longitudinal (Figura 5.44) después de 16 pases por ECAP un incremento del tamaño de las cavidades comparable al observado después 4 pases, mientras que en sección transversal (Figura 5.45), el tamaño de las cavidades presenta un leve incremento en comparación con las cavidades presentes en la superficie después de 8 pases y muy similares a los de observados después de 4 pases, pero con un incremento en el número de cavidades.

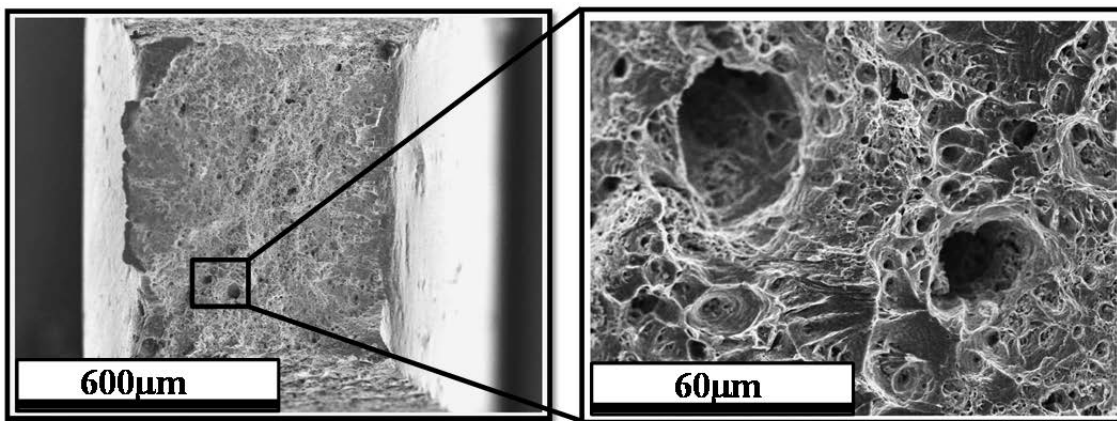


Figura 5.44. Área de fractura de cobre FRHC después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección longitudinal.

En conclusión, las Figuras 5.6-5.45 muestran que el comportamiento a la fractura está controlado por un mecanismo dúctil clásico de iniciación, crecimiento y coalescencia de cavidades (dimples) a escala fina. La iniciación de las cavidades es la etapa más importante. Es de gran importancia para determinar las características de fractura de los

materiales dúctiles, el tamaño y la forma de las microcavidades (que puede considerarse como embriones para las cavidades), las cuales están relacionadas con la nucleación y el crecimiento de cavidades durante la fractura.

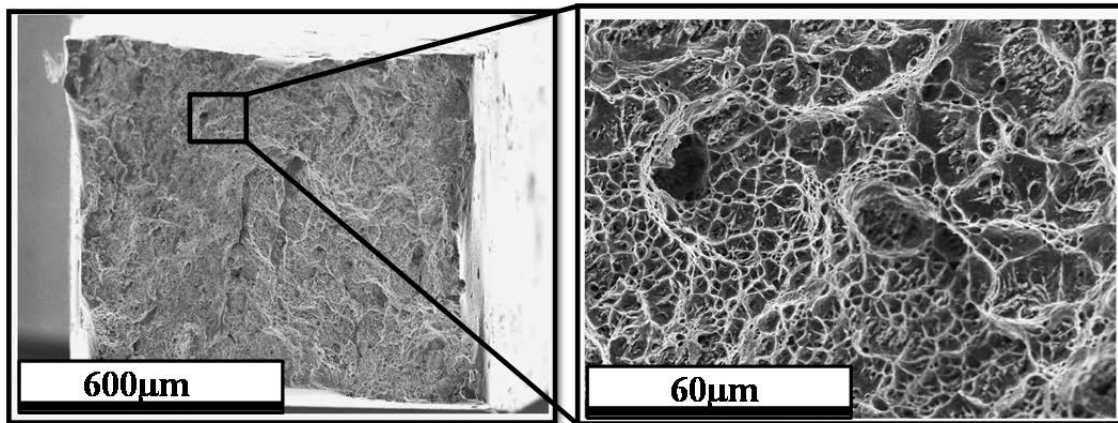


Figura 5.45. Área de fractura de cobre FRHC después de 16 pases por ECAP de la muestra de tracción en la sección transversal.

Hay dos categorías de cavidades (dimples) de fractura dúctil transcristalina: cavidades grandes, formadas por un mecanismo cohesivo en la interface inclusión matriz y cavidades pequeñas las cuales son iniciadas probablemente por mecanismos referentes a las dislocaciones [141, 191]. Las cavidades son producidas por huecos que nuclean por delante de la grieta principal cuando la deformación total alcanza un nivel crítico. Besterci et al. [141, 191] plantearon que a medida que el grado de deformación por ECAP se incrementa, la densidad de dislocaciones móviles (Schockley) crece alrededor de los límites de nanogranos. Esta transición de dislocaciones de fijas a móviles (disociación de dislocaciones), puede producir un comportamiento inestable en el material permitiendo la presencia de fisuras múltiples, las cuales son los núcleos de iniciación de las cavidades. Las etapas siguientes, es decir el crecimiento y coalescencia de las cavidades siguen el mecanismo habitual [141]. A medida que se incrementa el número de pasadas por ECAP, se incrementa el número de cavidades, pero su tamaño es más fino y diversificado en regiones locales, como se muestran en las Figuras 5.6-5.45.

Una vez nucleados, los huecos crecen y se unen fácilmente, especialmente en los metales con una alta densidad de altos límites de ángulo de grano, como en metales nanocristalinos [192], y después de unirse empiezan a expandirse a las zonas adyacentes, debido a la alta

concentración de tensiones. En los metales puros, los microhuecos preferentemente nuclean en los límites de grano de ángulo alto, donde hay una mayor concentración de tensiones. Meyers et al. [193] demostraron que los nanohuecos nuclean y crecen en los límites de grano y que su coalescencia eventualmente resulta en una falla a lo largo de los límites de grano, presentando solamente plasticidad local. También observaron que bajo un estado de tensión triaxial el cual se encuentra en la punta de la grieta, los huecos en general, tienden a crecer inicialmente equiáxicos y cambian de acuerdo a la deformación total [145]. Para materiales con una microestructura homogénea, las cavidades finales tienden a ser equiáxicas en el plano de la fractura. Este tipo de cavidades pueden ser finas o medianas y superficiales, y se observan en metales nanocristalinos y de grano ultrafino. Las superficies de fracturas con diversas cavidades se pueden observar en ambos cobres y están relacionadas con las microestructuras originales. Las cavidades de mediano tamaño, que aparecen en algunas superficies de fractura, ocurren principalmente por la alta densidad de dislocación generadas durante el proceso ECAP o por los granos a escala submicrométrico obtenidos. Qin et al. [194] encontraron que un cobre con 99.995% de pureza sometido a deformación plástica dinámica (DPD) presentó un mecanismo de rotura dúctil, y su superficie de fractura, se caracteriza generalmente por la presencia de cavidades de gran tamaño del tipo copa y cono, con un tamaño medio mayor a 40 μm . Sin embargo, en metales con tamaño de grano nanométrico, en la superficie de fractura se observan predominantemente cavidades pequeñas y poco profundas. Se puede observar que en las superficies con cavidades más grandes la ductilidad de la muestra es más alta en comparación con las muestras que presentan en la superficie de fractura cavidades finas. La superficie de las fracturas también puede indicar la heterogeneidad de las microestructuras. Este comportamiento fue analizado por Salimyanfard et al. [195], cuando procesaron un cobre OFHC en una matriz ECAP con $\Phi=120^\circ$, hasta 20 pases siguiendo las rutas A, B₃₀, B₄₅, B₆₀ y Bc. Ellos encontraron la mayor ductilidad y presencia de cavidades de gran tamaño en la superficie de fractura por tracción en las muestras procesadas por 20 pases siguiendo la ruta Bc. Por otro lado, Mishra et al. [147], asociaron la presencia de cavidades de diferentes tamaños en todas las muestras a la presencia de partículas intermetálicas, las cuales son consideradas como posibles sitios de iniciación de la fractura.

5.2 MICRODUREZA

En el caso de la microdureza, la Figura 5.46 muestra un incremento gradual de la dureza con el incremento de la deformación, hasta el segundo pase en la sección transversal y hasta el cuarto pase en la sección longitudinal. Después de esto, los valores alcanzan niveles prácticamente constantes con pequeños cambios tras la deformación adicional que tiene un valor casi constante de 145 HV en ambos casos. Un comportamiento similar después de 4 pases fue observado por Molodova et al. [149] al procesar cobre puro (con un contenido de impurezas de 413 ppm) hasta 12 pases por ECAP, siguiendo la ruta Bc a temperatura ambiente.

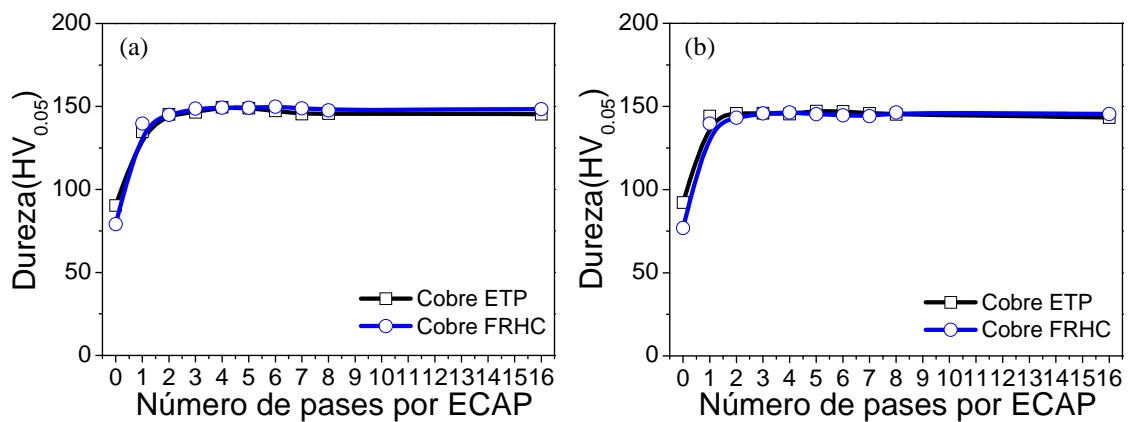


Figura 5.46. Evolución de la microdureza del cobre ETP1 y FRHC durante ECAP. Sección (a) longitudinal y (b) transversal

Lugo et al. [148] realizaron mediciones tanto en la sección longitudinal como en la transversal en muestras de cobre de alta pureza procesadas por ECAP hasta 8 pases, siguiendo la ruta Bc, y observaron un comportamiento más homogéneo en los valores obtenidos en la sección longitudinal que en los de la sección transversal. Este comportamiento va en contradicción con los resultados obtenidos en esta investigación, donde se puede observar que en ambas secciones la dureza incrementa de manera gradual hasta llegar a valores casi constantes después del segundo pase.

5.3 FATIGA

Para el estudio del comportamiento a la fatiga del cobre procesado por ECAP hasta 8 pases, y su comparación con el cobre recocido, se aplicaron esfuerzos del tipo fluctuante;

es decir, una relación de esfuerzos entre mínimo y máximo de $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max} = 0,1$. Se debe tener en cuenta que tanto los esfuerzos máximos y mínimos aplicados, fueron de tracción como se muestra en la Figura 5.47.

Un ciclo de esfuerzos fluctuantes puede considerarse constituido por dos componentes: un esfuerzo medio o estacionario “ σ_m ”, y otra alternante o variable “ σ_a ”. Sin embargo también se debe considerar el intervalo de esfuerzos “ σ_r ”.

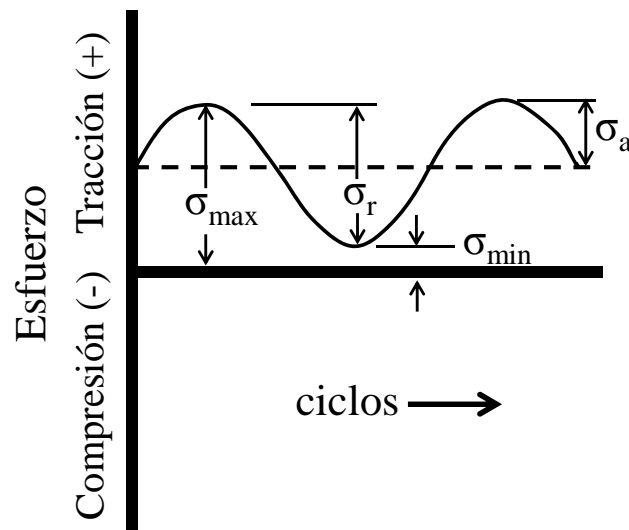


Figura 5.47. Ciclo de tensiones repetidas para el estudio del comportamiento a la fatiga aplicado en este estudio [17]

Para el caso aplicado en este estudio (Figura 5.47) el intervalo de esfuerzos se puede deducir como la diferencia algebraica entre el esfuerzo máximo y mínimo de cada ciclo [17]

$$\sigma_r = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} \quad (5.1)$$

El esfuerzo alternante es igual a la mitad del intervalo

$$\sigma_a = \sigma_r / 2 \quad (5.2)$$

El esfuerzo medio es la media algebraica de los esfuerzos máximos y mínimos del ciclo

$$\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min}) / 2 \quad (5.3)$$

Los resultados de los ensayos de tracción se presentan en la Tabla 5.1, en la cual se observa claramente un incremento significativo en las propiedades obtenidas cuando tanto

el cobre ETP2 como el FRHC han sido deformados severamente hasta 8 pases por ECAP, en comparación con el mismo Cu sin deformación.

Tabla 5.1. Propiedades mecánicas de los cobres en estudio

Propiedades mecánicas	Cu ETP2		Cu FRHC	
	0 P	8 P	0 P	8 P
Esfuerzo de fluencia ingenieril (MPa)	103	347	80	343
Esfuerzo último ingenieril (MPa)	200	371	201	361

En las Tablas 5.2 y 5.3 se presentan los valores de esfuerzos alternantes máximos ($\sigma_{m\acute{a}x}$), utilizados para realizar los ensayos de fatiga por carga axial, y los números de ciclos a la fractura obtenidos para el Cu ETP2 y FRHC, respectivamente. Además, con el propósito de realizar una comparación sobre la intensidad del esfuerzo alternante máximo utilizado en cada ensayo, se presentan los correspondientes % de esfuerzos a carga máxima obtenidos de los ensayos de tracción de cada condición de material.

Tabla 5.2. Resultados de los ensayos de fatiga de la aleación de Cu ETP 2.

0 PASES						
Probeta #	$\sigma_{m\acute{a}x}$, MPa	% $\sigma_{m\acute{a}x}$	σ_{min} , MPa	σ_m , MPa	σ_a , MPa	N_f , ciclos
1	200	100	20	110	90	212400
2	195	97.5	19,5	107	88	1142200
3	190	95	19	105	86	1190800
4	180	90	18	99	81	1834000
5	170	85	17	94	77	2894400
6	160	80	16	88	72	3788100
7	150	75	15	83	68	5197100
8	140	70	14	77	63	9179000
8 PASES						
1	370	99.7	37	204	167	519400
2	330	88.9	33	182	149	844500
3	290	78.2	29	160	131	1694100
4	250	67.4	25	138	113	3198400
5	210	56.6	21	116	95	5620200
6	170	45.8	17	94	77	>30000000

La vida a la fatiga total ha sido convencionalmente dividida en dos regiones correspondiendo a los tiempos requeridos para nuclear una grieta y propagarla. La resistencia a la iniciación de la grieta naturalmente requiere de un esfuerzo, mientras la

tolerancia al avance de la grieta requiere ductilidad. La vida útil a la fatiga controlada por los esfuerzos en los cobres sometidos a ECAP es notablemente más larga que la de los cobres iniciales. Este comportamiento ha sido identificado por Kunz et al. [196] cuando sometieron a pruebas de fatiga de alto ciclo a un cobre de 99.9% de pureza previamente procesado por ECAP hasta 8 pases siguiendo la ruta Bc.

Tabla 5.3. Resultados de los ensayos de fatiga de la aleación de Cu FRHC.

0 PASES						
Probeta #	$\sigma_{m\acute{a}x}$, MPa	% $\sigma_{m\acute{a}x}$	σ_{min}, MPa	σ_m, MPa	σ_a, MPa	N_f, ciclos
1	200	99.5	20	110	90	89200
2	190	94.5	19	105	86	900300
3	180	89.6	18	99	81	1463000
4	170	84.6	17	94	77	2431100
5	160	79.6	16	88	72	4139900
6	150	74.6	15	83	68	9597900
8 PASES						
1	370	102.5	37	204	167	363500
2	330	91.4	33	182	149	870600
3	290	80.3	29	160	131	1667800
4	250	69.3	25	138	113	2886400
5	210	58.2	21	116	95	5958000
6	170	47.1	17	94	77	16439600

Existe una relación evidente entre la vida a la fatiga y las propiedades de tracción. Los cobres de grano ultrafino con una resistencia a la tracción superior presentan una menor ductilidad, como se observa en las Figuras 5.3 y 5.4. Por lo tanto pueden soportar más carga durante un mayor número de ciclos, en comparación con sus homólogos de grano grueso, como se muestra en las curvas de Wöhler de la Figura 5.48. Además, se puede observar que el número de ciclos hasta la fractura aumenta continuamente con la disminución de la amplitud de la carga. Los tiempos de vida de las muestras procesadas por ECAP son sustancialmente más largos para todas las amplitudes de cargas que para las muestras iniciales (material en estado de recocido).

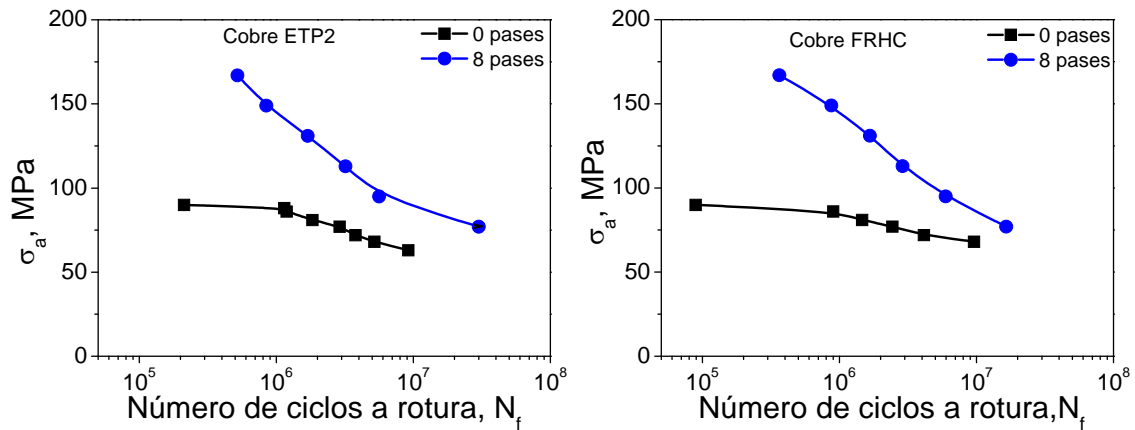


Figura 5.48. Curvas de Wöhler para el esfuerzo alternante obtenidas de ensayos de fatiga del material en estudio

En la Figura 5.49 se presentan las gráficas de los resultados obtenidos de los ensayos de fatiga alternante por carga axial, las curvas han sido obtenidas por regresión lineal y las ecuaciones de resistencia a la fatiga sin y con 8 pases por ECAP de los cobres ETP2 y FRHC. Las ecuaciones de resistencia a la fatiga o ecuaciones de Basquin [197], comúnmente se expresa como:

$$\sigma = AN_f^{-b} \quad (5.4)$$

donde A es el coeficiente de resistencia a la fatiga y b es el exponente de resistencia a la fatiga.

En la Tabla 5.4 se presentan los valores de A, b y los coeficientes de correlación lineal, R^2 , para cada condición del material. Cabe destacar que los ensayos a un esfuerzo alternante máximo de 200MPa para la condición de aleaciones de Cu refinado y electrolítico sin deformación por ECAP, se incluyen en la regresión lineal aunque estos valores de carga, están muy próximos al 100 % del esfuerzo a carga máxima en tracción. Además, para obtener la ecuación de resistencia la fatiga de la aleación de Cu electrolítico con 8 pases por ECAP, se incluyó en la regresión lineal la probeta ensayada a un esfuerzo alternante máximo de 170 MPa durante 30000000 de ciclos, aunque la misma no falló y principalmente se aleja de la tendencia de la curva obtenida.

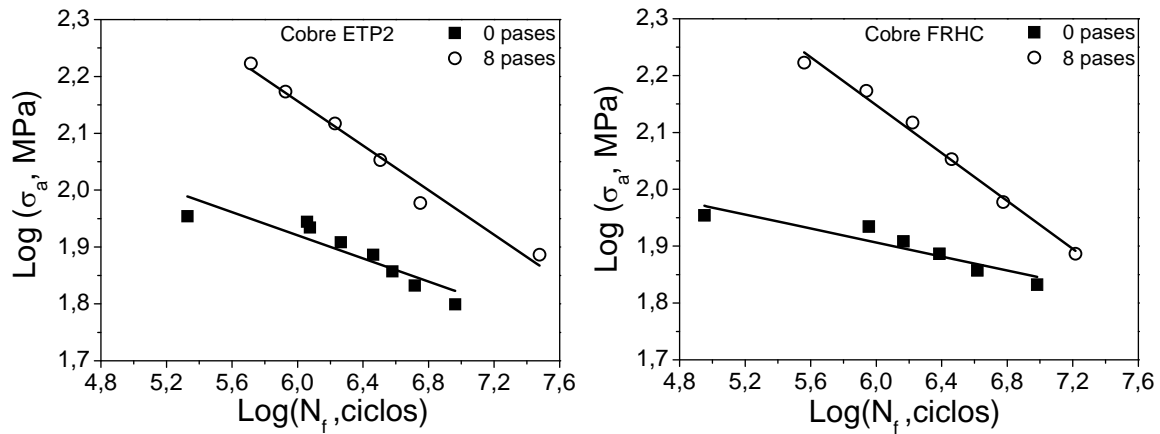


Figura 5.49. Linealización de curvas S-N obtenidas de ensayos de fatiga por carga axial para muestras con o sin ECAP

Los datos de las gráficas S-N para los dos cobres revelan que para tiempos de vida de 10^7 ciclos se obtendrán a un esfuerzo alternante de 66 MPa para el cobre ETP2 y de 70MPa para el cobre FRHC, antes de ser sometidos al proceso de deformación plástica severa. Después de 8 pases por ECAP, el cobre ETP2 presenta un límite de fatiga más alto con un esfuerzo alternante de 91MPa, mientras que el cobre FRHC presenta solo un valor de 87MPa. Estos resultados son más bajos que los obtenidos por Xu et al. [152] (142MPa) al procesar un cobre de pureza comercial de 99.8% hasta 6 pases de ECAP siguiendo la ruta C. Sin embargo, son más elevados que los reportados por Mughrabi et al. [198] y Agnew et al. [199], los cuales reportaron valores de 80MPa para tiempos de vida de 10^7 ciclos para cobre procesado por técnicas de deformación plástica severa.

Los resultados indican claramente un incremento significativo en la resistencia a la fatiga de las aleaciones de Cu refinado y electrolítico después de ser deformados hasta 8 pases por ECAP en comparación con las mismas aleaciones sin deformación por ECAP. Han et al. [200] evaluaron la resistencia a la fatiga de cobre OFHC, normalizado y procesado por ECAP hasta 4 pases y con un tamaño de grano promedio ($d=300\text{nm}$) siguiendo la ruta Bc y encontraron que el cobre normalizado fracturó a un $\sigma_a=120\text{MPa}$ lo cual está de acuerdo con los resultados reportados por Han et al. [155], Goto et al. [201, 202], Djavanroodi et al. [203] y Khatibi et al. [204].

Se puede observar que la pureza de los cobres tiene una influencia en los resultados obtenidos, ya que el cobre FRHC presenta un valor muy alto antes de ser deformado por ECAP. Este comportamiento es acorde a la literatura, según cual las impurezas pueden contribuir en gran medida a valores muy altos de resistencia a la fatiga [152]. Sin embargo, durante el proceso de ECAP, la interacción de las dislocaciones y las impurezas disminuyen drásticamente la movilidad aleatoria de las dislocaciones haciendo más difícil los procesos de aniquilación, recombinación y deslizamiento cruzado e impidiendo el proceso de recuperación. Durante los ensayos de fatiga, las dislocaciones y los límites de grano son inmovilizados por las impurezas o precipitados con el fin de estabilizar la estructura. Una microestructura estable podría ser beneficiosa para el incremento del tiempo de vida a la fatiga durante cargas cíclica. En conclusión, se puede decir que el refinamiento del grano mediante la técnica ECAP, permite una drástica mejora en las propiedades mecánicas y al mismo tiempo en el comportamiento a la fatiga de los materiales.

Tabla 5.4. Ecuaciones de Basquin, coeficiente de resistencia a la fatiga y exponente de resistencia a la fatiga correspondiente a cada condición del material ensayado a fatiga.

Aleaciones de Cu	ECAP	Ecuaciones de Basquin	A, MPa	b, MPa	R ²
ETP 2	0 pases	$\text{Log } \sigma_a = -0,10 \text{ Log } N_f + 2,53$	338.87	0,10	0,80
	8 Pases	$\text{Log } \sigma_a = -0,2 \text{ Log } N_f + 3,33$	2149.3	0,2	0,98
FRHC	0 pases	$\text{Log } \sigma_a = -0,062 \text{ Log } N_f + 2,28$	188.8	0,062	0,84
	8 pases	$\text{Log } \sigma_a = -0,21 \text{ Log } N_f + 3,4$	2592.8	0,21	0,99

Finalmente, en la Figura 5.50 se presentan los incrementos porcentuales en la resistencia a la fatiga de las aleaciones de Cu con 8 pases por ECAP en comparación a las aleaciones de Cu sin deformación por ECAP, entre 1000000 y 10000000 ciclos a la fractura. Para ello se utilizó la siguiente relación:

Incremento en la resistencia a la fatiga:

$$\% = \left(\frac{\sigma_{Cu \text{ con ECAP}} - \sigma_{Cu \text{ sin ECAP}}}{\sigma_{Cu \text{ sin ECAP}}} \right) * 100 \quad (5.5)$$

donde $\sigma_{Cu \text{ sin ECAP}}$ y $\sigma_{Cu \text{ con ECAP}}$ son los esfuerzo alternantes máximos obtenidos a partir de las ecuaciones de Basquin presentadas en la Tabla 5.4. En la Figura 5.50 se puede observar que el incremento porcentual en la resistencia a la fatiga disminuye secuencialmente con el

número de ciclos para los dos cobres estudiados. Además, se nota un mayor incremento en la resistencia a la fatiga en el cobre ETP2 que en el cobre FRHC. Según algunos autores esto podría estar ligado fuertemente a la pureza y a las características microestructurales propias de cada material. Si el material presenta un comportamiento más estable en cuanto a la morfología del grano, se obtendrán valores más elevados de resistencia a la fatiga, que si el material presenta granos alargados, debido a que este tipo de grano tiene a acelerar los daños bajo cargas cíclicas [198]. Otro factor importante es la presencia de un comportamiento bimodal en el material, el cual permite una excelente combinación entre resistencia (granos ultrafinos) y ductilidad (grano grueso) en el material [189]. En este trabajo se obtuvieron microestructuras bimodales en el cobre ETP2 durante el proceso ECAP, lo que podría explicar el comportamiento observado en la Figura 5.50.

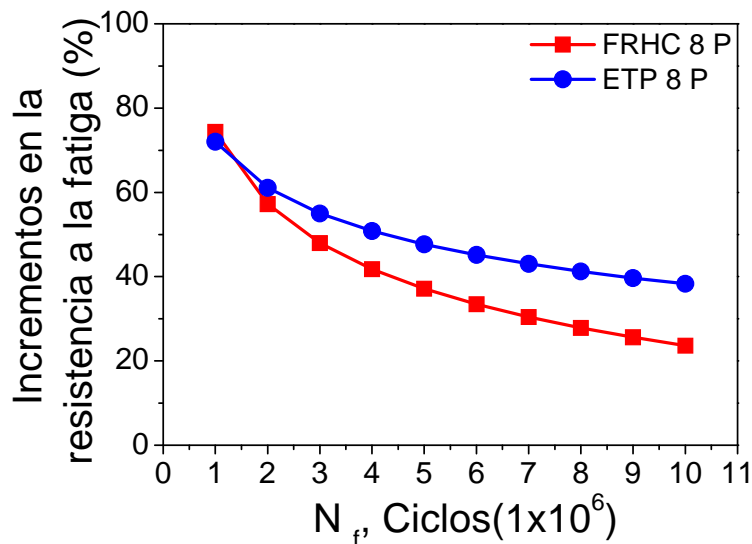


Figura 5.50. Incremento porcentual en la resistencia a la fatiga para las aleaciones de cobre con 8 pases por ECAP con respecto a las aleaciones de cobre sin deformación por ECAP.

Estudio fractográfico. En las Figuras. 5.51–5.57 se presentan las fotomicrografías correspondientes al estudio fractográfico de probetas que fallaron por fatiga a carga axial a solicitaciones fluctuantes ($R = 0,1$), de aleaciones de cobres refinado (FRHC) y electrolítico (ETP2) sin y con 8 pases de ECAP. Es importante mencionar que este estudio fractográfico se basa principalmente en identificar el inicio (I) y propagación de la o las grietas por fatiga, destacando si el inicio está confinado a un sitio o una zona. Además,

mediante una rotación de la muestra a $\sim 45^\circ$ con respecto a su eje longitudinal, se analizó el acabado superficial en una de las zonas de inicio de grietas por fatiga con el fin de evaluar la presencia de inicio de grietas cortos y paralelos a la superficie de fractura.

El comportamiento a fatiga y el carácter de la rotura para los dos cobres en estado de recocido, ha sido investigado en las Figuras 5.51 y 5.52, las cuales corresponden al cobre ETP2 sin ECAP, que falló a 5197100 ciclos a un esfuerzo fluctuante de 150 MPa y al cobre FRHC sin ECAP, que falló a 4139900 ciclos a un esfuerzo fluctuante de 160 MPa, respectivamente.

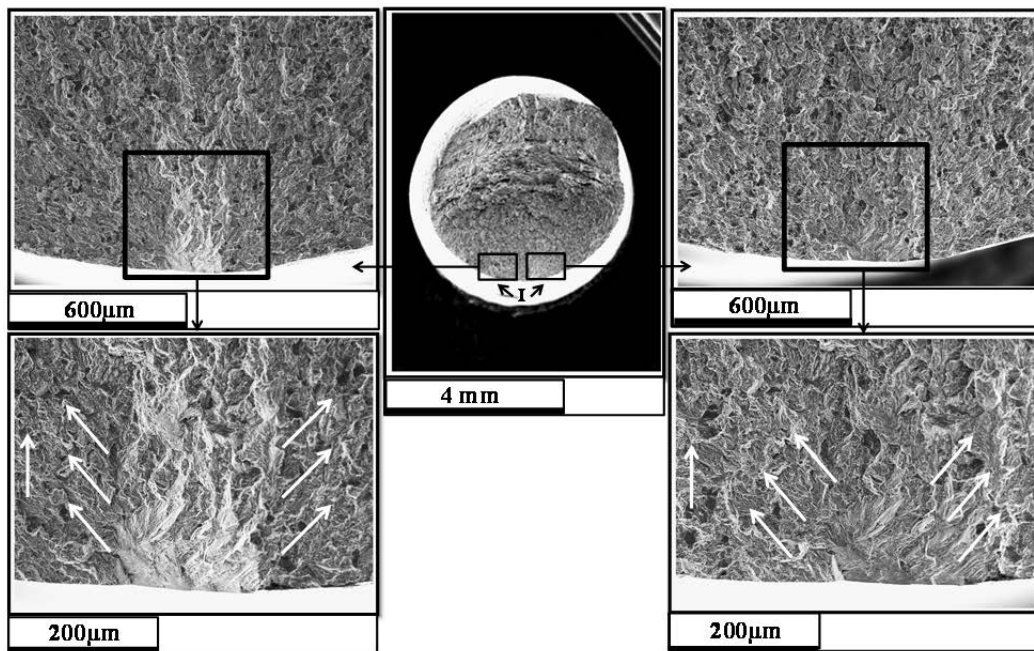


Figura 5.51. Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre ETP2 sin ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a = 68$ MPa

En ambos casos se puede observar que la superficie de fractura está definida por dos grietas de fatiga, identificadas claramente por sus inicios (I). Además, se muestra el inicio y propagación de las grietas, donde se ve que para cada cobre, las dos grietas tienen un único sitio de inicio (I) de donde salen las líneas radiales formadas durante su propagación. Se puede observar que las grietas presentes en la superficie de fractura del cobre FRHC son más largas y profundas en comparación con las del cobre ETP2. La presencia de

múltiples grietas indica la baja capacidad del material a generar dislocaciones alrededor de la punta de la grieta y en el contorno de la zona endurecida.

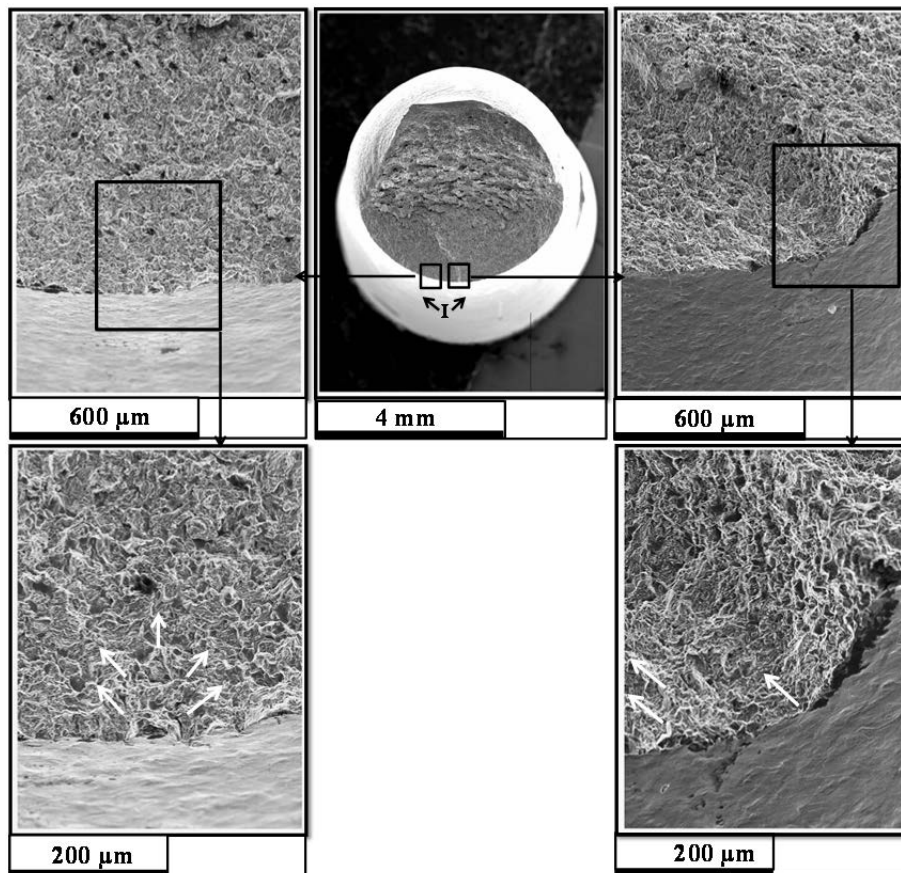


Figura 5.52. Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre FRHC sin ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a = 72$ MPa

Las grietas múltiples aparecen con el fin de acomodar la excesiva deformación en la vecindad de la grieta, debido al decrecimiento en la capacidad de endurecimiento por deformación producto de un severo refinamiento de grano [205]. Además, se puede observar que la superficie lateral de la probeta, adyacente al inicio de la grieta por fatiga, no presenta evidencias de grietas secundarias, lo cual es debido a que el esfuerzo fluctuante es bajo. También se observa un escalón formado por el choque de dos grietas por fatiga y la presencia de micro hoyuelos (MH) característicos del despegue por sobrecarga, debido al choque de las dos grietas propagadas en planos diferentes. Los microhuecos preferentemente nuclearán en límites de ángulo alto, donde la concentración de esfuerzos

se produce más fácilmente. Niveles de carga elevados producen una zona pequeña de propagación de las grietas, mientras que niveles de carga bajos producen una zona extensa de propagación. Como la diferencia entre las cargas alternantes aplicadas es pequeña $\sim 4\text{MPa}$, entre el cobre ETP2 ($\sigma_a=68\text{MPa}$) y el cobre FRHC ($\sigma_a=72\text{MPa}$) en estado de recocido, se puede observar para ambos casos, una zona de propagación extensa y fibrosa, con marcas radiales cortas y no muy desarrolladas, las cuales inician desde la punta de la grieta y se propagan por toda la zona. Las Figuras 5.53 y 5.54 corresponden al cobre ETP2 y al FRHC con 8 pases por ECAP, sometidas a un esfuerzo alternante de $\sigma_a=95\text{MPa}$ (bajo esfuerzo), respectivamente.

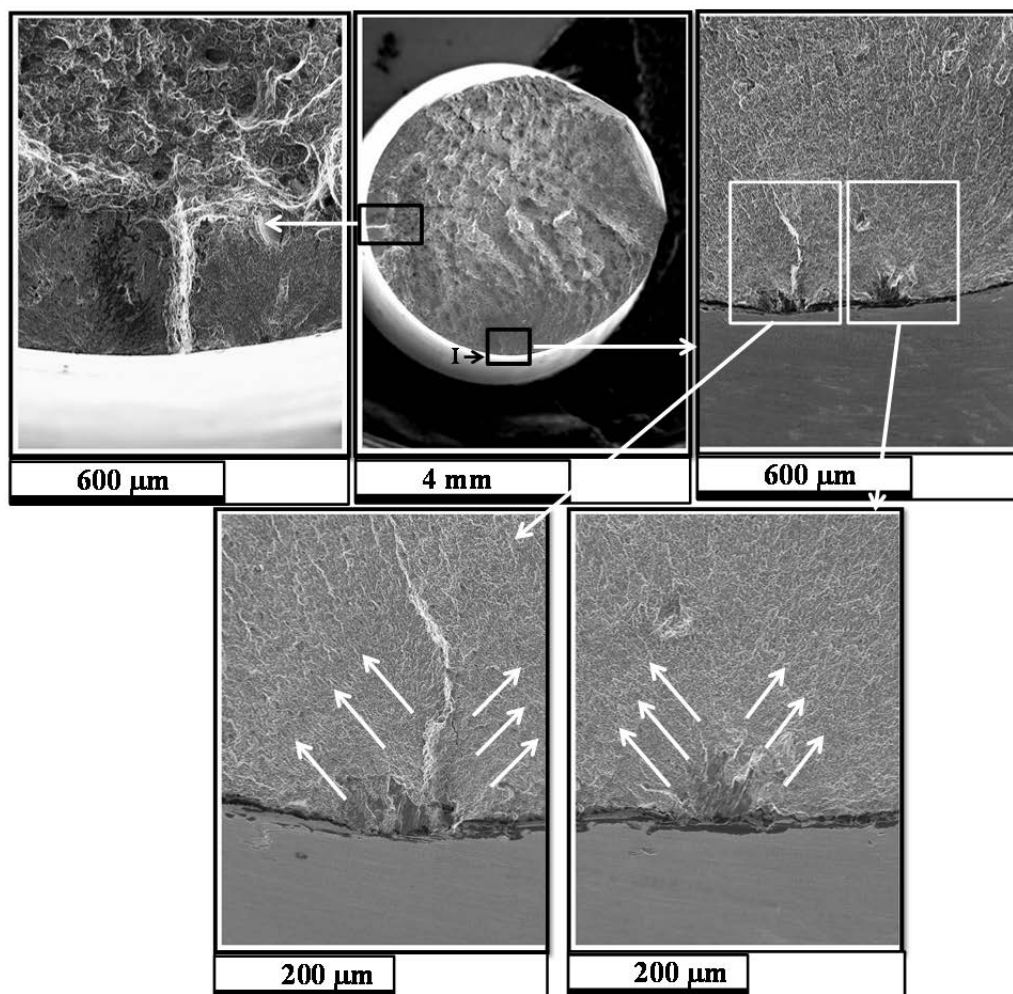


Figura 5.53. Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre ETP2 con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a=95\text{MPa}$.

El cobre ETP2 falló a 5620200 ciclos y al cobre FRHC a 5958000 ciclos. En ambos casos se puede observar que la superficie de fractura está definida por varias grietas de fatiga identificadas claramente por sus inicios (I). Además, se muestra el inicio y propagación de una de las grietas, en la cual se puede observar que tienen un único sitio de inicio (I), ya que las bandas de deslizamiento formadas durante su propagación, parten desde un mismo sitio y que está confinada a una zona muy localizada, las cuales rápidamente convergen.

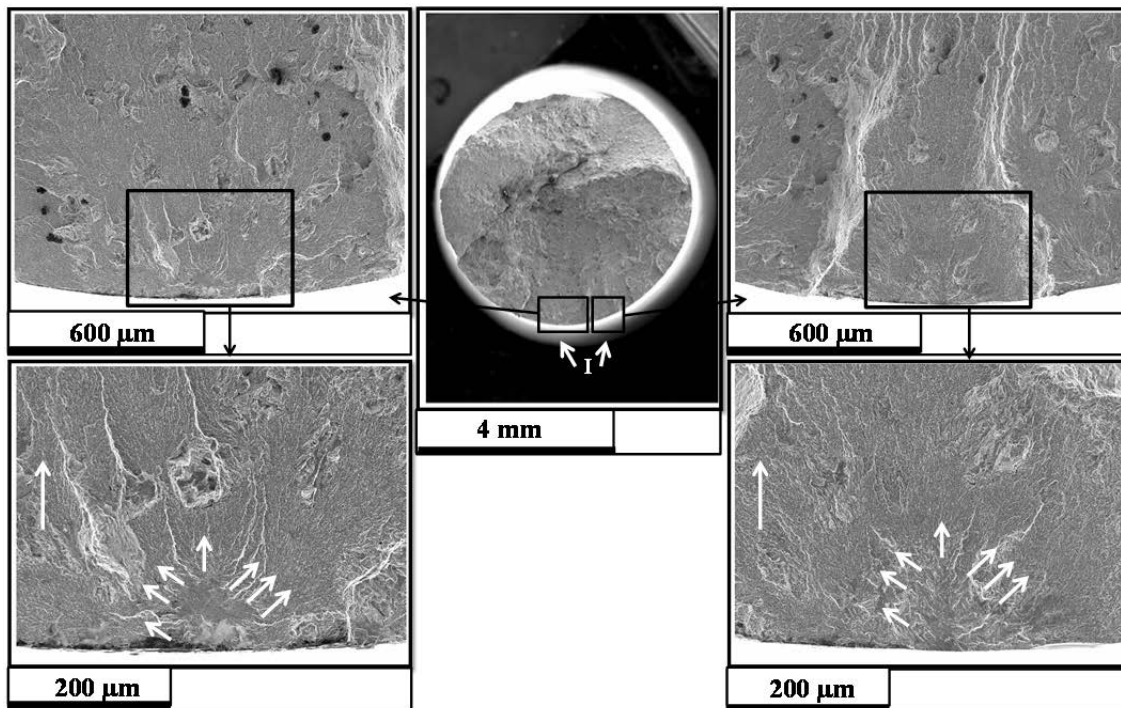


Figura 5.54. Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre FRHC con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a = 95$ MPa.

En los dos materiales se presenta una zona de propagación pequeña, con presencia de bandas de deslizamiento radiales. También se analizó la superficie lateral de la probeta, adyacente al inicio de la grieta por fatiga. Se observó que no presentan evidencias de grietas secundarias, lo cual es debido a que el esfuerzo fluctuante es bajo. Cabe resaltar que una característica común en los materiales con grano ultrafino que fallan por fatiga es la presencia de un sendero recto de grietas y con una alta velocidad de crecimiento [204]. En la superficie de las muestras tras los ensayos de fatiga en los dos materiales, se pueden observar claramente una población de bandas de deslizamiento orientadas a 45° . Hay una diferencia evidente en la apariencia de las bandas de deslizamiento para los dos cobres.

Para el cobre ETP2, se observa que las bandas de deslizamiento son más cortas, menos desarrolladas, orientadas en dos direcciones y muy frecuentes en la superficie de las probetas. Mientras en el cobre FRHC, las bandas de deslizamiento son más largas, paralelas entre sí y en menor cantidad que es inferior que para el cobre ETP2.

La Figura 5.55 corresponde a la superficie de fractura por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a = 86$ MPa (alto esfuerzo), de los cobres ETP2 y FRHC en estado de recocido.

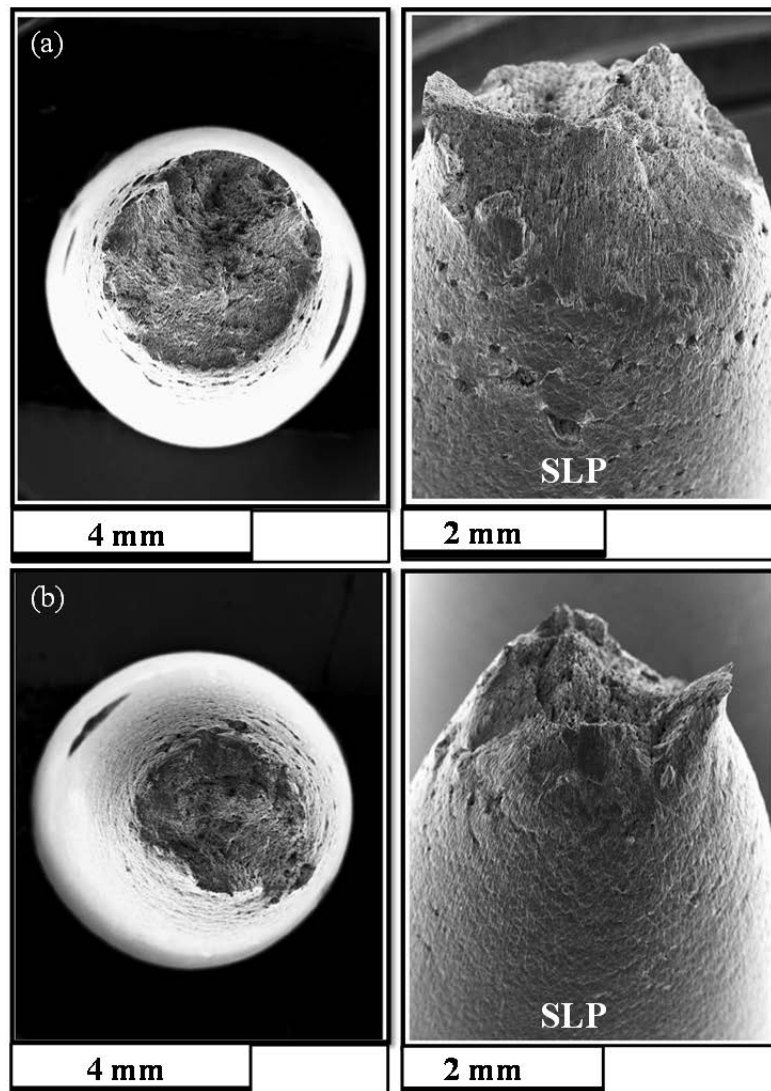


Figura 5.55. Vista general de la superficie de fractura y de la muestra inclinada $\sim 45^\circ$ (a) cobre ETP2 y (b) FRHC sin ECAP, las cuales fallaron por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a = 86$ MPa.

En la Figura 5.55(a) se observa que las superficies de fractura son típicas de materiales dúctiles fracturados por fatiga por carga axial a alto esfuerzo, los sitios de inicio de las grietas por fatiga están confinados a una zona, y la marcada deformación plástica o extrusión es debido al alto esfuerzo fluctuante muy cerca del esfuerzo a carga máxima en tracción (~ 200 MPa), lo cual causa en los primeros ciclos del ensayo una marcada deformación plástica en la probeta. Mientras que en la Figura 5.55(b) se puede observar la superficie lateral de las probetas (SLP), con una gran cantidad de inicios de grietas secundaria en toda la zona deformada.

Las Figuras 5.56 y 5.57 corresponden al cobre ETP2 y al FRHC con 8 pases por ECAP, sometidas a un esfuerzo alternante de $\sigma_a=149$ MPa (alto esfuerzo), respectivamente. El cobre ETP2 falló a 844500 ciclos y al cobre FRHC a 870600 ciclos.

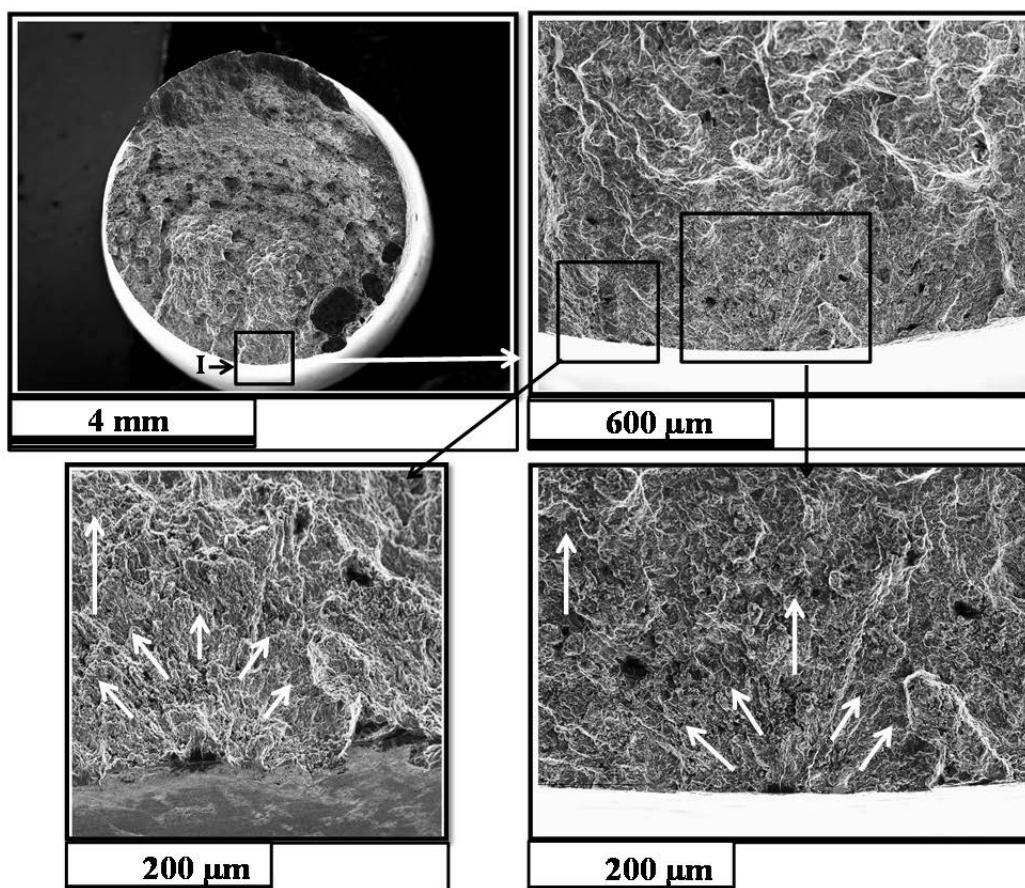


Figura 5.56. Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre ETP2 con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a= 149$ MPa.

En ambos casos se muestra una superficie de fractura típica de materiales dúctiles fracturados por fatiga por carga axial a alto esfuerzo. Además, se puede observar que los sitios de inicio de las grietas por fatiga están confinados a una zona, y que la superficie lateral de la probeta adyacente al inicio de la grieta por fatiga, no presenta evidencias de grietas secundarias, lo cual explica el hecho de que la probeta no se deforme marcadamente, tal como ocurre en las probetas de Cu refinado sin ECAP ensayadas a alto esfuerzo. También se puede observar en ambos casos que aparece una zona de propagación extensa y fibrosa, con bandas de deslizamiento radiales que empiezan desde el inicio de la grieta.

Según Xu et al. [152] las bandas de deslizamiento se pueden formar bajo diferentes amplitudes de esfuerzos y presentan una apariencia similar, pero difieren en su densidad sobre la superficie de fractura. En el caso de los cobres ETP2 y FRHC para un esfuerzo alternante $\sigma_a = 149$ MPa, se puede observar que las bandas de deslizamiento son más escasas y más pequeñas que en el caso de un esfuerzo alternante $\sigma_a = 95$ MPa.

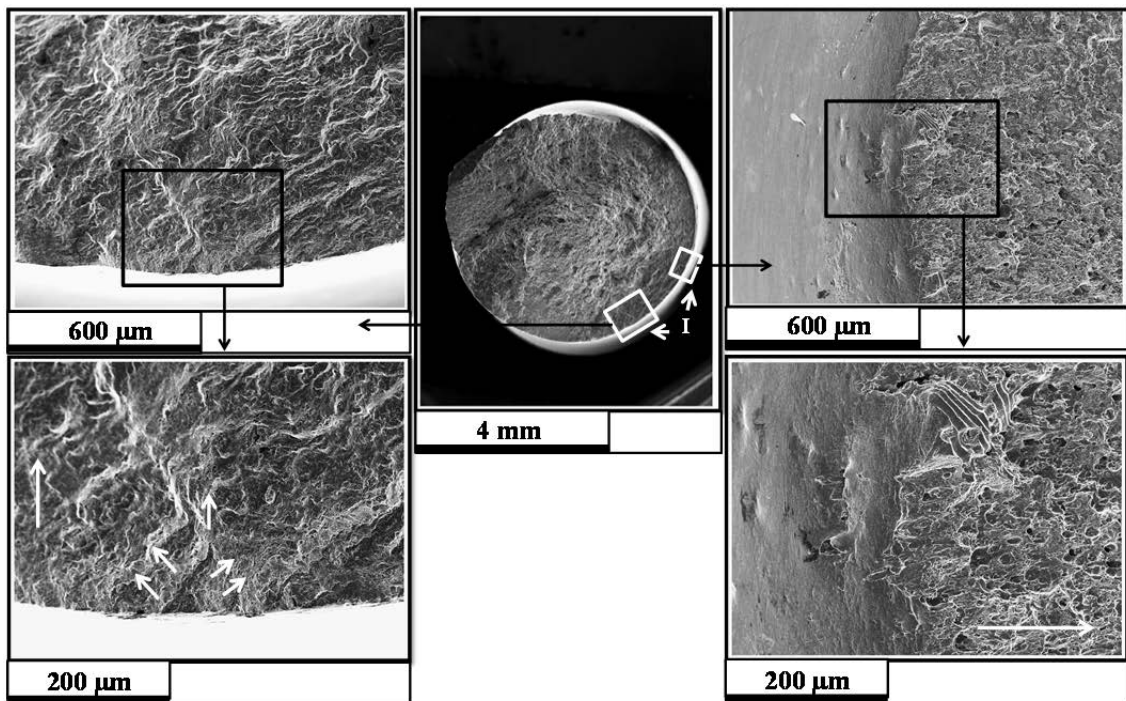


Figura 5.57. Vista general de la superficie de fractura e inicio y propagación de grietas por fatiga en cobre FRHC con 8 pases por ECAP, la cual falló por fatiga a un esfuerzo alternante $\sigma_a = 149$ MPa.

En conclusion, todas las observaciones fractográficas anteriores, apuntan a que los inicios de las grietas por fatiga estan ubicados sobre la superficie libre de la probeta; es decir que las mismas no presentan en su interior defectos de tipo volumétrico, ni están altamente tensionadas con respecto a la superficie. En este orden de ideas, se puede concluir que el incremento en el comportamiento a la fatiga de las aleaciones de Cu FRHC y ETP2 con 8 pases por ECAP con respecto a los mismos materiales en estado de recocido, es debido al marcado refinamiento de los grano.

La presencia de múltiples grietas indica la baja capacidad del material a generar dislocaciones alrededor de la punta de la grieta y en el contorno de la zona endurecida. Las grietas múltiples aparecen con el fin de acomodar la excesiva deformación en la vecindad de la grieta, debido al decrecimiento en la capacidad de endurecimiento por deformación producto de un severo refinamiento de grano [205].

Se observaron diferencias significativas entre las superficies de fractura de las muestras procesadas por ECAP. El cobre FRHC presenta bandas largas de deslizamiento como las que fueron reportados en la superficie de fatiga en cobre procesado por ECAP por Kunz et al. [196], mientras que para el cobre ETP2 se presentan bandas de deslizamiento más cortas. Esto podría indicar que las muestras de cobre ETP2 sometidas a ECAP presentan un proceso de crecimiento de grano como se observa en la Figura 4.9c, que conduce a un debilitamiento de la estructura como lo plantea Khatibi et al. [204].

Por otro lado, la orientación de los cristales es uno de los factores más importantes en el comportamientos a la deformación cíclica de materiales cristalinos FCC, debido a que este tipo de materiales durante la deformación pueden presentar diferentes sistemas de deslizamiento. Por ejemplo, durante la deformación, se pueden presentar normalmente dislocaciones del tipo $1/2[\bar{1}10]$. Sin embargo esta misma puede dissociarse en dos dislocaciones parciales como son las $1/6[\bar{2}11]$ y la $1/6[21\bar{1}]$, las cuales en algunos casos son mas favorables energéticamente para el material. Debido a este comportamiento durante la deformación, los arreglos clásicos de las dislocaciones inducidas por fatiga pueden presentarse de diferentes tipos, tales como, tipo venas, bandas de deslizamiento persistentes (PSB, por sus siglas en inglés), tipo laberinto y patrones tipo celdas [206].

Cabe señalar que de acuerdo a la orientación preferente de cada grano en el material se presentan características en las superficies de fractura por fatiga en los materiales FCC, por ejemplo, las regiones orientadas preferentemente hacia la dirección $\langle 110 \rangle$ tienden a formar en la superficie de fractura bandas de deslizamiento persistentes. Las zonas con orientación preferente hacia la dirección $\langle 100 \rangle$ presentan en la superficie de fractura morfologías tipo laberinto, mientras que las zonas orientadas hacia direcciones $\langle 111 \rangle$ presentan morfologías tipo vena a amplitudes bajas de deformación y tipo celda o de pared para amplitudes de deformación altas [206]. En este trabajo se observaron en gran medida la presencia de bandas de deslizamiento lo cual permite concluir la preferencia de granos orientados hacia la dirección $\langle 110 \rangle$. Esto es coherente con lo observado en el análisis de texturas del capítulo 4 y resumido en las figuras 4.34, 4.56 y 4.58, en donde los materiales en estado de recocido presentaron la prevalencia de la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Z$ y en menor medida la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Y$. Mientras que el material después de 8 pases por ECAP presentó algunas diferencias en cuanto a la preferencia de las fibras de deformación. El cobre FRHC presentó predominancia de la fibra β con componentes paralelos a las direcciones X y Z y en menor medida la presencia de la fibra $\langle 111 \rangle \parallel Y$. Mientras que el cobre ETP2 presentó prevalencia de la fibra $\langle 110 \rangle \parallel X$ pero también presentó una importante presencia de la fibra $\langle 111 \rangle \parallel Y$, lo que podría explicar la presencia de bandas de deslizamiento más cortas en las superficies de fractura.

6. PROPIEDADES FÍSICAS

6.1 ESTABILIDAD TÉRMICA

Los análisis DSC fueron realizados a diferentes velocidades de calentamiento y los resultados fueron graficados en curvas de flujo de calor vs temperatura. Las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 muestran las curvas DSC para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente procesado hasta 16 pases por ECAP.

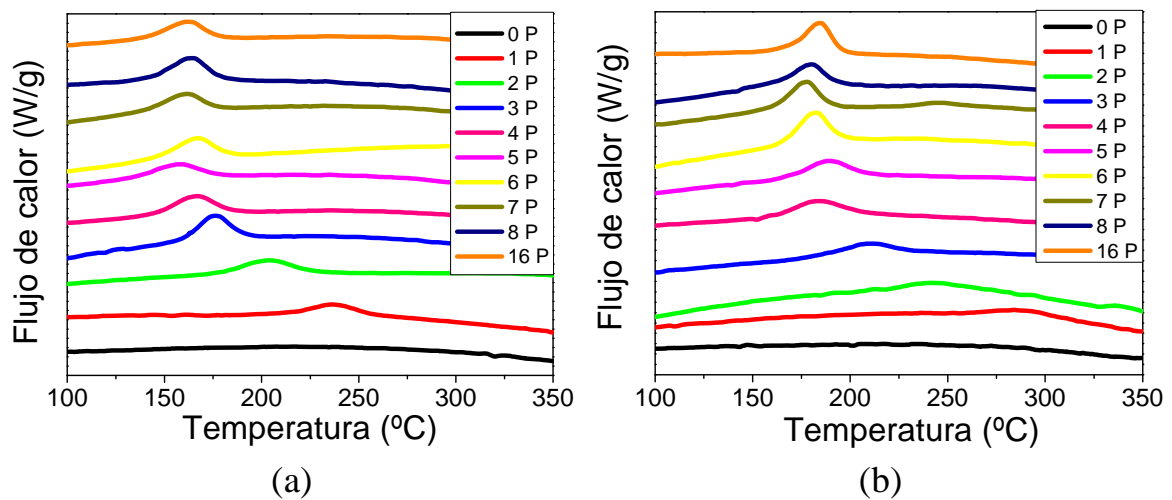


Figura 6.1. Picos exotérmicos de las curvas DSC a 10°C/min para (a) cobre ETP1 (b) y cobre FRHC.

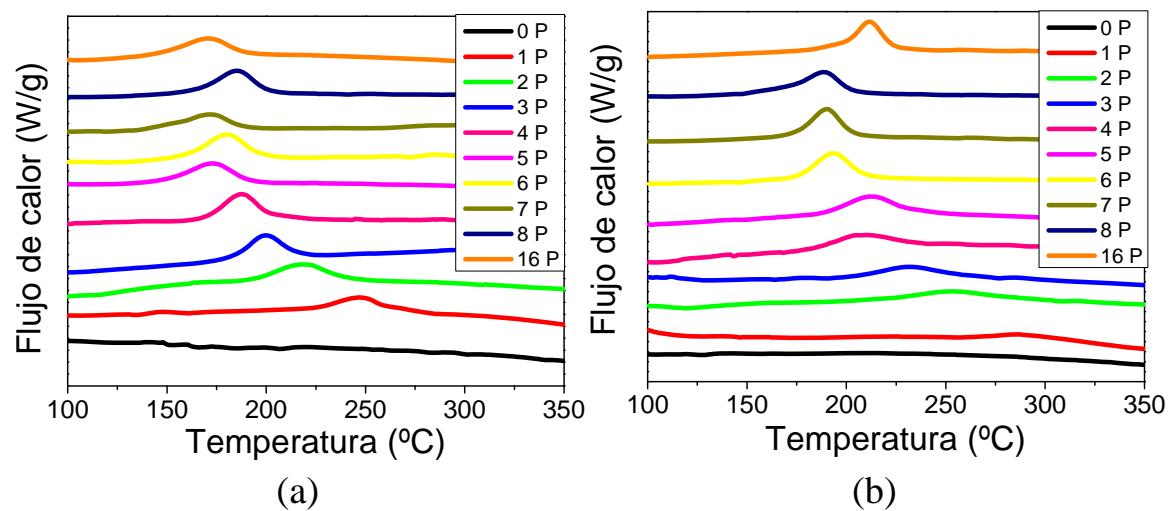


Figura 6.2. Picos exotérmicos de las curvas DSC a 20°C/min para (a) cobre ETP1 (b) y cobre FRHC.

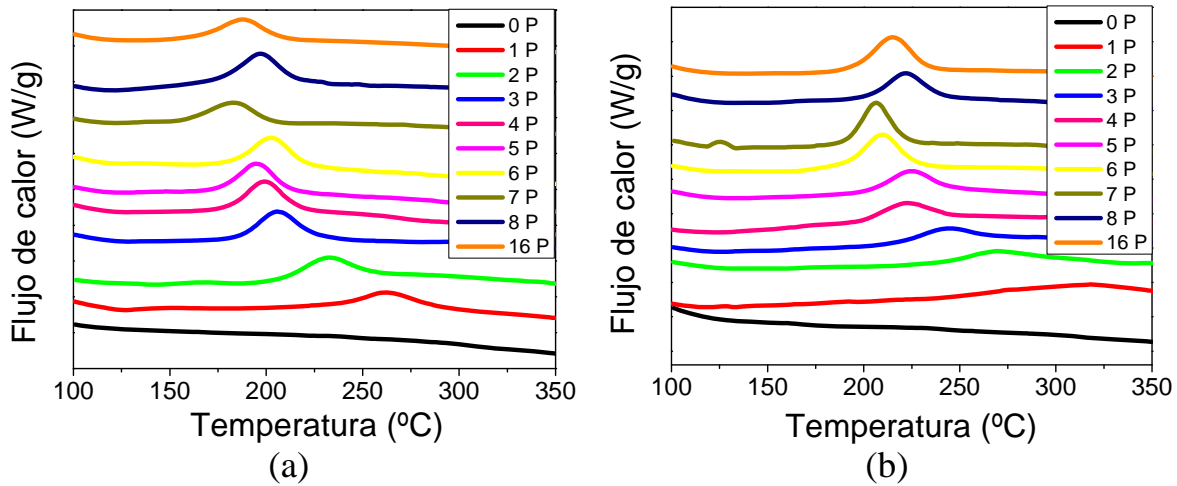


Figura 6.3. Picos exotérmicos de las curvas DSC a 40°C/min para (a) cobre ETP1 (b) y cobre FRHC.

En los dos materiales se observa un pico exotérmico que se estrecha con el incremento de la deformación por ECAP. Estos picos exotérmicos pueden ser asociados con procesos de recristalización [161]. Sin embargo, Setman [161] encontró que en algunos materiales tales como níquel, paladio y paladio hidrogenado, los cuales pueden presentar 2 o más picos exotérmicos, el primer pico puede ser asociado a la energía almacenada por las dislocaciones y el segundo pico a la energía relacionada con las vacancias. En cuanto al cobre recocido procesado por HPT y analizado mediante pruebas DSC, se encontró la presencia de solo un pico exotérmico, el cual fue relacionado a la presencia de aglomeración de vacancias y de dislocaciones. Un comportamiento similar ha sido reportado por Gu et al. [207] en cobre de grano ultrafino después de micro extrusión de alta velocidad.

Los valores de las temperaturas de inicio (T_0), la cual representa la desviación inicial en el flujo de calor desde la línea base, (i.e. el inicio de la recristalización) y pico (T_p), la cual representa el 50% de recristalización del material, son mostradas en las Figuras 6.4 y 6.5. Como era de esperar, las temperaturas asociadas al proceso de recristalización (T_0 y T_p) disminuyen con el incremento de la deformación hasta alcanzar una saturación después del quinto pase. Esta característica depende de la velocidad de calentamiento utilizada en las correspondientes curvas DSC, las cuales muestran que bajas velocidades de calentamiento promueven menores temperaturas de recristalización en el material.

Por otro lado, como se planteó anteriormente mediante simulaciones realizadas por análisis de elementos finitos en un estudio paralelo [185] y para la configuración del proceso ECAP utilizado en este trabajo, se observaron incrementos de la temperatura de las muestras a valores tan altos como 84.4°C, 104.7°C y 164.6°C, los cuales podrían ser obtenidos de acuerdo al coeficiente de fricción considerado ($\mu = 0, 0.05$ y 0.1 respectivamente). Estos valores están muy cercanos a los valores de temperatura de inicio de recristalización obtenidos durante el análisis DSC, e indican que un proceso de recristalización estática parcial podría estar tomando lugar durante el proceso ECAP. Este hecho podría explicar la presencia de una microestructura heterogénea después del cuarto pase para el cobre ETP1, como se observó en las Figuras 4.9- 4.14. Aunque la temperatura pico decrece con el incremento de la deformación hasta los 16 pases, se observaron ligeras oscilaciones en el sexto y octavo pase para el cobre ETP1 y en el quinto y octavo pase para el cobre FRHC, independientemente de la velocidad de calentamiento analizada.

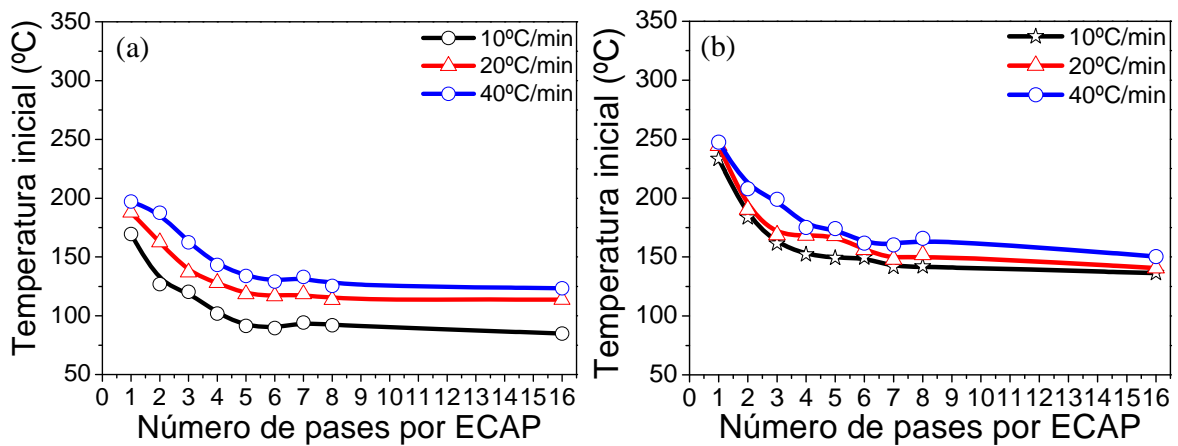


Figura 6.4. Dependencia de la temperatura de inicio asociada al proceso de recristalización con el número de pases por ECAP a diferentes velocidades de calentamiento para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC.

Estas variaciones en el comportamiento de la temperatura pico puede ser debido a la formación de maclas o la liberación de energía causado por la presencia de defectos de red (aglomeración de vacancias) [161]. Sin embargo, también podría ser explicada por la presencia de una microestructura heterogénea en el material. Ya que una matriz metálica deformada severamente promovería bajas temperaturas de recristalización, mientras los nuevos granos grandes fomentaría el incremento de la temperatura de recristalización. En conclusión, la temperatura de recristalización de esta microestructura dúplex se refleja en la presencia de dos tipos de grano, y en las oscilaciones de T_p con el número de pases.

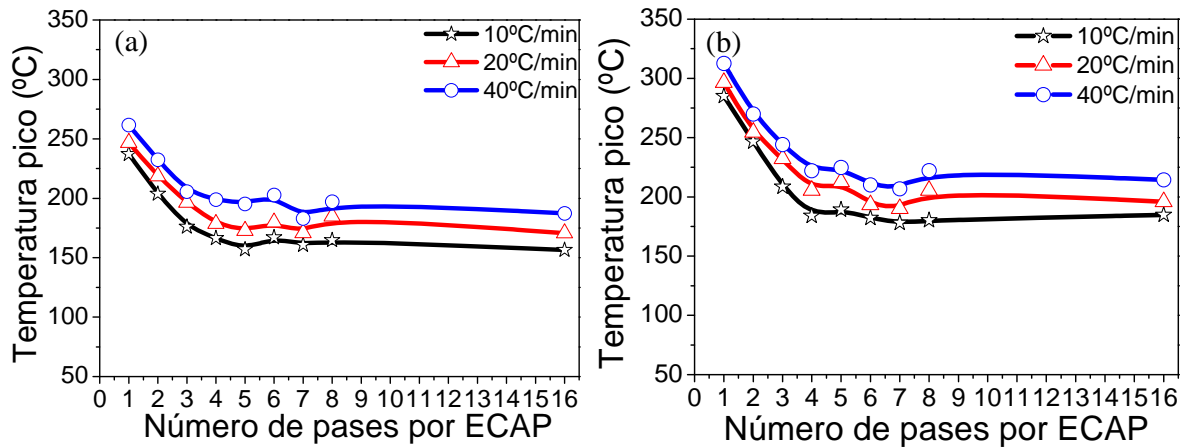


Figura 6.5. Dependencia de temperatura pico asociada al proceso de recrystalización con el número de pases por ECAP a diferentes velocidades de calentamiento para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC.

Por otro lado, mediante el análisis de las curvas presentadas en las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3, se puede determinar la energía almacenada (E_s) por un material durante un proceso de deformación. Esta energía representa el área bajo la curva, donde la línea base representa un cambio de la capacidad calorífica a una presión constante durante el proceso. La Figura 6.6 resume la evolución de la energía almacenada con el incremento de la deformación por ECAP, en este estudio. Se puede observar en los dos materiales, que la energía almacenada se incrementa con el aumento en la deformación, hasta llegar a un valor casi constante, después del cuarto pase, independiente de la velocidad de calentamiento. Sin embargo su valor absoluto si depende de la velocidad de calentamiento durante los experimentos DSC y según la literatura [158], a mayor velocidad de calentamiento, mayor sería su valor. Este comportamiento se puede observar especialmente para el cobre FRHC, mientras que el cobre ETP1 presenta un comportamiento irregular. En cuanto a los valores de la energía almacenada, se observa una diferencia significativa entre los dos materiales, ya que el cobre ETP1 presenta los valores de energía más bajos, incluso a altas velocidades de calentamiento (40°C/min) en comparación con los obtenidos para el cobre FRHC. Esto podría indicar que en el cobre ETP1 presentó durante el procesamiento por ECAP, un proceso de recuperación o de recrystalización parcial, lo cual permitió la liberación de energía y el cual estaría relacionado con las bajas temperaturas de inicio de recrystalización obtenidas (Figura 6.4(a)).

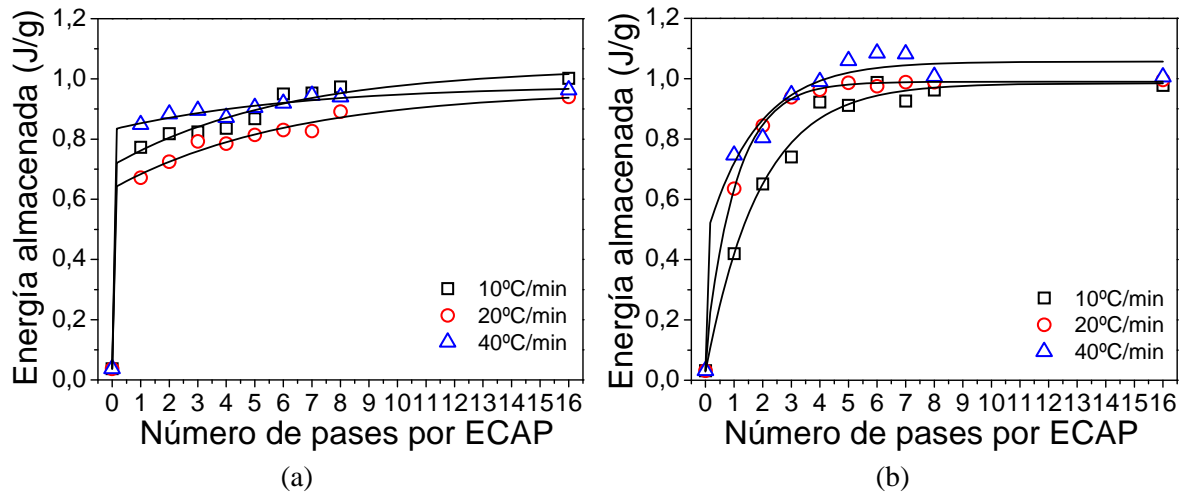


Figure 6.6. Energía almacenada medida para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP hasta 16 pases, siguiendo la ruta BC.

En este orden de ideas, Cao et al. [158], encontraron en muestras de cobre OFHC procesadas por ECAP (siguiendo la ruta Bc, y utilizando una matriz ECAP con un ángulo interno de $\Phi = 90^\circ$), que la energía almacenada evaluada bajo una velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, fue aproximadamente 0.56 ± 0.05 J/g después de un pase por ECAP y de 0.95 ± 0.05 J/g después de 4-16 pases. Estos valores son similares a los obtenidos en este estudio (Figuras 6.6a y b), donde la energía almacenada a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para el cobre ETP1 es aproximadamente de ~ 0.77 J/g después de 1 pase por ECAP y de 0.93 ± 0.07 J/g después de 4-16 pases y para el cobre FRHC es aproximadamente de ~ 0.42 J/g después de 1 pase por ECAP y de 0.95 ± 0.03 J/g después de 4-16 pases.

Gubicza et al. [163], usando una matriz ECAP con un ángulo interno de $\Phi = 90^\circ$ y un ángulo de curvatura de $\Psi \sim 0^\circ$, siguiendo la ruta Bc encontraron valores similares de energía almacenada, para el material procesado después de 1 pase (0.48 ± 0.04 J/g) a 25 pases (~ 1 J/g) por calorimetría de barrido diferencial a velocidades de calentamiento de $40\text{K}/\text{min}$ para cobre libre de oxígeno (99.98%). Un valor similar de la energía almacenada al obtenido en esta investigación (Figuras 6.6a y b), es presentado por Huang et al. a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (0.97 J/g), usando una matriz ECAP con $\Phi = 90^\circ$ y $\Psi = 20^\circ$, hasta una deformación de ~ 8 y siguiendo la ruta Bc [171].

Para clarificar la proporción de cada defecto sobre la energía total del sistema mediante análisis calorimétrico, Cao et al. [158] demostraron que en materiales procesados por ECAP se presentan tres contribuciones principales a la energía almacenada: 1) debido al

almacenamiento de dislocaciones en los límites de grano; 2) por dislocaciones entre granos/subgranos, y 3) por vacancias, o agrupaciones de vacancias. Los dos primeros términos fueron evaluados por cálculos basados sobre observaciones microestructurales, por EBSD para el primer término y por TEM para el segundo, mientras el tercero fue obtenido por diferencia entre los cálculos microestructurales y las medidas por DSC.

A continuación, las contribuciones a la energía almacenada debido al almacenamiento de dislocaciones en los límites de grano (E_b), por dislocaciones en el interior de granos/subgranos (E_d) y por vacancias (E_v), para los cobres ETP1 y FRHC procesados hasta 16 pases por ECAP, fueron calculadas basados en las medidas microestructurales y datos de literatura.

1) La contribución de energía desde el almacenamiento de las dislocaciones en los límites de grano, puede ser estimada desde el tamaño de grano/subgrano ($d_{\theta \geq 1^\circ}$), la desorientación a través de los límites de grano (θ), y la fracción de límite de grano para una orientación dada, $f(\theta)$. La energía del límite de grano (γ) es una función de la desorientación, θ , de acuerdo a la ecuación de Read Shockley [158]:

$$\gamma(\theta) = \begin{cases} \gamma_s \frac{\theta}{15} \left[1 - \ln \left(\frac{\theta}{15} \right) \right], & \theta \leq 15^\circ \\ \gamma_s, & \theta > 15^\circ \end{cases} \quad (6.1)$$

donde $\gamma_s = 0.625 \text{ J/m}^2$ es la energía por unidad de área de límites de ángulo grande para el cobre [132]. Por lo tanto, la energía promedio del límite de grano ($\bar{\gamma}$) fue calculada acorde a los resultados obtenidos en las funciones de distribución de desorientaciones (Figura 4.19- 4.28) y siguiendo la relación [158]:

$$\bar{\gamma} = \sum_{1^\circ}^{63.5^\circ} [\gamma(\theta) f(\theta)] \quad (6.2)$$

Teniendo en cuenta que la relación entre el área del límite de grano por unidad de volumen (S_v) y el tamaño de grano por el método de línea de intercepción media ($d_{\theta \geq 1^\circ}$) puede ser formulado como $S_v = 2/d_{\theta \geq 1^\circ}$ [158]. La energía almacenada resultante desde la energía del límite de grano finalmente es calculada como:

$$E_b = S_v * \bar{\gamma} \quad (6.3)$$

$$E_b = \frac{2\bar{\gamma}}{d_{\theta \geq 1^\circ}} \quad (6.4)$$

Los resultados de este análisis se resumen en la Figuras 6.7 y la Tabla 6.1, las cuales muestran una buena correlación entre la energía de límite de grano con el número de pases por ECAP tanto para el cobre ETP1 como para el cobre FRHC. Los valores de la energía de límite de grano obtenidos por el método EBSD tienden a alcanzar un valor máximo cercano a ~ 0.37 J/g en el sexto pase para el cobre ETP1 y de ~ 0.45 J/g en el decimosexto pase para el cobre FRHC. Se observa en los dos materiales que a partir del segundo pase se obtienen los tamaños de grano más pequeños con $d_{\theta \geq 1^\circ} = \sim 0.246 \mu\text{m}$ y $d_{\theta \geq 1^\circ} = \sim 0.2 \mu\text{m}$ para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente. En este pase se obtienen energías de límites de grano relativamente altas lo que indicaría la presencia de un proceso de nucleación de nuevos granos.

En el tercer pase, los dos materiales presentan un incremento en el tamaño de grano, lo cual puede estar relacionado con el proceso de crecimiento de los nuevos núcleos formados durante el segundo pase. Los dos procesos observados anteriormente se resumen en el proceso de recristalización dinámica discontinua (DDRX), el cual se caracteriza por el crecimiento y subdivisión de subgranos durante corte continuo en el proceso ECAP. Sin embargo, en el cobre ETP1 se observa un mayor incremento en el tamaño de grano en comparación con el cobre FRHC. Este crecimiento adicional de los granos, previamente formados por recristalización dinámica, puede ser debido a la presencia del proceso de recristalización estática de acuerdo a los resultados presentados en la Figura 6.4a.

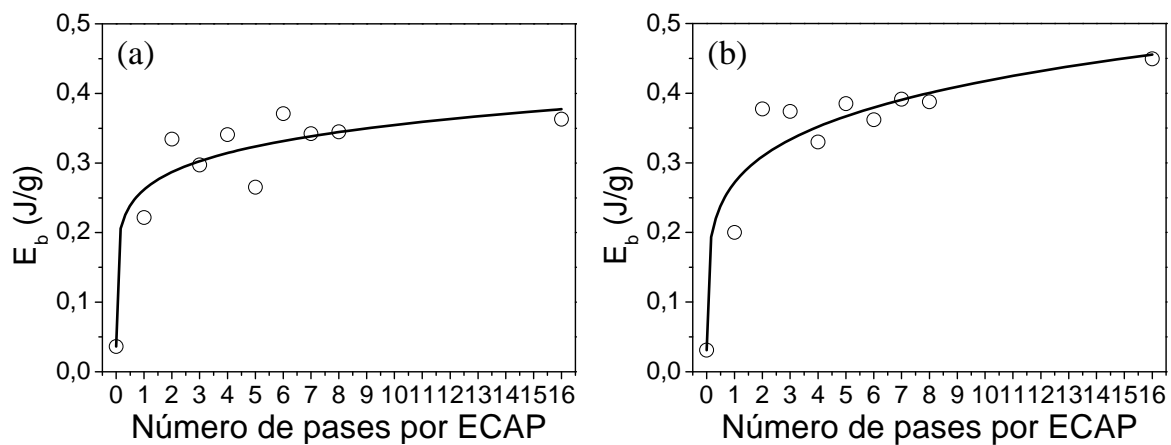


Figura 6.7. Energía de límite de grano como función del número de pases por ECAP para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC.

En el cuarto pase, se observa un valor equivalente en la energía de límite de grano de $0.33 \pm 0.01 \text{ J/g}$ con un tamaño de grano ($d_{(\theta > 1^\circ)} = \sim 0.3 \mu\text{m}$) en los dos materiales, lo cual puede indicar que el proceso de refinamiento de grano por ECAP está siendo más eficiente en el cobre ETP1, ya que según observaciones microestructurales (Fig. 4.9), a partir del cuarto pase se observaron granos recristalizados.

En cuanto a la energía de límite de grano para el cobre FRHC, se podría decir que la reducción de la energía de límite de grano de $\sim 0.37 \text{ J/g}$ (2 y 3 pases) a $\sim 0.33 \text{ J/g}$ (4 pases), representaría una reducción de la densidad de dislocaciones entre los límites de grano, debido al proceso de refinamiento que toma lugar y que es favorecido por la alta deformación aplicada al material. Entre el 5 y el 8 pase, el cobre FRHC presenta un incremento adicional en la energía de límite de grano, la cual fluctúa entre ~ 0.36 y $\sim 0.39 \text{ J/g}$ con una reducción en el tamaño de grano que fluctúa 0.26 y $0.28 \mu\text{m}$, este comportamiento indicaría la conversión continua de celdas de dislocaciones con límites de ángulo bajo, en límites de grano de ángulo grande, formando nuevos granos, proceso conocido como recristalización dinámica discontinua (CDRX).

Tabla 6.1. Valores de tamaño de grano/subgrano y energía de límite de grano (E_b) en cobre ETP1 y FRHC procesado por ECAP.

Número de pases por ECAP	Cobre ETP1		Cobre FRHC	
	$d_{(\theta > 1^\circ)}$ (μm)	$E_b(\text{J/g})$	$d_{(\theta > 1^\circ)}$ (μm)	$E_b(\text{J/g})$
0	2.78	0.036	2.82	0.031
1	0.36	0.22	0.4	0.20
2	0.25	0.33	0.20	0.38
3	0.33	0.23	0.26	0.37
4	0.30	0.34	0.31	0.33
5	0.38	0.27	0.26	0.39
6	0.27	0.37	0.27	0.36
7	0.31	0.34	0.27	0.39
8	0.32	0.35	0.28	0.39
16	0.31	0.36	0.24	0.45

Gholinia et al. [208], reportaron la no saturación del tamaño de grano debido a la presencia del proceso de recristalización dinámica continua (CDRX) en aleaciones de aluminio (Al-Mg y Al-Mn) procesadas por ECAP hasta 16 pases, siguiendo diferentes rutas de procesamiento (A, Ba y Bc). Este comportamiento es muy similar al observado en este

trabajo para cobre FRHC, donde después de 16 pases por ECAP se obtuvieron tamaños de grano $\sim 0.24 \mu\text{m}$ y energías de límite de grano $\sim 0.45 \text{ J/g}$, lo que indica la presencia de una estructura muy refinada.

Un caso particular se presenta para el cobre ETP1 donde la energía de límite de grano entre el segundo y el cuarto pase fluctúa entre 0.3 y 0.34 J/g, la cual está muy cercana al valor máximo obtenido para este material $\sim 0.37 \text{ J/g}$, pero inferior a la del cobre FRHC en la misma etapa del proceso. Esto podría indicar una mayor presencia de límites de grano de baja energía como son las maclas. En el 5 pase se presenta una reducción adicional en la energía de límite de grano a valores de $\sim 0.26 \text{ J/g}$ muy cercana al valor obtenido después del primer 1 pase, lo que indicaría el inicio de una nueva etapa del proceso de refinamiento de grano por ECAP acorde a las patrones planteados por Valiev et al. [4]. Sin embargo, el tamaño de grano no refleja este comportamiento, ya que pasan de $0.297 \mu\text{m}$ en el cuarto pase a $0.383 \mu\text{m}$ después del quinto pase, lo que indicaría posiblemente la competencia entre dos procesos, el de refinamiento de grano y el de recristalización estática, el cual favorece el crecimiento de grano y manteniendo casi estable el valor de energía de límite de grano (ver Figura 6.7). En el sexto pase, se obtuvo el valor máximo de energía de límite de grano con una reducción significativa en el tamaño del mismo, pasando de $0.383 \mu\text{m}$ después del 5 pase a $\sim 0.27 \mu\text{m}$, lo que indicaría la prevalencia en este pase del proceso de refinamiento de grano sobre el de recristalización. El comportamiento entre el séptimo y decimosexto pase es casi constante con un tamaño de grano ($d_{\theta \geq 1^\circ} = \sim 0.31 \mu\text{m}$) y energía de límite de grano $E_b \sim 0.35 \pm 0.1 \text{ J/g}$. La competencia entre el proceso de refinamiento y los procesos de recristalización tanto dinámica como estática fomenta la presencia de una microestructura bimodal en el cobre ETP1.

2) La contribución de energía de las dislocaciones en el interior de los granos/subgranos, puede ser estimada, si la energía del núcleo de la dislocación es despreciado y si se asume elasticidad isotrópica. En este caso la energía (E_{dis}) por unidad de longitud de una dislocación lineal está dada aproximadamente por [158, 164, 207]:

$$E_{dis} = \frac{Gb^2 f(\nu)}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{R_o}\right) \quad (6.5)$$

donde G es el módulo de corte ($G_{Cu} = 48.33 \text{ GPa}$), b el vector de Burgers ($2.56 \times 10^{-10} \text{ m}$ para el Cu), R es el radio superior de corte (usualmente se considera la separación de las

dislocaciones y por lo tanto es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad de dislocaciones), R_o es el radio inferior de corte (usualmente se considera como entre b y $5b$), $f(\nu)$ es una función de la relación de Poisson, la cual, para una población promedio de dislocaciones de borde y de tornillo es $\sim(1-\nu/2)/(1-\nu)$ con $\nu=0,343$ para Cu. En consecuencia, la energía almacenada (E_d) para una densidad de dislocaciones (N) es:

$$E_d = NE_{dis} \quad (6.6)$$

Sin embargo, esta relación solo se cumple si las dislocaciones están dispuestas de tal manera que los campos de esfuerzos de otras dislocaciones son detectados. Por lo tanto las energías de las dislocaciones en materiales reales no son enteramente representadas por consideraciones tan sencillas puesto que, las dislocaciones en metales moderadamente trabajados están dobladas y movidas y se encuentran apiladas e intrincadas. Acorde a la teoría de dislocaciones se muestra que la energía de una dislocación depende de su entorno y es más alta, por ejemplo, en condiciones de apilamiento y más baja cuando están ordenadas en una celda o en la pared de subgranos. Pero en muchos casos donde solamente son necesarios valores aproximados de la energía de dislocaciones, la ecuación (6.7) puede ser simplificada a [132]:

$$E_{dis} = \frac{1}{2}Gb^2 \quad (6.7)$$

y la energía almacenada (E_d) se puede calcular acorde a:

$$E_d = \frac{1}{2}NGb^2 \quad (6.8)$$

Tomando en cuenta los valores de referencia para densidad de dislocaciones adoptados en investigaciones para cobre procesado por ECAP, con condiciones de procesamiento similares y medidas a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando la metodología HAM [148], se calculó la energía almacenada por las dislocaciones presentes en el interior de los granos/subgranos (E_d) las cuales se resumen en la Tabla 6.2. Se observa que la energía asociada a la densidad de dislocaciones se incrementa continuamente hasta el quinto pase para posteriormente disminuir, posiblemente por la transformación de límites de ángulo bajo en límites de grano de ángulo grande la cual es favorecida por la alta deformación impuesta durante el proceso ECAP.

Tabla 6.2. Valores de energía almacenada desde las dislocaciones en el interior de los granos/subgranos (E_d) en cobre procesado por ECAP [148].

Número de pases por ECAP	Densidad de dislocaciones, (m^{-2}) [148]	E_d (J/g)
0	10^{10}	1.77×10^{-6}
1	3.45×10^{14}	0.0611
2	4.02×10^{14}	0.0712
3	4.89×10^{14}	0.0867
4	6.89×10^{14}	0.122
5	8.12×10^{14}	0.144
6	7.36×10^{14}	0.13
7	6.32×10^{14}	0.112
8	4.09×10^{14}	0.0725

3) Por otro lado, la concentración de vacancias puede ser evaluada a través de técnicas EBSD y DSC desde la energía almacenada de vacancias dividida por la energía de formación de vacancias ΔH_v^f ($\Delta H_v^f = 1.21 \pm 0.01$ eV por vacancia para Cu) [161]. Setman [161] separó el efecto de defectos de red, tales como dislocaciones y vacancias, mediante la aplicación de métodos como el XPA (análisis del perfil lineal de rayos X) para cobre recocido procesado por HPT, ya que el XPA es solamente sensible a las dislocaciones y el método RER (resistividad eléctrica residual), el cual permite cuantificar además, la cantidad de vacancias. Una distinción de dislocaciones de la señal total de DSC es posible mediante el cálculo de la energía almacenada correspondiente a la densidad de dislocaciones medida por XPA.

En este trabajo, la energía almacenada de las vacancias para el cobre ETP1 y FRHC, representa la diferencia entre la energía almacenada (Figura 6.6), energía de límite de grano (Figuras 6.7 o Tabla 6.1) y la energía asociada a las dislocaciones (Tabla 6.2) de acuerdo a la ecuación (6.9) [158].

$$E_s = E_d + E_b + E_v \quad (6.9)$$

La dependencia entre la concentración de vacancias y el número de pases por ECAP se presenta en la Figura 6.8. Es muy importante anotar que los valores de C_v obtenidas en este estudio tienen el mismo orden de magnitud a la concentración de equilibrio de vacancias ($C_v \sim 1.2 \times 10^{-4}$) cercana al punto de fusión ($\sim 1080^\circ\text{C}$), el cual es 16 órdenes de magnitud mayores al valor obtenido a temperatura ambiente ($C_v \sim 1.4 \times 10^{-20}$). El gran

exceso de vacancias pueden ser formadas probablemente durante deformación plástica severa por ECAP.

Se observa en los dos materiales un ligero incremento de la concentración de vacancias a medida que aumenta la deformación por ECAP, sin embargo, se presenta alguna dispersión en los resultados, lo cual puede deberse a la forma indirecta en que fueron calculados. En cuanto a los valores obtenidos, estos tienden a alcanzar un valor máximo en el octavo pase de $\sim 3 \times 10^{-4}$ y de $\sim 2.7 \times 10^{-4}$, para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente. Además, se observa un comportamiento particular para el cobre ETP1, en el cual se obtuvieron hasta el séptimo pase valores medios de C_v a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de $2.42 \times 10^{-4} \pm 0.3$, en comparación con los obtenidos para el cobre FRHC de $1.87 \times 10^{-4} \pm 0.3$. Esto podría indicar nuevamente la presencia de un proceso de recrystalización en el cobre ETP1, ya que una mayor cantidad de vacancias podría ser una indicación de mayor movilidad de los límites de grano de ángulo grande lo cual fue planteado por Cahn (1983), Gleiter y Chalmers (1972), Haessner y Holzer (1974) y Haessner y Hofmann (1978) [22].

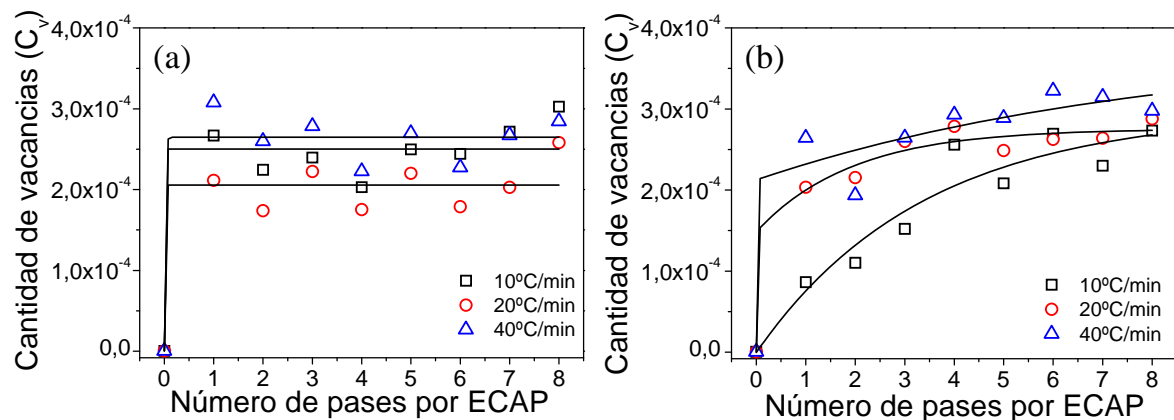


Figura 6.8. Cantidad de vacancias como función de número de pases por ECAP. (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC.

Por otro lado, Cao et al. [158] encontró una densidad de dislocaciones de $2 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ después de 8 pases usando microscopía electrónica de transmisión, el cual resulta en una energía almacenada de dislocaciones igual a $0,035 \text{ J/g}$, de acuerdo a la ecuación 10. Además, basados en parámetros microestructurales (EBSD) y usando la ecuación de Read Shockley, ellos identificaron que la contribución a la energía almacenada desde el límite de grano fue $E_b = 0.44 \text{ J/g}$. Ellos reportaron que la energía almacenada mediada para cobre procesado por 8 pases ($0.95 \pm 0.05 \text{ J/g}$) es significativamente mayor que la suma de energía

de límite de grano (0.475 J/g) y la energía de dislocaciones (E_d). Una fracción significativa de la energía almacenada medida por DSC permanece sin tenerse en cuenta, y es atribuida a la energía almacenada desde las vacancias. Por lo tanto una contribución de la energía de 0.52 J/g resulta, cuando la concentración de vacancias después de 8 pases es igual a 3.5×10^{-4} . Schafler et al. [162], encontraron para el cobre valores similares de la energía almacenada obtenida por DSC y la concentración de vacancias desde medidas de resistometría eléctrica residual (RER), con un excelente correlación entre los resultados de los dos procesos, usando una matriz ECAP con $\Phi=120^\circ$ siguiendo las rutas A, Bc y C.

Finalmente, para el cálculo de la energía de activación asociada al pico exotérmico de las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3, se utilizó el método propuesto por Ozawa, el cual correlaciona la dependencia de la temperatura pico con la velocidad de calentamiento de las curvas DSC. EL método se resume en la siguiente ecuación:

$$\ln(\beta) = -Q/RT_p + k_0 \quad (6.10)$$

donde: β es la velocidad de calentamiento $K \text{ min}^{-1}$, T_p es la temperatura pico en K , k_0 es una constante, Q es la energía de activación aparente en $J \text{ mol}^{-1}$, y R es la constante universal de los gases ($8.314 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$).

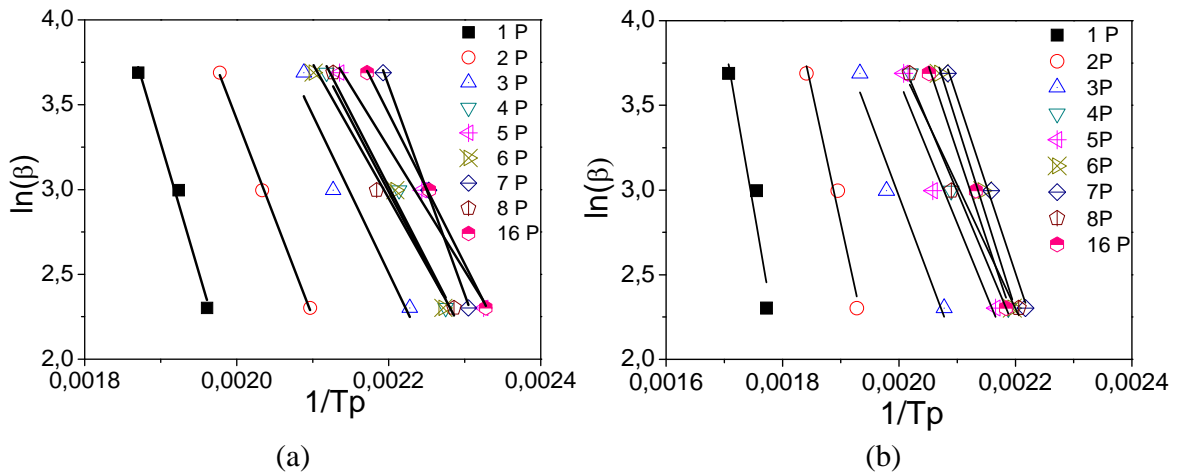


Figura 6.9. Dependencia de las temperaturas pico con la velocidad de calentamiento según el método de Ozawa, (a) Cobre ETP1 y (b) cobre FRHC.

De acuerdo a las gráficas de Ozawa (Figura 6.9) se calcularon los valores de la energía de activación, con sus respectivos coeficientes de correlación, para el cobre ETP1 y FRHC deformado por ECAP hasta 16 pases, los cuales son mostrados en la Figura 6.10.

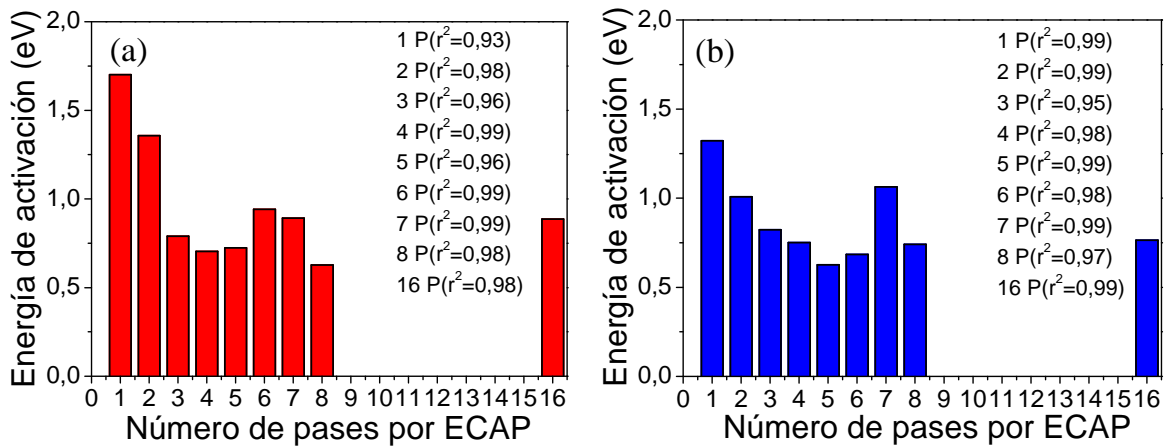


Figure 6.10. Energía de activación como función del número de pases por ECAP según el método de Ozawa (a) Cobre ETP1 y (b) cobre FRHC.

El alto valor de energía de activación en los primeros dos pases por ECAP en comparación con los otros pases puede ser debido por la gran proporción de subgranos (ya evidenciados en las Figuras 4.2 y 4.3 del análisis microestructural) en estos pases iniciales [149, 209, 210]. Esto se puede observar en el grado de desorientación de los límites de grano, donde la fracción de límites de grano de ángulo pequeño se incrementan significativamente en el segundo pase (~75%). Subsecuentemente después del tercer pase esta tendencia se revierte y una recuperación de la microestructura se está empezando a generar con el incremento de la presencia de límites de grano de ángulo grande hasta el quinto pase (ver Figura 4.29).

Se puede notar que la energía de activación decrece continuamente con la cantidad de deformación introducida en el material, con el incremento del número de pases. La reducción de la energía de activación para la recrystalización con el incremento del número de pases por ECAP fue asociado por Molodova et al. [149] al incremento de la fracción de HAGBs en una microestructura deformada permitiendo la menor activación de la nucleación de la recrystalización. Esta tendencia falla después del sexto pase, donde la energía de activación se incrementa, especialmente en el séptimo pase. La energía de activación en el presente cobre FRHC fluctúa desde 1.15 eV a 0.65 eV.

Viswanathan et al. [211], reportaron valores de energía de activación más altos que los de este trabajo. Ellos encontraron que la migración de límites de ángulo pequeño fue caracterizado por una energía de activación de 49 kcal/mol (~2,13eV) [22]. Este valor es muy cercano a los de auto difusión de red para el cobre i.e. 47 kcal/mol (~2eV) indicando

que el movimiento de los límites de ángulo pequeño es controlado por ascenso de dislocaciones vía mecanismos de auto difusión de red. Por otro lado, la migración de límites de grano de ángulo grande aleatoria es caracterizada por energía de activación fluctuando desde 26 a 30 kcal/mol (1.13 to 1.3eV) indicando que el movimiento es controlado por transferencia atómica directa a través de los límites [22]. Por consiguiente, los presentes resultados de energía de activación en los primeros pases por ECAP sería una indicación que la recristalización en las muestras procesados por uno o dos pases está tomando lugar por migración de límites de ángulo grande [22].

Schafler et al., también encontró que la entalpia de activación de cobre muestra un fuerte decrecimiento con la deformación [162]. Ellos argumentaron que aunque esta disminución puede ser causado por la alta concentración de vacancias producidas por SPD, la concentración es muy alta a bajas deformaciones y se hace constante a grandes deformaciones. Ellos sugirieron que los esfuerzos internos decrecen la entalpia de activación para el movimiento de las dislocaciones y/o vacancias aglomeradas y acrecentar la disminución de la temperatura de recocido [212].

Como ya se ha mencionado anteriormente, Molodova et al., reportaron que en materiales severamente deformados, con una gran fracción de límites de ángulo grande, prácticamente no es necesaria la activación térmica en el estado de nucleación del proceso de recristalización, puesto que los límites son móviles y pueden ser fácilmente puesto en marcha. Por esta razón, la energía de activación aparente para la nucleación es despreciable ($Q_N \rightarrow 0$). Por con siguiente, ellos predijeron una valor de energía de activación teórica para el cobre de $Q_R = 0.75\text{eV}$, aunque experimentalmente, ellos encontraron valores menores ($\sim 0.68\text{ eV}$) para el cobre deformados por ECAP después de 12 pases. Ellos finalmente argumentaron que la única forma de disminuir la energía de activación en esta aproximación, es por la aceleración de la velocidad de nucleación durante la recristalización [149]. Los valores predichos son similares a los valores de energía de activación encontrados en este trabajo después del cuarto pase ($Q_R = \sim 0.75\text{eV}$). Sin embargo, en el quinto pase y el décimo sexto pase los valores obtenidos son menores ($Q_R = \sim 0.65\text{eV}$), lo cual y de acuerdo a las sugerencias de Molodova et al., podría ser atribuido a un incremento en la facilidad de nucleación, debido a la alta densidad de límites de ángulo grande [149], como se observa en la función distribución de desorientación. Un caso especial es observado en séptimo pase, donde el alto valor de energía de activación podría

ser atribuido a una microestructura más deformada (alta cantidad de subgranos), la cual es corroborada por una disminución en la temperatura pico como se muestra en la Figura 6.1.

6.2. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Aunque en varias investigaciones se ha demostrado que la conductividad eléctrica de algunos materiales disminuye con el incremento de la deformación, poca atención se le ha prestado a este tópico, en especial a materiales deformados severamente y en particular al cobre. Çetinarslan [213] estudió las variaciones de la conductividad eléctrica para diferentes materiales, incluyendo cobre comercialmente puro, a diferentes relaciones de deformación plástica (menores a 55%) en las direcciones axial y radial. Acorde a esta investigación, la conductividad disminuye lentamente con el incremento de la deformación. Este comportamiento es más pronunciado en la dirección radial, pasando de una conductividad inicial 95.5% IACS en el material sin deformación, a una conductividad de 93% IACS después de una relación de deformación de 55%.

Hosseini et al. [214] encontraron para cobre puro deformado severamente por laminación acumulada (ARB) una disminución de la conductividad eléctrica con el incremento del número de ciclos. Este comportamiento se cumplió hasta los 6 ciclos ARB y posteriormente se observó una ligera reducción en la resistividad eléctrica hasta los 8 ciclos, obteniéndose valores similares a los del material sin deformación. Este incremento en la conductividad eléctrica fue asociado a la eliminación de los defectos puntuales debido a la presencia de procesos de recuperación dinámica producto de un incremento adicional de la temperatura durante los pases finales con respecto a la temperatura inicial del proceso. Similarmente, Takata et al. [102] estudiaron tres diferentes aleaciones de cobre (cobre libre de oxígeno, cobre bajo fosforo desoxidado y una aleación de cobre comercial con hierro) y encontraron que la alta densidad de límites de grano introducida por el proceso ARB tiene un efecto significativo sobre la resistencia mecánica pero un leve efecto sobre la conductividad eléctrica. Hanazaki et al. [215] encontraron un comportamiento similar en cobre puro trefilado. Finalmente, Ko y colaboradores [165] estudiaron la conductividad eléctrica de una aleación Cu-3 wt%Ag, después de ser procesada por ECAP en una matriz de 90°. Ellos también observaron que la conductividad eléctrica se reduce ligeramente con el incremento de la deformación aplicada, el valor paso de 97% IACS (material recocido) a ~87% IACS después de 8 pases.

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente, la Figura 6.11 muestra que la conductividad eléctrica ($1/\rho$) de las muestras procesadas por ECAP en este estudio se reduce ligeramente en los dos materiales con el incremento del número de pases.

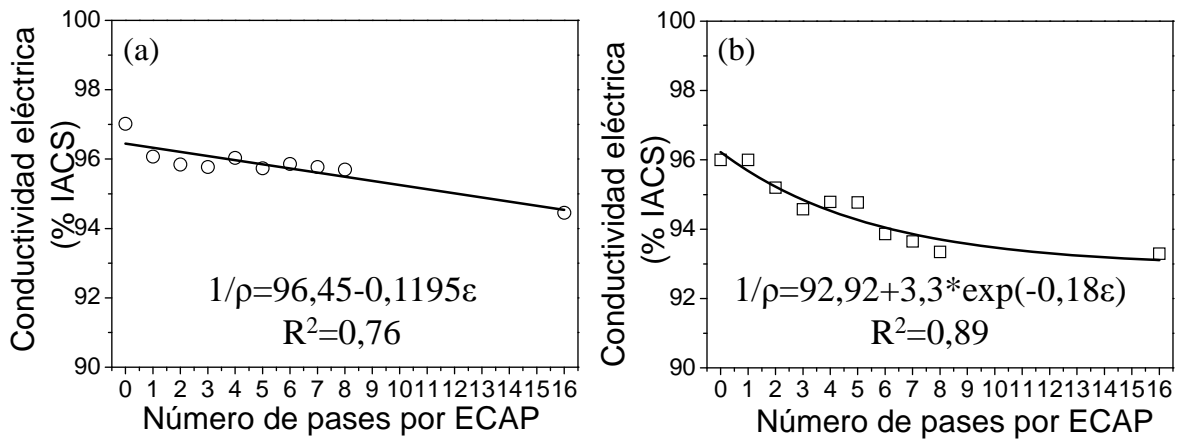


Figura. 6.11. Variación de la conductividad eléctrica con respecto al número de pases por ECAP. (a) Cobre ETP1 y (b) Cobre FRHC.

La conductividad eléctrica del cobre ETP1 en estado de recocido fue de ~97% IACS mientras para el cobre FRHC fue de ~96% IACS a 20°C. Después de un pase por ECAP, la conductividad eléctrica para el cobre ETP1 se reduce en un ~1% (96% IACS), mientras que para el cobre FRHC se mantiene constante. Entre el primer pase y hasta el octavo, el cobre ETP1 presenta valores de conductividad eléctrica casi constantes con pequeñas fluctuaciones de ~0.3% (95.7% IACS), disminuyendo nuevamente a los 16 pases en 1.3% (~94.5% IACS). En el caso del cobre FRHC, se observa una mayor reducción en la conductividad eléctrica en comparación con el cobre ETP1, entre el primer pase y hasta el octavo, se observan reducciones de 2.76% (~93.3% IACS), manteniéndose constante hasta el decimosexto pase. En conclusión, pese a que la conductividad eléctrica ha disminuido después de ECAP, los valores obtenidos se mantienen relativamente altos, teniendo en cuenta la gran cantidad de deformación aplicada a los materiales. Los valores de conductividad eléctrica obtenidos para los dos materiales después de 16 pases por ECAP, están dentro de los rangos de aplicación industrial para el cobre. Finalmente, se puede observar en la Figura 6.11 que una buena correlación entre la conductividad y la deformación impuesta por ECAP puede ser descrita para el cobre ETP1 en términos de una ecuación lineal y para el cobre FRHC en términos de una ecuación exponencial negativa.

Con el fin de explicar desde el punto microestructural el comportamiento de la conductividad eléctrica de un material sometido al proceso ECAP, se estudió su dependencia con parámetros como la energía de límite de grano, la energía asociada a las dislocaciones y la cantidad de vacancias. Estas dependencias se ilustran en las Figuras 6.12, 6.13 y 6.14, respectivamente.

En la Figura 6.12 se puede observar que el incremento de la energía de límite de grano con el incremento del número de pases, produce una disminución en la conductividad eléctrica para los dos cobres en estudio. Sin embargo, este comportamiento es más marcado para el cobre FRHC, en comparación con lo observado para el cobre ETP1. La menor influencia de la energía de límite de grano sobre el comportamiento eléctrico del cobre ETP1, puede estar asociado a la presencia de una microestructura dúplex en este material después de 4 pases, lo cual equilibra el efecto de la matriz ultrafina con la presencia de granos recristalizados (Figuras 4.9a-4.14a).

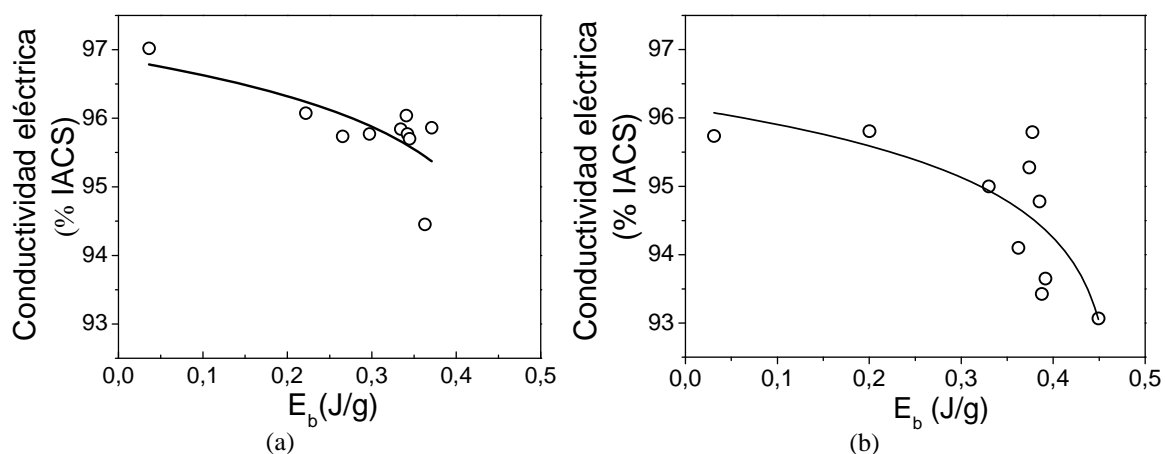


Figura 6.12. Conductividad eléctrica como función de la energía de límite de grano para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP.

Lu et al. [6] plantearon que la presencia una alta densidad de límites de maclas a escala nanométrica en el cobre, se incrementa la resistencia mecánica sin afectar su conductividad eléctrica, debido a que las maclas son límites de grano de baja energía que bloquean efectivamente el movimiento de las dislocaciones con una mínima dispersión de los electrones. Ellos encontraron que la conductividad eléctrica para un cobre libre de oxígeno electrodepositado con gran cantidad de nanomaclas coherentes fue de aproximadamente $96.9 \pm 1.1\%$ IACS, lo cual es aproximadamente 5% más baja que la del cobre de grano grueso. Este comportamiento se podría escalar a los resultados obtenidos en esta

investigación, en donde el cobre ETP1 presentó una mayor proporción de límites especiales ($\Sigma 3$) en comparación al cobre FRHC (ver Figura 4.30), obteniéndose, después de 8 pases por ECAP, para el cobre ETP1 una reducción de la conductividad eléctrica de ~1.36% IACS mientras que el cobre FRHC presentó una reducción de ~2.5% IACS, en comparación a los valores obtenidos para los cobres en estado de recocido. Chen et al. [216] plantean un caso similar para cobre de alta pureza electrodepositado, en donde la presencia de nanomaclas juega un papel muy importante en la reducción de la resistividad eléctrica a escala ultrafina.

En cuanto a la energía asociada a las dislocaciones, se observa que para el cobre ETP1 su efecto sobre la conductividad eléctrica es muy bajo en comparación a lo observado para el cobre FRHC en la Figura 6.13.

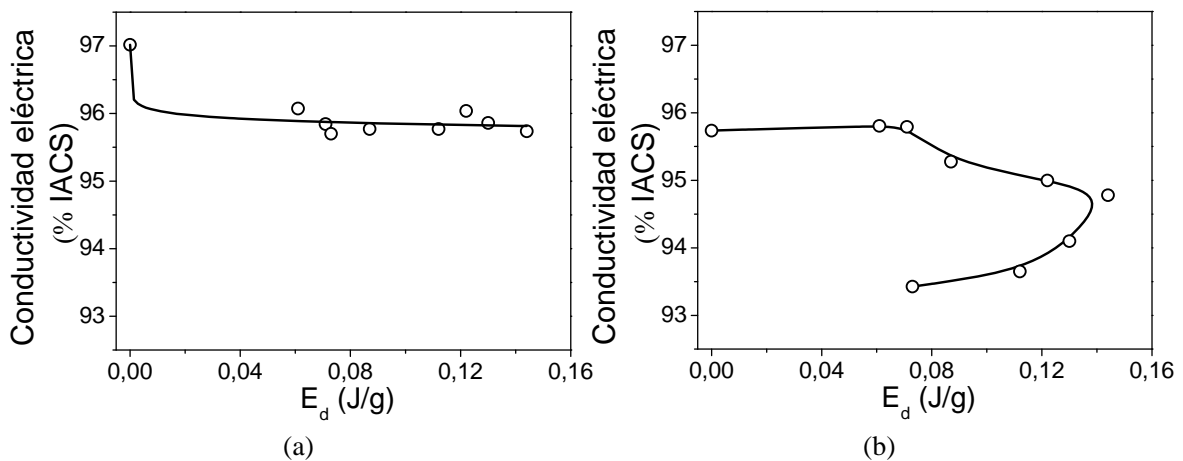


Figura 6.13. Conductividad eléctrica como función de la energía asociada a las dislocaciones para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP.

Esto se puede explicar por la presencia de granos recristalizados libres de dislocaciones en el cobre ETP1, los cuales presentan menor dispersión de los electrones y por ende equilibran el comportamiento eléctrico de este material después de 16 pases por ECAP. Para al cobre FRHC, se nota un mayor efecto de las dislocaciones sobre el comportamiento eléctrico del hasta el quinto pase, lo cual es coherente con lo observado en el comportamiento microestructural de las Figuras 4.2b-4.6b, en donde se muestran un estructura homogéneo con presencia de granos subestructurados de tamaño ultrafino. Sin embargo, después del sexto pase se nota una reducción de la energía asociada a las

dislocaciones, lo que implicaría la aniquilación de estas, producto de la presencia de algún proceso de recristalización, el cual fue evidenciado mediante el análisis de la función de distribución de desorientaciones de las Figuras 4.52b-4.55b, en donde se observa la presencia de componentes de recristalización del tipo cubo ND y cubo RD.

Otro defecto que podría influir en el comportamiento eléctrico de los materiales, son las vacancias. Según Zhang et al. [217] la disminución de la conductividad eléctrica en una aleación Cu-12%Ag fue atribuida en gran medida al incremento en la densidad de vacancias las cuales incrementan la dispersión de los electrones. Un análisis similar se podría aplicar en este estudio. Se puede observar en la Figura 6.14, que un incremento en la concentración de vacancias produce un decrecimiento en la conductividad eléctrica para los dos materiales, pero en especial para el cobre FRHC. Las diferencias observadas entre los dos materiales se pueden explicar de manera muy similar a lo planteado anteriormente para la energía de límite de grano y de dislocaciones, donde su comportamiento fue asociado a la presencia para el cobre ETP1 del proceso de recristalización. Sin embargo, se nota algo muy particular entre los dos materiales, el cobre ETP1 presenta valores más elevados de concentración de vacancias en comparación con los reportados para el cobre FRHC. Esto se podría confirmar lo observado en el análisis microestructural para el cobre ETP1, en donde los granos recristalizados con una baja densidad de dislocaciones, fomenta la presencia de límites de grano móviles, los cuales actúan como fuentes de defectos, produciendo el crecimiento de las dislocaciones y no la emisión de las mismas, producto de la relajación de esfuerzos en los límites, permitiendo la generación de vacancias las cuales favorecen la migración de los límites de grano [22].

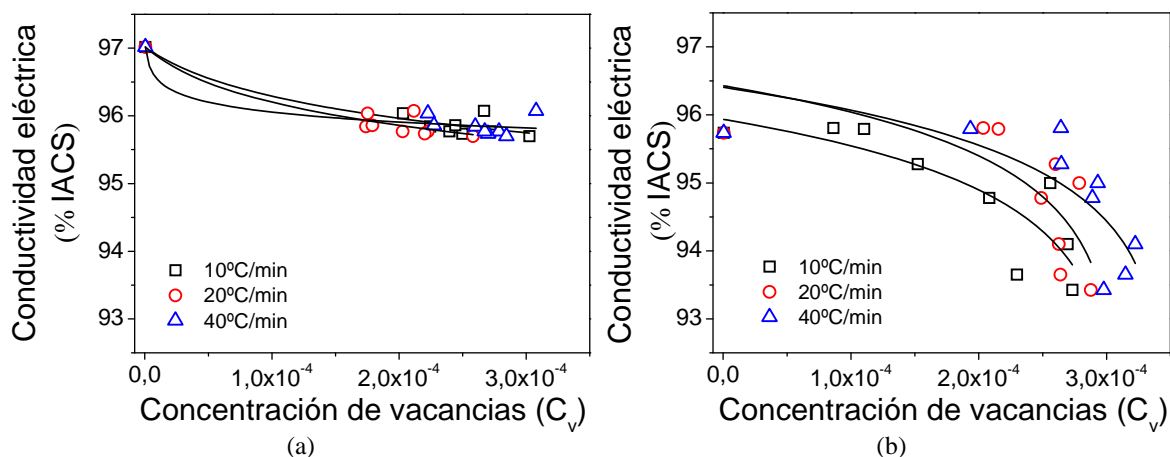


Figura 6.14. Conductividad eléctrica como función de la concentración de vacancias para (a) cobre ETP1 y (b) cobre FRHC procesado por ECAP

Qian et al. [218] planteó que las fluctuaciones en la conductividad eléctrica pueden ser atribuidas al reordenamiento de los defectos puntuales debido a la mejora de la difusión, producto de la generación de calor durante la deformación y/o por los límites de grano de ángulo alto de no-equilibrio con una alta tensión interna [219]. Estudios recientes revelaron que la segregación de impurezas en los límites de grano junto con una alta densidad de dislocaciones puede alterar la dispersión de los electrones en los límites de grano [218, 220], y en consecuencia, la conductividad eléctrica de los materiales.

En conclusión, es evidente que la concentración de vacancias es el término que mejor explica las ligeras variaciones en la conductividad para el cobre ETP1 deformado por ECAP, ya que la energía asociada a las dislocaciones y la del límite de grano, parecen afectar muy levemente la conductividad eléctrica. En cambio para el cobre FRHC, se observa un efecto cambiando entre los límites de grano y las vacancias, lo cual es coherente de un material ultrafino. Chen et al. [216] plantea que según la regla de Mattiessen, la resistividad global de un material se puede representar en forma matemática como sigue: $\rho_{total} = \rho_t + \rho_i + \rho_d$, donde el ρ_t , ρ_i , y ρ_d representan la resistividad de las vibraciones térmicas, resistividad de las impureza y resistividad de los defectos, respectivamente. Sin embargo, es complicado determinar la contribución de los defectos sobre la resistividad eléctrica, ya que está asociada con el tipo y la estructura de los defectos.

Diferentes estudios han demostrado que el refinamiento de grano hasta valores submicrométricos y nanométricos produce una mejora sustancial en las propiedades mecánicas de los materiales, debido a que la gran cantidad de los límites de grano crean obstáculos al movimiento de las dislocaciones [5]. Sin embargo, durante el procesamiento de cobre por ECAP a medida que incrementa su resistencia mecánica, por la introducción de varios tipos de defectos (límites de grano, dislocaciones, defectos puntuales) también se incrementa la dispersión de los electrones, lo que disminuye la conductividad eléctrica del metal. Por lo tanto, para materiales conductores, estas dos propiedades esenciales - alta conductividad eléctrica y alta resistencia mecánica - son contradictorios [103, 216]. En la Figura 6.15 se correlaciona la mejora de las propiedades mecánicas con el comportamiento eléctrico de las muestras procesadas por ECAP. Se observa para los dos materiales en estudio, que la conductividad eléctrica disminuye con el incremento del esfuerzo máximo,

siendo más notorio para el cobre FRHC. Vale la pena resaltar, que los menores valores en la conductividad eléctrica para los dos materiales, se obtuvieron después de 16 pases por ECAP con ~94.5% IACS y ~93.3% IACS para el cobre ETP1 y cobre FRHC, respectivamente. Sin embargo, para el cobre FRHC este valor se obtuvo cuando el cobre presentó el mayor esfuerzo último (~388.25 MPa). Mientras que para el cobre ETP1 se obtuvo cuando el material presentó un esfuerzo ultimo de ~376.43MPa, valor que es ~15MPa menor que el valor máximo obtenido después de 6 pases por ECAP. Este comportamiento puede ser explicado por la presencia de una microestructura bimodal en el cobre ETP1, después de 4 pases por ECAP (Figura 4.9 y 4.14a), ya que la presencia de granos recristalizados puede reducir la magnitud del esfuerzo último de los materiales. Sin embargo, se nota que el efecto para el cobre ETP1 no fue muy significativo en comparación con el valor obtenido para el cobre FRHC. Mientras que la disminución continúa de la conductividad eléctrica puede ser atribuida al incremento de defectos, los cuales incrementan la dispersión de los electrones.

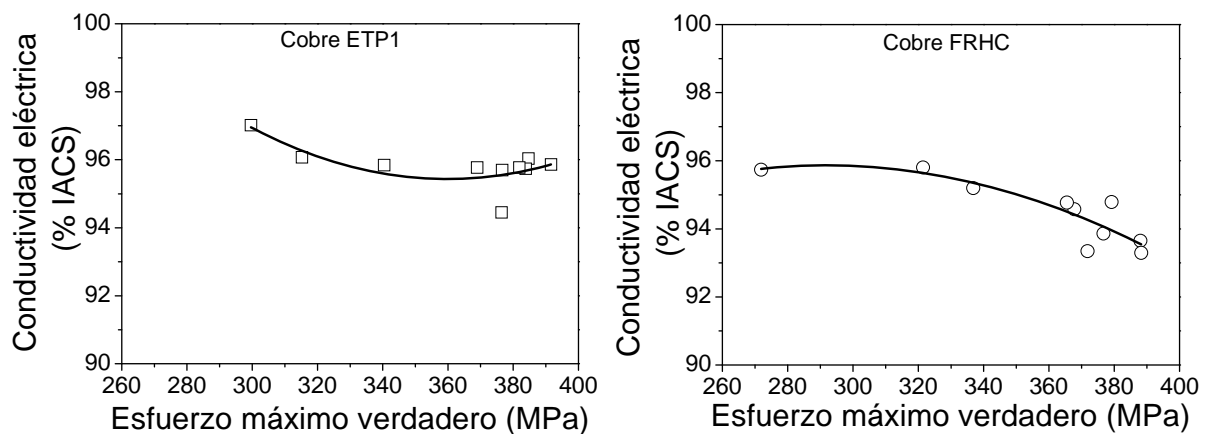


Figura 6.15. Conductividad eléctrica en función del esfuerzo máximo para los dos materiales procesados por ECAP.

Algo más que vale la pena resaltar, es que la presencia de una microestructura bimodal en el cobre ETP1, minimiza el efecto de los defectos sobre la conductividad eléctrica, ya que durante el proceso de recristalización se produce la aniquilación tanto de dislocaciones como de vacancias, como se analizó anteriormente.

7. CONCLUSIONES

Tres cobres de pureza comercial, dos de los cuales son electrolíticos y otro es refinado al fuego, fueron sometidos a deformación plástica severa (SPD) a través del proceso de presión en canal angular de sección constante (ECAP), a temperatura ambiente.

En esta investigación, se estudió el efecto de las características microestructurales y de textura obtenidas a través ECAP siguiendo la ruta Bc, sobre el comportamiento mecánico, físico y eléctrico de los materiales. Se encontró que mediante el análisis de textura se puede explicar la anisotropía exhibida por las muestras de cobre procesadas por ECAP. Además, se determinó que el tamaño y morfología de los granos juegan un papel importante en su comportamiento mecánico. Los resultados específicos se resumen como sigue:

7.1 Caracterización microestructural

1) Se observó que después del primer pase, los materiales presentaron una microestructura compuesta de granos alargados con una gran fracción de límites de grano de ángulo bajo, asociados con la formación de subgranos. Dichos límites progresivamente se transforman en límites de grano de ángulo grande con el incremento de la deformación. Para el caso de los cobres electrolíticos (ETP1 y ETP2), se observó la presencia de una microestructura bimodal (combinación de granos recristalizados sobre una matriz con tamaño de grano ultrafino) después del cuarto pase. Mientras que el cobre FRHC, mostró un comportamiento más homogéneo. Vale la pena resaltar, que la microestructura de cobre FRHC está compuesta de granos con tamaño de grano ultrafino y granos de mayor tamaño deformados y subestructurados.

2) Se observó para los tres materiales en estudio, una reducción significativa en el tamaño de grano con el incremento de la deformación por ECAP, debido a una conversión constante de límites de ángulo bajo generados durante el proceso ECAP, a límites de ángulo alto, formando una microestructura de menor tamaño. Los menores valores se obtuvieron para los cobres ETP1 después del octavo pase, mientras que para el cobre FRHC se obtuvieron después de 16 pases. Para los cobres ETP1 y ETP2 se obtuvieron valores $0.43 \mu\text{m}$ y para el cobre FRHC de $0.33 \mu\text{m}$.

3) Se observó un gran efecto del incremento de la deformación aplicada por ECAP sobre los límites especiales, y en particular para los $\Sigma 3$, ya que fueron prácticamente eliminados

después del primer pase, pero sin embargo, con el incremento de la deformación (16 pases), progresivamente se fueron incrementando hasta llegar a valores muy cercanos a los del material inicial para el cobre ETP1. Adicionalmente se observó en los tres materiales, un incremento secuencial de límites especiales secundarios (por ejemplo, $\Sigma 5$, $\Sigma 7$, entre otros), lo cual es favorable, ya que mediante su interacción, se puede presentar un incremento en la fracción de límites $\Sigma 3$, favoreciendo el comportamiento eléctrico de los materiales.

4) Se observó para los cobres ETP1 y ETP2 procesados por ECAP, la presencia de una estructura bimodal (combinación de granos grandes y ultrafinos), la cual fue asociado a la presencia de procesos de recristalización estática (granos grandes) y dinámica discontinua (granos ultrafinos).

5) En cuanto a las desorientaciones de los límites de grano y sus ejes de rotación para los materiales iniciales, se observó una alta proporción de límites de grano de ángulo alto (HAGB), con prevalencia hacia la dirección $\langle 110 \rangle$ a desorientaciones entre $15-45^\circ$, lo cual fue asociado a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 9$ ($\langle 110 \rangle 38.94^\circ$) y $\Sigma 27a$ ($\langle 110 \rangle 31.58^\circ$), entre otros. Además, a desorientaciones entre $45-60^\circ$, se observó el predominio de límites de grano orientados hacia la dirección $\langle 111 \rangle$, lo cual fue asociado en gran medida a la presencia de límites especiales del tipo $\Sigma 3$ ($\langle 111 \rangle 60^\circ$). Sin embargo, también se notó la presencia en gran proporción de límites muy cercanos a la dirección $\langle 111 \rangle$ tales como $\langle 455 \rangle$, $\langle 334 \rangle$ y $\langle 223 \rangle$. Este tipo de límites son de baja energía y por lo tanto favorece el comportamiento eléctrico de los materiales.

6) Después del primer pase por ECAP, los materiales en estudio presentaron una reducción significativa de la proporción de límites de grano de ángulo alto (HAGB), debido a la formación de subgranos. Después del segundo pase nuevamente empiezan a incrementarse llegando a valores del 62% y 60% HAGB para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente, después del 16 pases por ECAP. Mientras que el cobre ETP2 después de 8 pases presentó valores de HAGB de 57%. En cuanto a las direcciones preferentes, las mayores proporciones fueron obtenidas en dirección localizadas en las zonas 1, 2 del triángulo IPF de la Figura 4.15 para los tres materiales. Estos tipos de límites de grano se incrementan con la deformación por ECAP, en especial los localizados en la zona 2, lo cual favorece la recuperación eléctrica del material debido a su baja energía.

7) El análisis del comportamiento de la textura para los tres materiales en estado de recocido, se realizó mediante el análisis de las figuras de polos y de la función distribución de orientaciones (ODF). Se observó una textura moderada con intensidades inferiores a 4.5 y con presencia de fibras dúplex $\langle 111 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$. Adicionalmente, se notó una marcada anisotropía con prevalencia de la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Z$, con una frecuencia ligeramente inferior para la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Y$. Sin embargo, también se notó la presencia de la fibra $\langle 111 \rangle \parallel X$.

8) Las texturas después del proceso ECAP, presentan algunas orientaciones predominantes, las cuales se distribuyen a lo largo de fibras de deformación por corte simple, en donde se presentan dos zonas simétricas sobre el eje perpendicular al plano y dirección de corte. Se identificaron tanto en el cobre ETP1 como en el FRHC, texturas de corte simple con preferencia de la fibra β en los primeros dos pases. Sin embargo, la intensidad de la fibra α aumenta con el incremento de la deformación hasta equilibrarse con la fibra β . después de 16 pases.

9) En cuanto a la posición de los componentes de textura ideales, se observaron desviaciones tanto en sentido horario, como anti horario, de las posiciones ideales de los componentes C y A_1^* . Los mayores valores en las desviaciones del componente C, se obtuvieron después del cuarto pase por ECAP y fueron de 7° y 10° para el cobre ETP1 y FRHC, respectivamente. Además, se observó que el comportamiento de la textura de las piezas sometidas a ECAP no es homogéneo. Adicionalmente, se observó la presencia de componentes de recristalización del tipo cubo rotado.

10) La presencia de la fibra $\langle 110 \rangle$ en el material inicial, produce que los materiales en los dos primeros pases deformen preferentemente a través de la fibra β , especialmente por sus componentes C, A/\bar{A} y B/\bar{B} para el cobre ETP1 y C para el cobre FRHC. La deformación a través de la fibra β se ve reflejada en el incremento de la fibra $\langle 110 \rangle \parallel X$. Sin embargo, después de 16 pases por ECAP, los materiales en estudio mostraron una alta presencia de la fibra $\langle 111 \rangle \parallel Y$, la cual fue atribuida a la presencia de la fibra α . Mientras que la fibra $\langle 110 \rangle \parallel Z$ podría ser correlacionada a la presencia de componentes de recristalización y a la acomodación de la deformación mediante rotaciones del cristal durante el deslizamiento cristalográfico a través de sistemas primarios y secundarios.

7.2 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas fueron determinadas a través de ensayos de tracción, tanto en sección longitudinal como en sección transversal, dureza y fatiga.

11) La mejora en las propiedades mecánicas para los cobres ETP1 y FRHC ocurre gradualmente con el número de pases por ECAP, obteniéndose valores equivalentes entre ellos. Sin embargo, para los dos materiales se observa en la sección longitudinal una saturación después del cuarto pase, mientras que en la sección transversal se presenta después del segundo pase. En cuanto a la ductilidad, se nota una reducción gradual con el número de pases en los dos materiales, obteniéndose valores levemente superiores para el cobre ETP1. Este comportamiento fue asociado a la presencia de una microestructura bimodal la cual provee una buena combinación de resistencia mecánica y aceptable ductilidad.

12) El comportamiento a la fractura de los materiales deformados por ECAP, es controlado por un mecanismo clásico de iniciación, crecimiento y coalescencia de cavidades a escala fina, siendo la etapa de iniciación de las cavidades la más importante. Se observó que a medida que incrementa el número de pasadas por ECAP, se incrementa el número de cavidades, pero su tamaño es más fino y diversificado en regiones locales. Además, se observó que a mayor tamaño de las cavidades, mayor es la ductilidad en las muestras. Sin embargo, no se encontró una relación entre el tamaño de las cavidades con la presencia de granos recristalizados en el cobre ETP1.

13) En el caso del comportamiento a fatiga, se observó una mejora significativa de la vida útil a fatiga tanto para el cobre ETP2 como para el cobre FRHC sometido a 8 pases por ECAP, en comparación con la de los cobres en estado de recocido.

14) En cuanto al comportamiento a la rotura por fatiga, se determinó para los dos materiales tanto en estado de recocido como deformados por ECAP, que la fractura está definida por la presencia de múltiples grietas. Adicionalmente, se observó que el cobre FRHC procesado por ECAP presentó bandas de deslizamiento más largas en comparación al cobre ETP2. Este tipo de bandas fueron asociadas a la presencia de granos orientados preferentemente hacia la dirección $\langle 110 \rangle$.

7.3 Propiedades físicas

15) Las temperaturas asociadas con el proceso de recristalización (T_o y T_p) disminuyen con el incremento de la deformación. Esta característica es dependiente de la velocidad de calentamiento utilizada, en donde se muestra que a bajas velocidades de calentamiento se promueven menores temperaturas de recristalización en el material.

16) Los valores de la energía almacenada se incrementa con el aumento en la deformación, hasta llegar a un valor casi constante después del cuarto pase, independiente de la velocidad de calentamiento. Sin embargo se notan valores inferiores para cobre ETP1 en comparación a los obtenidos para el cobre FRHC, lo cual podría deberse a la presencia de un proceso de recuperación o de recristalización parcial durante el proceso ECAP.

17) Los valores en la concentración de vacancias obtenidos en este estudio ($C_v = \sim 3 \times 10^{-4}$, para el cobre ETP1 y $C_v = \sim 2.7 \times 10^{-4}$, para el cobre FRHC) tienen el mismo orden de magnitud que la concentración de vacancias en equilibrio ($C_v = \sim 1.2 \times 10^{-4}$) cerca al punto de fusión del cobre ($\sim 1080^\circ\text{C}$), las cuales son 16 órdenes de magnitud superiores a las obtenidas a temperatura ambiente ($C_v = \sim 1.4 \times 10^{-20}$). Este exceso de vacancias fue más probablemente formado durante ECAP, debido a la deformación plástica severa a la cual están sometidos los materiales.

18) También se analizó la energía de activación asociada al pico exotérmico, utilizando el método propuesto por Ozawa, el cual correlaciona la dependencia de la temperatura pico con la velocidad de calentamiento de las curvas DSC. Se observó que la energía de activación decrece continuamente con la cantidad de deformación introducida en el material por ECAP y fue asociado al incremento de la fracción de límites de ángulo alto en la microestructura deformada permitiendo la menor activación de la nucleación de la recristalización.

19) En cuanto a la conductividad, se observó que disminuye con el aumento de la deformación, reduciéndose aproximadamente 2.5% IACS en ambos cobres (para las muestras después de 16 pases por ECAP). Sin embargo, los valores de la conductividad se mantienen dentro de los rangos de aplicación industrial para el cobre.

20) La concentración de vacancias es el término que mejor explica las ligeras variaciones en la conductividad para el cobre ETP1 deformado por ECAP, ya que la energía asociada a las dislocaciones y la del límite de grano, parecen afectarla muy levemente. En cambio para el cobre FRHC, se observa un efecto cambiando entre los límites de grano y las vacancias, lo cual es coherente para un material ultrafino.

REFERENCIAS

- [1] R.E. Hummel, *Electronic properties of materials*. Second edition, Springer, Verlag, USA, 1993.
- [2] J.M. Ziman, *The Physics of Metals*, Cambridge University Press, 1969.
- [3] J.S. Galsin, *Impurity Scattering in Metallic Alloys*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [4] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Principles of Equal-channel Angular Pressing as a Processing Tool for Grain Refinement, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 881-981.
- [5] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427-556.
- [6] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu, Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper, *Science* 304 (2004) 422-426.
- [7] D. Setman, E. Schafner, E. Korznikova, M.J. Zehetbauer, The presence and nature of vacancy type defects in nanometals detained by severe plastic deformation, *Materials Science and Engineering A* 493 (2008) 116-122.
- [8] M. Krystian, D. Setman, B. Mingler, G. Krexner, M.J. Zehetbauer, Formation of superabundant vacancies in nano-Pd-H generated by high-pressure torsion, *Scripta Materialia* 62 (2010) 49-52.
- [9] A. Betzwar-Kotas, V. Gröger, G. Khatibi, B. Weiss, I. Wottle, P. Zimprich, Thermo-mechanical Properties of Electrodeposited Ultrafine-grained Cu-Foils for Printed Wiring Boards, *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD2*, Vienna, Austria, 2002, pp. 632-641.
- [10] P.A. Sterne, J.v. Ek, R.H. Howell, Electronic structure calculations of vacancies and their influence on materials properties, *Computational Materials Science* 10 (1998) 306-313.
- [11] J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*, Second Edition, Krieger Publishing Company, Malabar, FL, 1982.
- [12] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2001.
- [13] E. Clouet, The vacancy-edge dislocation interaction in fcc metals: A comparison between atomic simulations and elasticity theory, *Acta Materialia* 54 (2006) 3543-3552.
- [14] A. Dubravina, M. Zehetbauer, E. Schafner, I. Alexandrov, Correlation between domain size obtained by X-ray Bragg profile analysis and macroscopic flow stress in severely plastically deformed copper *Mater. Sci. Eng. A* 387-389 (2004) 817-821.
- [15] S.J. Zhou, D.L. Preston, F. Louchet, Investigation of vacancy formation by a jogged dissociated dislocation with large-scale molecular dynamics and dislocation energetics, *Acta Mater.* 47 (1999) 2695-2703.
- [16] R. Reed-Hill, *Principios de Metalurgia Física*, Editorial CECOSA, Santiago, 1972.
- [17] G.E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 2nd edition, McGraw Hill, 1988.
- [18] X. Sauvage, G. Wilde, S.V. Divinski, Z. Horita, R.Z. Valiev, Grain boundaries in ultrafine grained materials processed by severe plastic deformation and related phenomena, *Materials Science and Engineering: A* 540 (2012) 1-12.
- [19] D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Stanley Thornes Publishers, Cheltenham, 1992.
- [20] R.Z. Valiev, V.Y. Gertsman, O.A. Kaibyshev, Grain boundary structure and properties under external influences, *Phys. Stat. Sol. (A)* 97 (1986) 11-56.

- [21] V.N. Perevezentsev, Theoretical Investigation of Nonequilibrium Grain Boundary Diffusion Properties, *Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD2*, Vienna, Austria, 2002, pp. 773-779.
- [22] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Pergamon, 1996.
- [23] R.A. Vandermeer, D.J. Jensen, E. Woldt, Grain Boundary Mobility during Recrystallization of Copper, *Metallurgical And Materials Transactions A* 28 (1997) 749-754.
- [24] M.A. Meyers, O. Vöhringer, V.A. Lubarda, The onset of twinning in metals: a constitutive description, *Acta Mater.* 49 (2001) 4025-4039.
- [25] V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter, Deformation Twinning in Nanocrystalline Al by Molecular-Dynamics Simulation, *Acta Mater.* 50 (2002) 5005-5020.
- [26] H. Idrissi, K. Renard, L. Ryelandt, D. Schryvers, P.J. Jacques, On the mechanism of twin formation in Fe-Mn-C TWIP steels, *Acta Materialia* 58 (2010) 2464-2476.
- [27] P.H. Pumphrey, K.M. Bowkett, Axis/angle pair description of coincidence site lattice grain boundaries, *Scripta Metallurgica* 5 (1971) 365-369.
- [28] V. Randle, The coincidence site lattice and the 'sigma enigma', *Materials Characterization* 47 (2001) 411 - 416.
- [29] M.D. Sangid, T. Ezaz, H. Sehitoglu, I.M. Robertson, Energy of slip transmission and nucleation at grain boundaries, *Acta Materialia* 59 (2011) 283-296.
- [30] V. Randle, Twinning-related grain boundary engineering, *Acta Materialia* 52 (2004) 4067-4081.
- [31] Z.J. Zhang, Q.Q. Duan, X.H. An, S.D. Wu, G. Yang, Z.F. Zhang, Microstructure and mechanical properties of Cu and Cu-Zn alloys produced by equal channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 4259-4267.
- [32] I.J. Beyerlein, L.S. Tóth, Texture evolution in equal-channel angular extrusion, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 427-510.
- [33] A. Takayama, X. Yang, H. Miura, T. Sakai, Continuous static recrystallization in ultrafine-grained copper processed by multi-directional forging, *Materials Science and Engineering A* 478 (2008) 221-228.
- [34] M. Hasegawa, H. Fukutomi, Microstructure Evolution of Polycrystalline Pure Nickel during Static Recrystallization, *Materials Transactions* 43 (2002) 2243-2248.
- [35] A. Manonukul, F.P.E. Dunne, Initiation of dynamic recrystallization under inhomogeneous stress states in pure copper, *Acta Mater.* 47 (1999) 4339-4354.
- [36] A.M. Wusatowska-Sarnek, H. Miura, T. Sakai, Nucleation and microtexture development under dynamic recrystallization of copper, *Materials Science and Engineering A* 323 (2002) 177-186.
- [37] L.S. Tóth, J.J. Jonas, D. Daniel, J.A. Bailey, Texture development and length changes in copper bars subjected to free end torsion, *Textures and Microstructures* 19 (1992) 245-262.
- [38] H.J. McQueen, S. Bergerson, Dynamic recrystallization of copper during hot torsion, *Met. Sci.* 6 (1972) 25-29.
- [39] J.P. Sah, G.J. Richardson, C.M. Sellars, Recrystallization during hot deformation of nickel, *J. Aust. Inst. Metals* 14 (1969) 292-297.
- [40] R. Bromley, C.M. Sellars, *The Microstructure and Design of Alloys*, ICSMA 3, Metals Society, London, 1973, pp. 380-386.
- [41] S. Gourdet, F. Montheillet, A model of continuous dynamic recrystallization, *Acta Materialia* 51 (2003) 2685-2699.

- [42] M.E. Kassner, H.J. McQueen, E. Evangelista, Geometric Dynamic Recrystallization in Aluminum and Aluminum Alloys Above 0.6T_m, Mater. Sci. Forum 113-115 (1993) 151-156.
- [43] M.E. Kassner, S.R. Barrabes, New developments in geometric dynamic recrystallization, Materials Science and Engineering A 410-411 (2005) 152-155.
- [44] C. Chovet, Recrystallization during hot forming of aluminum alloys, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France, 2000.
- [45] R.D. Doherty, D.A. Hughes, F.J. Humphreys, J.J. Jonas, D.J. Jensen, M.E. Kasner, W.E. King, T.R. McNelley, H.J. McQueen, A.D. Rollett, Current Issues in Recrystallization: A Review, Materials Science and Engineering A 238 (1997) 219-274.
- [46] K.C. Le, D.M. Kochmann, A simple model for dynamic recrystallization during severe plastic deformation, Arch.Appl.Mech 79 (2009) 579-586.
- [47] G.I. Taylor, The mechanism of plastic deformation of crystals, Proc. Roy. Soc. Lond. A 145 (1934) 362-387.
- [48] J. Gubicza, N.Q. Chinh, J.L. Lábár, S. Dobatkin, Z. Hegedús, T.G. Langdon, Correlation between microstructure and mechanical properties of severely deformed metals, Journal of Alloys and Compounds 483 (2009) 271-274.
- [49] E.O. Hall, The deformation and ageing of mild steel, Proc. Phys. Soc. B 64 (1951) 742-753.
- [50] N.J. Petch, The cleavage strength of polycrystals, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25-28.
- [51] N. Ono, R. Nowak, S. Miura, Effect of deformation temperature on Hall-Petch relationship registered for polycrystalline magnesium, Materials Letters 58 (2003) 39-43.
- [52] H. Hahn, K.A. Padmanabhan, A model for the deformation of nanocrystalline materials, Philosophical Magazine B 76 (1997) 559-571.
- [53] F.R. Castro-Fernandez, C.M. Sellars, Relationship between room-temperature proof stress, dislocation density and subgrain size, Phil. Mag. A 60 (1989) 487-506.
- [54] H. Hahn, Unique Features and Properties of Nanostructured Materials, in: M.Z.a.R.Z. Valiev (Ed.), Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD2, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vienna, Austria, 2002, pp. 3 - 17.
- [55] H. Gleiter, Nanocrystalline, Progress Materials Science 33 (1989) 223-315.
- [56] K. Mueller, S. Mueller, Severe plastic deformation of the magnesium alloy AZ31, Journal of Materials Processing Technology 187-188 (2007) 775-779.
- [57] Y.T. Zhu, T.C. Lowe, T.G. Langdon, Performance and Applications of Nanostructured Materials Produced by Severe Plastic Deformation, Scripta Materialia 51 (2004) 825-830
- [58] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation, JOM 58 (2006) 33-39.
- [59] V.M. Segal, Materials processing by simple shear, Mater. Sci. Eng. A 197 (1995) 157 - 164.
- [60] Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong, Ultra-Fine Grained Bulk Aluminum Produced by Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process, Scripta Mater. 39 (1998) 1221-1227.
- [61] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Novel Ultra-High Straining Process for Bulk Materials - Development of the Accumulative Roll-Bonding (ARB) Process, Acta Mater. 47 (1999) 579-583.
- [62] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, Plastic Deformation of Alloys with Submicron-grained Structure, Materials Science and Engineering A 197 (1991) 35-40.

- [63] R.Z. Valiev, Structure and Mechanical Properties of Ultrafine-grained Metals, *Materials Science and Engineering A* 234-236 (1997) 59-66.
- [64] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metal. Trans.* 1 (1970) 2943-2951.
- [65] C.C. Koch, J.D. Whittenberger, Review of mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4 (1996) 339-355
- [66] A. Korbel, M. Richert, J. Richert, The Effects of Very High Cumulative Deformation on Structure and Mechanical Properties of Aluminium, *Proceedings of Second RISO International Symposium on Metallurgy and Material Science, Roskilde, 1981*, pp. 445-450.
- [67] J. Richert, M. Richert, A new method for unlimited deformation of metals and alloys, *Aluminium* 62 (1986) 604-607.
- [68] Y. Yoshida, L. Cisar, S. Camado, Y. Kojima, Effect of microstructural factors on tensile properties of ECAE-processed AZ31 magnesium alloy *J Jpn Inst of Light Metals* 52 (2002) 559-565.
- [69] A. Belyakov, K. Tsuzaki, H. Miura, T. Sakai, Effect of initial microstructures on grain refinement in a stainless steel by large strain deformation, *Acta Mater.* 51 (2003) 847-861.
- [70] J.Y. Huang, Y.T. Zhu, H. Jiang, T.C. Lowe, Microstructures and Dislocation Configurations in Nanostructured Cu Processed by Repetitive Corrugation and Straightening, *Acta Materialia* 49 (2001) 1497-1505.
- [71] J. Huang, Y.T. Zhu, D.J. Alexander, X. Liao, T.C. Lowe, R.J. Asaro, Development of repetitive corrugation and straightening, *Materials Science and Engineering A* 371 (2004) 35-39.
- [72] Y. Beygelzimer, D. Orlov, V. Varyukhin, A new severe plastic deformation method: Twist Extrusion/Ultrafine Grained Materials II, *Proceedings of a Symposium held during the 2002 TMS Annual Meeting I, Seattle, Washington, 2002*, pp. 297-304.
- [73] D.H. Shin, J.-J. Park, Y.-S. Kim, K.-T. Park, Constrained groove pressing and its application to grain refinement of aluminium, *Mater. Sci. Eng. A* 238 (2002) 98-103.
- [74] K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki, Z. Horita, Development of Severe Torsion Straining Process for Rapid Continuous Grain Refinement, *Materials Transactions* 45 (2004) 3338-3342.
- [75] A.K. Ghosh, W. Huang, Severe deformation based process for grain subdivision and resulting microstructures, *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation: Proceedings of the NATO Advanced Research Moscow, Russia, 2000*, pp. 29-36.
- [76] M. Kiuchi, Integrated development of metal forming technologies for ultrafine grained steel, advanced technology of plasticity, *Proceedings of the 8th International Conference on Technology of Plasticity (ICTP), Verona, Italy, 2005*, pp. 55-70.
- [77] A.M. El-Sherik, U. Erb, Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition, *Journal of Materials Science* 30 (1995) 5743-5749.
- [78] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
- [79] J.G. Sevillano, P.V. Houtte, E. Aernoudt, Large Strain Work Hardening and Textures, *Progr. Mat. Sci.* 25 (1980) 69-412.
- [80] B. Bay, N. Hansen, D.A. Hughes, D. Kuhlmann-Wilsdorf, Evolution of FCC deformation structures in polyslip, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 205-219.
- [81] D.A. Hughes, N. Hansen, High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms, *Acta Mater.* 45 (1997) 3871-3886.

- [82] F.J. Humphreys, P.B. Prangnell, J.R. Bowen, A. Gholinia, C. Harris, Developing stable fine-grain microstructures by large strain deformation, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 357 (1999) 1663-1681.
- [83] J. Wang, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, An Investigation of Microstructural Stability in an Al-Mg Alloy with Submicrometer Grain Size, *Acta Mater.* 44 (1996) 2973-2982.
- [84] V.M. Segal, Deformation mode and plastic flow in ultra fine grained metals, *Materials Science and Engineering A* 406 (2005) 205–216.
- [85] L.S. Tóth, Texture Evolution in Severe Plastic Deformation by Equal Channel Angular Extrusion, *Proceedings of the Conference „Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD2“, Vienna, 2002, pp. 281-296.*
- [86] W. Skrotzki, B. Klöden, R. Tamm, C.-G. Oertel, Grain Refinement and Texture Formation during High-Strain Torsion of NiAl, *Proceedings of the Conference „Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD2“, Vienna, 2002, pp. 303-308.*
- [87] U.F. Kocks, C.N. Tomé, H.-R. Wenk, *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties*, Cambridge University Press, 2000.
- [88] X.Z. Liao, F. Zhou, E.J. Lavernia, S.G. Srinivasan, M.I. Baskes, D.W. He, Deformation mechanism in nanocrystalline Al: Partial dislocation slip, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 632-634.
- [89] X.Z. Liao, Y.H. Zhao, S.G. Srinivasan, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev, D.V. Gunderov, Deformation twinning in nanocrystalline copper at room temperature and low strain rate, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 592-594.
- [90] C.D. Liu, M.N. Bassim, D.X. You, Dislocation structures in fatigued polycrystalline copper, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 3695-3704.
- [91] Y.T. Zhu, X.Z. Liao, X.L. Wu, Deformation twinning in nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* 57 (2012) 1-62.
- [92] D. Jia, Y.M. Wang, K.T. Ramesh, E. Ma, Y.T. Zhu, R.Z. Valiev, Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 611-613.
- [93] B. Verlinden, Severe plastic deformation of metal, *Proc. 2nd Int. Conference on Deformation Processing and Structure of Materials, 2005, pp. 3-18.*
- [94] A. Vinogradov, S. Hashimoto, *Fatigue of Severely Deformed Metals, Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 351-358.
- [95] M.J. Zehetbauer, J. Kohout, E. Schafner, F. Sachslehner, A. Dubravina, Plastic deformation of nickel under high hydrostatic pressure, *J. All. Comp.* 378 (2004) 329-334.
- [96] M.J. Zehetbauer, G. Steiner, E. Schafner, A. Korznikov, E. Korznikova, Deformation induced vacancies with Severe Plastic Deformation: Measurements and Modelling, *Mater.Sci.Forum* 503-504 (2006) 57-64.
- [97] X.L.Wu, B. Li, E. Ma, Vacancy clusters in ultrafine grained Al by severe plastic deformation *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 1-3.
- [98] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*, TMS, Warrendale, 1989.
- [99] M. Zehetbauer, H.P. Stuewe, A. Vorhauer, E. Schafner, J. Kohout, The Role of Hydrostatic Pressure in Severe Plastic Deformation, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 330-337.
- [100] N. Gao, M. Starink, T.G. Langdon, Using differential scanning calorimetry as an analytical tool for ultrafine-grained metals processed by severe plastic deformation, *Materials Science and Technology* 25 (2009) 687-698.
- [101] M.B. Bever, D.L. Holt, A.L. Titchener, The stored energy of cold work, *Progress in Materials Science* 17 (1973) 5-177.

- [102] N. Takata, S.-H. Lee, N. Tsuji, Ultrafine grained copper alloy sheets having both high strength and high electric conductivity, *Materials Letters* 63 (2009) 1757-1760.
- [103] E.A. Brandes, G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, Oxford, 1998.
- [104] V.M. Segal, Equal channel angular extrusion: from macromechanics to structure formation, *Materials Science and Engineering A* 271 (1999) 322-333.
- [105] T.C. Lowe, R.Z.V. (editors), *Investigations and applications of severe plastic deformation. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*, Dordrecht, Olanda, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [106] Z.Y. Liu, G.X. Liang, E.D. Wang, Z.R. Wang, The effect of cumulative large plastic strain on the structure and properties of a Cu-Zn alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 242 (1998) 137-140.
- [107] A.R. Eivani, A.K. Taher, The effect of dead metal zone formation on strain and extrusion force during equal channel angular extrusion, *Computational Materials Science* 42 (2008) 14-20.
- [108] Gil, J. Sevillano, P.V. Houtte, E. Aernoudt, Large strain work hardening and textures, *Progress in Materials Science* 25 (1980) 69-134.
- [109] M. Richert, J. Richert, J. Zasadzinski, S. Hawryłkiewicz, J. Długopolski, Effect of large deformations on the microstructure of aluminium alloys, *Mater. Chem. Phys.* 81 (2003) 528-530.
- [110] V.V. Stolyarov, R. Lapovok, Effect of back pressure on structure and properties of AA5083 alloy processed by ECAP, *J. Alloys Compd.* 378 (2004) 233-236.
- [111] D.N. Lee, An upper-bound solution of channel angular deformation, *Scripta Mater.* 43 (2000) 115-118.
- [112] A.R. Eivani, A.K. Taheri, A new method for estimating strain in equal channel angular extrusion, *Journal of Materials Processing Technology* 183 (2007) 148-153.
- [113] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Principle of equal-channel angular pressing for the processing of ultra-fine grained materials, *Scripta Materialia* 35 (1996) 143-146.
- [114] R.E. Goforth, K.T. Hartwig, L.R. Cornwell, Severe plastic deformation of materials by equal channel angular extrusion (ECAE), *Investigations and applications of severe plastic deformation*, Dordrecht, 2000, pp. 3-12.
- [115] J. Alkorta, J.G. Sevillano, A comparison of FEM and upper-bound type analysis of equal-channel angular pressing (ECAP), *J. Mater. Proc. Tech.* 141 (2003) 313-318.
- [116] T. Aida, K. Matsuki, Z. Horita, T.G. Langdon, Estimating the equivalent strain in equal-channel angular pressing, *Scripta Mater.* 44 (2001) 575-579.
- [117] C.J. Luis-Pérez, On the correct selection of the channel die in ECAP processes, *Scripta Materialia* 50 (2004) 387-393.
- [118] Y.W. Tham, M.W. Fu, H.H. Hng, M.S. Yong, K.B. Lim, Study of deformation homogeneity in the multi-pass equal channel angular extrusion process, *Journal of Materials Processing Technology* 192-193 (2007) 121-127.
- [119] S.M. Sivakumar, M. Ortiz, Microstructure evolution in the equal channel angular extrusion process, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 193 (2004) 5177-5194.
- [120] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, The process of grain refinement in equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 46 (1998) 3317-3331.
- [121] M. Furukawa, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, The shearing characteristics associated with equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A* 257 (1998) 328 - 332.
- [122] A.R. Eivani, A.K. Taheri, An upper bound solution of ECAE process with outer curved corner, *Journal of Materials Processing Technology* 182 (2007) 555-563.

- [123] Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, An investigation of microstructural evolution during equal-channel angular pressing, *Acta Mater.* 45 (1997) 4733-4741.
- [124] P.B. Berbon, M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Influence of Pressing Speed on Microstructural Development in Equal-Channel Angular Pressing, *Metallurgical and Materials Transactions* 30A (1999) 1989-1997
- [125] A. Yamashita, D. Yamaguchi, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of Pressing Temperature on Microstructural Development in Equal-Channel Angular Pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 287 (2000) 100-106.
- [126] D. Yamaguchi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, Significance of Adiabatic Heating in Equal-Channel Angular Pressing, *Scripta Materialia* 41 (1999) 791-796.
- [127] H.S. Kim, Prediction of temperature rise in equal channel angular pressing, *Mater. Trans.* 42 (2001) 536-538.
- [128] R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, Y.T. Zhu, Paradox of Strength and Ductility in Metals Processed By Severe Plastic Deformation, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 5-8.
- [129] N. Lugo, N. Llorca, J.M. Cabrera, Z. Horita, Microstructures and mechanical properties of pure copper deformed severely by equal-channel angular pressing and high pressure torsion, *Materials Science and Engineering A* 477 (2008) 366-371.
- [130] W. Skrotzki, N. Scheerbaum, C.-G. Oertel, R. Arruffat-Massion, S. Suwas, L.S. Tóth, Microstructure and texture gradient in copper deformed by equal channel angular pressing, *Acta Materialia* 55 (2007) 2013-2024.
- [131] A.L. Etter, T. Baudin, C. Rey, R. Penelle, Microstructural and textural characterization of copper processed by ECAE, *Materials Characterization* 56 (2006) 19-25.
- [132] Y. Estrin, N.V. Isaev, S.V. Lubenets, S.V. Malykhin, A.T. Pugachov, V.V. Pustovalov, E.N. Reshetnyak, V.S. Fomenko, L.S. Fomenko, S.E. Shumilin, M. Janecek, R.J. Hellmig, Effect of microstructure on plastic deformation of Cu at low homologous temperatures, *Acta Materialia* 54 (2006) 5581-5590.
- [133] Y. Li, Y.H. Zhao, W. Liu, C. Xu, Z. Horita, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, J. Lavernia, Influence of grain size on the density of deformation twins in Cu–30%Zn alloy, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 3942-3948.
- [134] W.H. Huang, L. Chang, P.W. Kao, C.P. Chang, Effect of die angle on the deformation texture of copper processed by equal channel angular extrusion, *Materials Science and Engineering A* 307 (2001) 113-118.
- [135] L.S. Tóth, R. Arruffat-Massion, L. Germain, S.C. Baik, S. Suwas, Analysis of texture evolution in equal channel angular extrusion of copper using a new flow field, *Acta Mater.* 52 (2004) 1885-1898.
- [136] I.J. Beyerlein, S. Li, C.T. Necker, D.J. Alexander, C.N. Tomé, Non-uniform microstructure and texture evolution during equal channel angular extrusion, *Philos. Mag.* 85 (2005) 1359-1394.
- [137] S. Suwas, R.A. Massion, L.S. Tóth, J.-J. Fundenburger, A. Eberhardt, W. Skrotzki, Evolution of texture in copper during equal channel angular extrusion - the role of material variables, *Metall. Mater. Trans. A* 37 (2006) 739-753.
- [138] S. Li, I.J. Beyerlein, C.T. Necker, On the development of microstructure and texture heterogeneity in ECAE via route C, *Acta Mater.* 54 (2006) 1397-1408.
- [139] Q. Xue, I.J. Beyerlein, D.J. Alexander, G.T.G. III, Mechanisms for initial grain refinement in OFHC copper during equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 55 (2007) 655-668.
- [140] Y.H. Zhao, Y.Z. Guo, Q. Wei, T.D. Topping, A.M. Dangelewicz, Y.T. Zhu, T.G. Langdon, E.J. Lavernia, Influence of specimen dimensions and strain measurement

methods on tensile stress–strain curves, *Materials Science and Engineering A* 525 (2009) 68-77.

[141] M. Besterçi, T. Kvačkaj, L. Kováč, K. Sülleiová, P. Kulu, Mechanical properties and fracture of nanocopper by severe plastic deformations, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 12 (2006) 340-348.

[142] M. Besterçi, T. Kvačkaj, L. Kováč, K. Sülleiová, Nanostructures and mechanical properties developed in copper by severe plastic deformations, *Kovove Materialy* 44 (2006) 101-106.

[143] M. Goto, S.Z. Han, S.S. Kim, Y. Ando, N. Kawagoishi, Growth mechanism of a small surface crack of ultrafine-grained copper in a high-cycle fatigue regime, *Scripta Materialia* 60 (2009) 729-732.

[144] A. Vinogradov, S. Hashimoto, V. Patlan, K. Kitagawa, Atomic force microscopic study on surface morphology of ultra-fine grained materials after tensile testing, *Materials Science and Engineering A* 319-321 (2001) 862-866.

[145] L.J. Park, H.W. Kim, C.S. Lee, K.-T. Park, Factors Influencing Tensile Ductility of OFHC Cu Having Different Ultrafine Grained Structures, *Materials Transactions* 51 (2010) 2049-2055.

[146] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M.D. Hosson, E. Ma, Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals, *Acta Materialia* 55 (2007) 4041-4065.

[147] A. Mishra, B.K. Kad, F. Gregori, M.A. Meyers, Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis, *Acta Materialia* 55 (2007) 13-28.

[148] N. Lugo, N. Llorca, J.J. Suñol, J.M. Cabrera, Thermal stability of ultrafine grains size of pure copper obtained by equal-channel angular pressing, *J Mater Sci* 45 (2010) 2264-2273.

[149] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig, Thermal stability of ECAP processed pure copper, *Materials Science and Engineering A* 460-461 (2007) 204-213.

[150] S.D. Wu, Z.G. Wang, C.B. Jiang, G.Y. Li, I.V. Alexandrov, R.Z. Valiev, The formation of PSB-like shear bands in cyclically deformed ultrafine grained copper processed by ECAP, *Scripta Mater.* 48 (2003) 1605-1609.

[151] P. Lukas, L. Kunz, M. Svoboda, Fatigue mechanism in ultrafine-grained copper, *Kovove Materialy* 47 (2009) 1-9.

[152] C. Xu, Q. Wang, M. Zheng, J. Li, M. Huang, Q. Jia, J. Zhu, L. Kunz, M. Buksa, Fatigue behavior and damage characteristic of ultra-fine grain low-purity copper processed by equal-channel angular pressing (ECAP), *Materials Science and Engineering A* 475 (2008) 249-256.

[153] A. Vinogradov, Fatigue limit and crack growth in ultra-fine grain metals produced by severe plastic deformation, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1797-1808.

[154] P. Cavaliere, Fatigue properties and crack behavior of ultra-fine and nanocrystalline pure metals, *Int J Fatigue* 31 (2009) 1476–1489.

[155] S.Z. Han, M. Goto, C. Lim, S.-H. Kim, S. Kim, Fatigue damage generation in ECAPed oxygen free copper, *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 159-161.

[156] A. Vinogradov, Y. Kaneko, K. Kitagawa, S. Hashimoto, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev, Cyclic response of ultrafine-grained copper at constant plastic strain amplitude, *Scripta Mater.* 36 (1997) 1345-1351.

[157] S. Hashimoto, Y. Kaneko, K. Kitagawa, A. Vinogradov, R.Z. Valiev, On the cyclic behaviour of ultra-fine grained copper produced by equi-channel angular pressing, *Mater. Sci. Forum* 312-314 (1999) 593-598.

- [158] W.Q. Cao, C.F. Gu, E.V. Pereloma, C.H.J. Davies, Stored energy, vacancies and thermal stability of ultra-fine grained copper, *Materials Science and Engineering A* 492 (2008) 74-79.
- [159] D. Setman, M.B. Kerber, E. Schafler, M.J. Zehetbauer, Activation Enthalpies of Deformation- Induced Lattice Defects in Severe Plastic Deformation Nanometals Measured by Differential Scanning Calorimetry, *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (2010) 810-815.
- [160] Y. Zhao, X. Liao, S. Cheng, E. Ma, Y. Zhu, Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2280-2283.
- [161] D. Setman, Lattice defects in HPT processed FCC nanometals studied by differential scanning calorimetry, Vienna, 2010.
- [162] E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zehetbauer, Lattice defect investigation of ECAP-Cu by means of X-ray line profile analysis, calorimetry and electrical resistometry, *Mater. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 169-173.
- [163] J. Gubicza, S.V. Dobatkin, E. Khosravi, Reduction of vacancy concentration during storage of severely deformed Cu, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 6102–6104.
- [164] Y. Zhang, J.T. Wang, C. Cheng, J. Liu, Stored energy and recrystallization temperature in high purity copper after equal channel angular pressing, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7326-7330.
- [165] Y.G. Ko, S.Namgung, B.U. Lee, D.H. Shin, Mechanical and electrical responses of nanostructured Cu–3 wt%Ag alloy fabricated by ECAP and cold rolling, *Journal of Alloys and Compounds* 504 (2010) S448–S451.
- [166] C.Z. Xu, Q.J. Wang, M.S. Zheng, J.W. Zhu, J.D. Li, M.Q. Huang, Q.M. Jia, Z.Z. Du, Microstructure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr alloy prepared by equal-channel angular pressing, *Mater. Sci. Eng. A* 459 (2007) 303-308.
- [167] A. Vinogradov, V. Patlan, Y. Suzuki, K. Kitagawa, V.I. Kopylov, Structure and properties of ultra-fine grain Cu–Cr–Zr alloy produced by equal-channel angular pressing, *Acta Mater.* 50 (2002) 1639–1651.
- [168] P.V.C. Hough, US Patent 3069654, USA, 1962.
- [169] C.X. Huang, K. Wang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, G.Y. Li, S.X. Li, Deformation twinning in polycrystalline copper at room temperature and low strain rate, *Acta Materialia* 54 (2006) 655-665.
- [170] N.A. Akhmadeev, N.P. Kobelev, R.R. Mulyukov, Y.M. Soifer, R.Z. Valiev, The effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure, *Acta Metall. Mater.* 41 (1993) 1041-1046.
- [171] W.H. Huang, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, The effect of strain path and temperature on the microstructure developed in copper processed by ECAE, *Mater. Sci. Eng. A* 366 (2004) 221-228.
- [172] Y.M. Wang, M.W. Chen, F.H. Zhou, E. Ma, High tensile ductility in a nanostructured metal, *Nature* 419 (2002) 912-915.
- [173] J.M. Cabrera, A.A. Omar, J.M. Prado, Abnormal grain growth in a medium carbon microalloyed steel, *Journal of materials science* 31 (1996) 1303-1309.
- [174] D.N. Lee, H.J. Lee, Effect of stresses on the evolution of annealing textures in Cu and Al interconnects, *Journal of electronic materials* 32 (2003) 1012-1022.
- [175] L.L. Gao, X.H. Cheng, Microstructure and dry sliding wear behavior of Cu–10%Al–4%Fe alloy produced by equal channel angular extrusion, *Wear* 265 (2008) 986-991.

- [176] Y.S. Li, Y. Zhang, N.R. Tao, K. Lu, Effect of the Zener–Hollomon parameter on the microstructures and mechanical properties of Cu subjected to plastic deformation, *Acta Materialia* 57 (2009) 761-772.
- [177] S. Komura, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langodan, Influence of stacking fault energy on microstructural development in equal-channel angular pressing, *Journal of Materials Research* 14 (1999) 4044-4050.
- [178] O. Engler, V. Randle, *Introduction to texture analysis : macrotexture, microtexture, and orientation mapping*, CRC Press, 2010.
- [179] V.M. Segal, V.I. Reznikov, A.E. Drobyshevski, V.I. Kopylov, Plastic working of metals by simple shear, *Russ. Metall.* 1 (1981) 99-105.
- [180] S. Li, I.J. Beyerlein, M.A.M. Bourke, Texture formation during equal channel angular extrusion of FCC and BCC materials: comparison with simple shear, *Mat. Sci. Eng. A* 394 (2005) 66-77
- [181] S. Li, I.J. Beyerlein, D.J. Alexander, Characterization of deformation textures in pure copper processed by equal channel angular extrusion via route A, *Materials Science and Engineering A* 431 (2006) 339-345.
- [182] L.S. Tóth, Texture evolution in severe plastic deformation by equal channel angular extrusion, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 308-316.
- [183] S. Li, I.J. Beyerlein, D.J. Alexander, S.C. Vogel, Texture evolution during equal channel angular extrusion: Effect of initial texture from experiment and simulation, *Scripta Mater.* 52 (2005) 1099-1104.
- [184] P. Gerber, J. Tarasiuk, T. Chauveau, B. Bacroix, A quantitative analysis of the evolution of texture and stored energy during annealing of cold rolled copper, *Acta Mater.* 51 (2003) 6359-6371.
- [185] M. Grané, Unpublished paper. Private communication, 2012.
- [186] F. Dalla-Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma, Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes, *Acta Mater.* 52 (2004) 4819-4832.
- [187] R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Y.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Baudelet, Deformation behavior of ultra-fine grained copper, *Acta Metall. Mater.* 42 (1994) 2467-2475.
- [188] A. Habibi, M. Ketabchi, M. Eskandarzadeh, Nano-grained pure copper with high-strength and high-conductivity produced by equal channel angular rolling process, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 1085-1090.
- [189] X. Ma, R. Lapovok, C. Gu, A. Molotnikov, Y. Estrin, E.V. Pereloma, C.H.J. Davies, P.D. Hodgson, Deep drawing behaviour of ultrafine grained copper: modelling and experiment, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 3807-3812.
- [190] O.F. Higuera-Cobos, J.M. Cabrera, Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion, *Materials Science and Engineering A* 571 (2013) 103-114.
- [191] J. Yanagimoto, J. Tokutomi, K. Hanazaki, N. Tsuji, Continuous bending-drawing process to manufacture the ultrafine copper wire with excellent electrical and mechanical properties, *CIRP Ann. –Manuf. Technol.* 60 (2011) 279–282.
- [192] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, P. Wang, Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Nickel, *Acta Mater.* 51 (2003) 387-405.
- [193] M.A. Meyers, S. Traiviratana, V.A. Lubarda, D.J. Benson, E.M. Bringa, The role of dislocations in the growth of nanosized voids in ductile failure of metals, *JOM* 61 (2009) 35-41.

- [194] E.W. Qin, L. Lu, N.R. Tao, J. Tan, K. Lu, Enhanced fracture toughness and strength in bulk nanocrystalline Cu with nanoscale twin bundles, *Acta Materialia* 57 (2009) 6215-6225.
- [195] F. Salimyanfard, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafizadeh, M. Jafari, EBSD analysis of nano-structured copper processed by ECAP, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 5348-5355.
- [196] L. Kunz, P. Lukas, M. Svoboda, Fatigue strength, microstructural stability and strain localization in ultrafine-grained copper, *Mater. Sci. Eng. A* 424 (2006) 97-104.
- [197] J. Warren, D.Y. Wei, A microscopic stored energy approach to generalize fatigue life stress ratios, *International Journal of Fatigue* 32 (2010) 1853-1861.
- [198] H. Mughrabi, H.W. Höppel, M. Kautz, Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation, *Scripta Materialia* 51 (2004) 807-812.
- [199] S.R. Agnew, A.Y. Vinogradov, S. Hashimoto, J.R. Weertman, Overview of fatigue performance of Cu processed by severe plastic deformation, *Journal of Electronic Materials* 28 (1999) 1038-1044.
- [200] S.Z. Han, M. Goto, C. Lim, C.J. Kim, S. Kim, Fatigue behavior of nano-grained copper prepared by ECAP, *Journal of Alloys and Compounds* 434-435 (2007) 304-306.
- [201] M. Goto, S.Z. Han, T. Yakushiji, C.Y. Lim, S.S. Kim, Formation process of shear bands and protrusions in ultrafine grained copper under cyclic stresses, *Scripta Mater.* 54 (2006) 2101-2106.
- [202] M. Goto, S.Z. Han, T. Yakushiji, S.S. Kim, C.Y. Lim, Fatigue strength and formation behavior of surface damage in ultrafine grained copper with different non-equilibrium microstructures, *International Journal of Fatigue* 30 (2008) 1333-1344.
- [203] F. Djevanroodi, M. Ebrahimi, B. Rajabifar, S. Akramizadeh, Fatigue design factors for ECAPed materials, *Materials Science and Engineering A* 528 (2010) 745-750.
- [204] G. Khatibi, J. Horkey, B. Weiss, M.J. Zehetbauer, High cycle fatigue behaviour of copper deformed by high pressure torsion, *International Journal of Fatigue* 32 (2010) 269-278.
- [205] L. Collini, Fatigue crack growth resistance of ECAPed ultrafine-grained copper, *Engineering Fracture Mechanics* 77 (2010) 1001-1011.
- [206] P. Li, S.X. Li, Z.G. Wang, Z.F. Zhang, Fundamental factors on formation mechanism of dislocation arrangements in cyclically deformed fcc single crystals, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 328-377.
- [207] C.F. Gu, C.H.J. Davies, Thermal stability of ultrafine-grained copper during high speed micro-extrusion, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 1791-1799.
- [208] A. Gholinia, P.B. Prangnell, M.V. Markushev, The effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminum alloys processed by ECAE, *Acta Materialia* 48 (2000) 1115 - 1130.
- [209] Y. Amouyal, S.V. Divinski, L. Klinger, E. Rabkin, Grain boundary diffusion and recrystallization in ultrafine grain copper produced by equal channel angular pressing, *Acta Mater.* 56 (2008) 5640-5652.
- [210] W. Blum, Y.J. Li, K. Durst, Stability of ultrafine-grained Cu to subgrain coarsening and recrystallization in annealing and deformation at elevated temperatures, *Acta Mater.* 57 (2009) 5207-5217.
- [211] R. Viswanathan, C.L. Bauer, Kinetics of grain boundary migration in copper bicrystals with [001] rotation axes, *Acta Metall.* 21 (1973) 1099-1109.
- [212] H. Jiang, Y.T. Zhu, D.P. Butt, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, Microstructural Evolution, Microhardness and Thermal Stability of HPT - Processed Cu, *Mater. Sci. Eng. A* 290 (2000) 128 - 138.

- [213] C.S. Çetinarslan, Effect of cold plastic deformation on electrical conductivity of various materials, *Mater. Des.* 30 (2009) 671-673.
- [214] S.A. Hosseini, H. Daneshmanesh, High-strength, high-conductivity ultra-fine grains commercial pure copper produced by ARB process, *Mater. Des.* 30 (2009) 2911-2918.
- [215] K. Hanazaki, N. Shigeiri, N. Tsuji, Change in Microstructures and Mechanical Properties during Deep Wire Drawing of Copper, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 5699-5707.
- [216] X.H. Chen, L. Lu, K. Lu, Electrical resistivity of ultrafine-grained copper with nanoscale growth twins, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 083708.
- [217] L. Zhang, L. Meng, Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of Cu–12 wt.% Ag wires annealed at different temperature, *Materials Letters* 58 (2004) 3888- 3892.
- [218] L.H. Qian, Q.H. Lu, W.J. Kong, K. Lu, Electrical resistivity of fully-relaxed grain boundaries in nanocrystalline Cu, *Scripta Materialia* 50 (2004) 1407-1411.
- [219] A. Manzano, E. Nava, J. Gonzalez, *Metall. Mater. Trans. A* 24 (1993) 1355-1358.
- [220] J.-W. Lim, M. Isshiki, Electrical resistivity of Cu films deposited by ion beam deposition: effects of grain size, impurities, and morphological defect *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 094909.

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

PUBLICACIONES

- **O.F. Higuera**, J.A. Muñoz and J.M. Cabrera. Mechanical Properties of Different Coppers Processed by Equal Channel Angular Pressing. En: Materials science forum Vols. 667-669 (2011), pp. 713-718. ISSN: 0255-5476
- **Oscar Fabián Higuera**, Pablo Rodríguez Calvillo and José María Cabrera. Thermal Stability and Microstructural Behavior of ECAP Processed Copper. Revista: AIP Conference Proceedings vol. 1353, pp. 553-558. En: ISSN: 0094-243X (print) o ISBN: 978-0-7354-0911-8.
- **O.F. Higuera-Cobos** and J.M. Cabrera. Mechanical and Microstructural Evolution of Commercially Pure Copper Processed by Equal Channel Angular Extrusion. En: Material science and engineering A 571 (2013) pp.103-114. ISSN: 0921-5093
- **O.F. Higuera** and J.M. Cabrera. Texture analysis in ultrafine grained coppers processed by equal channel angular pressing. En: Materials research, ibero-american journal of materials. ISSN: 1516-1439. Aceptado para publicación.
- **Oscar F. Higuera** and José M. Cabrera. Microstructure influencing physical and mechanical properties of electrolytic tough pitch copper produced equal channel angular pressing. En: Mechanics of Materials. ISSN: 0167-6636. Aceptado para publicación.

CONGRESOS

- **O.F. Higuera**, J.A. Muñoz and J.M. Cabrera. Mechanical Properties of Different Coppers Processed by Equal Channel Angular Pressing. En: The 5th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD5). Nanjing, China, Marzo 2011.
- **Oscar Fabián Higuera**, Pablo Rodríguez Calvillo and José María Cabrera. Thermal Stability and Microstructural Behavior of ECAP Processed Copper. En: The 14th International ESAFORM Conference on Material Forming (ESAFORM 2011). Belfast, Irlanda del norte, Abril 2011.
- **Oscar F. Higuera**, Jairo A. Muñoz, Pablo Rodríguez Calvillo and José M. Cabrera. Mechanical and microstructural evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion. En: XX International Materials Research Congress. Cancún, Mexico, Agosto 2011.

- **Oscar F. Higuera** and José M. Cabrera. Microstructure, mechanical properties and thermal evolution during equal channel angular pressing of FRHC copper. En: E-MRS 2011 Fall Meeting. Varsovia, Polonia, September 2011.
- **Oscar-Fabián Higuera**, Jairo-Alberto Muñoz, Pablo Rodríguez-Calvillo and José-María Cabrera. Effect of equal channel angular pressing on the thermal stability, microstructure and mechanical properties of ETP copper. En: MS&T 2011 meeting. Columbus, Ohio, USA, October 2011.
- **Oscar Fabián Higuera Cobos**. y José María Cabrera Marrero. Cobre puro de grano ultra fino con alta resistencia y conductividad eléctrica producido por ECAP. En: Congreso internacional de materiales. Bogotá, Colombia, Noviembre 2011. ISBN: 978-958-44-9624-9.
- **O.F. Higuera**, J.A Muñoz, J.M. Cabrera. Textura y comportamiento microestructural de cobre de grano ultrafino procesado por ECAP. En: XII Congreso Nacional de Materiales y XII Congreso Iberoamericano de Materiales. Alicante, España, Mayo 2012. ISBN: 978-84-695-3316-1.
- **O.F. Higuera** and J.M. Cabrera. Effect of the Chemical Composition on the Mechanical and Microstructural Evolution, Thermal Stability and Electrical Conductivity of Copper Processed by Equal Channel Angular Extrusion. En: The 5th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials (NANOMAT 2012). São Carlos, Brasil, Septiembre 2012.
- **O.F. Higuera** and J.M. Cabrera. Propiedades mecánicas y físicas de cobre ETP nanoestructurado obtenido por extrusión en canal angular de sección constante. En: 12° Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2012. Valparaíso, Chile, Octubre 2012. ISBN: 978-956-345-706-3.

Mechanical Properties of Different Coppers Processed by Equal Channel Angular Pressing

Oscar Fabián Higuera^{1, 2, a}, Jairo Alberto Muñoz^{1, b},
José María Cabrera^{1, 3, c}

¹ Department of Materials Science and Metallurgical Engineering ETSEIB, Universidad Politecnica de Catalunya, Av Diagonal 647, 08023 Barcelona, Spain.

² Faculty of Mechanical Engineering, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia

³ Fundación CTM, Av. Bases de Manresa 1, 08242, Manresa, Spain.

^aoscar.fabian.higuera@upc.edu, ^bjairo.alberto.munoz@upc.edu, ^cjose.maria.cabrera@upc.edu

Keywords : ECAP, Copper, Electrical conductivity, Severe Plastic Deformation (SPD)

Abstract. Mechanical properties of two Cu alloys (electrolytic and fire refined) severely deformed by equal channel angular pressing (ECAP) process were investigated. They were treated with an annealing heat treatment to 600°C during 30 minutes and then they were extruded in a $\Phi=90^\circ$ ECAP die at room temperature following route Bc. Heavy deformation was introduced in the samples after a considerable number of ECAP passes from 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, to 16. The principal changes were introduced in the first pass by ECAP but a gradual increment in the mechanical properties was observed for the consecutive ECAP passes. Also, the electrical conductivity decreased with increasing numbers of ECAP passes.

Introduction

Improving mechanical properties of alloys, achieving an optimal combination of strength and ductility, has always been one of the central topics in materials science. However some materials must accomplish one additional condition as for instance a high electrical conductivity. This material could be copper. One way to improve mechanical properties of metals is by means of severe plastic deformation (SPD) process. The major advantage of SPD techniques is their ability to produce bulk UFG materials free of porosity. This is important for the study of the physical and mechanical properties of ultra fine grained (UFG) materials and for their commercial applications [1]. One the most important SPD process is ECAP. This process is able to introduce intense strains by simple shear through an L shaped die without any reduction of the cross sectional area of the bulk sample[2-3]. The aim of this work is to analyze the mechanical and electrical behavior of two nanostructured copper alloys (Electrolytic and fired refined) processed by ECAP.

Experimental procedure

Two Cu alloys (electrolytic and fire refined) were severely deformed at room temperature by ECAP to a maximum equivalent strain of sixteen (N=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 16 passes) following route Bc (the sample is rotated about the longitudinal axis by 90° in the same sense after each pass). ECAP was carried out using a solid die fabricated from insert tool steel with two channels intersecting at an inner angle of $\Phi = 90^\circ$ and an outer angle of $\psi = 30^\circ$, resulting in a strain of ~ 1 per pass. MoS₂ was used as a lubricant, and the pressing speed was 2 cm/s. Bars of the as-received material were machined to obtain cylindrical samples with 10 mm in diameter and 60 mm in length. Prior to ECAP processing, the specimens were annealed for 0.5 hours at 600°C in protective inert atmosphere, giving a hardness of 77 HV_{0.05} and 89 HV_{0.05} and initial grain size of $\sim 12 \mu\text{m}$ and $\sim 10 \mu\text{m}$ for electrolytic and fire refined copper respectively. Tensile properties at room temperatures were evaluated in every specimen for longitudinal and transversal directions. The tensile specimens with standard gauge dimensions of $4 \times 1 \times 1$ mm and conductivity specimens with dimensions $30 \times 4.5 \times 0.5$ mm were machined by the spark cutting technique as shown in Fig. 1. Before tensile

test, all specimens were ground and polished carefully. The test was performed using a Microtest DEBEN machine an initial strain rate of 3.3×10^{-3} mm/s.

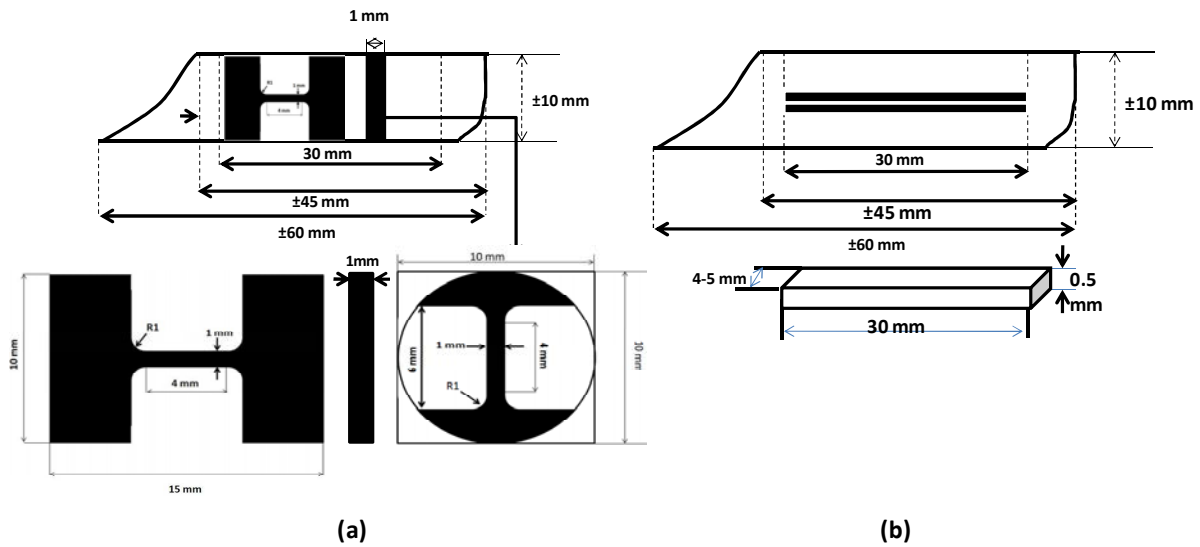


Fig. 1: (a) Longitudinal and transversal tensile samples, (b) conductivity specimens

Electrical conductivity was measured at room temperature (28°C) using standard four points probe techniques as shown in Fig 2. Electrical current (I) was imposed by the two outer probes on the samples after which the potential difference caused between two points of a specific span was measured by the apparatus. Based on these measurements, the device reports the electrical resistance of materials with maximum accuracy of 1.2%.

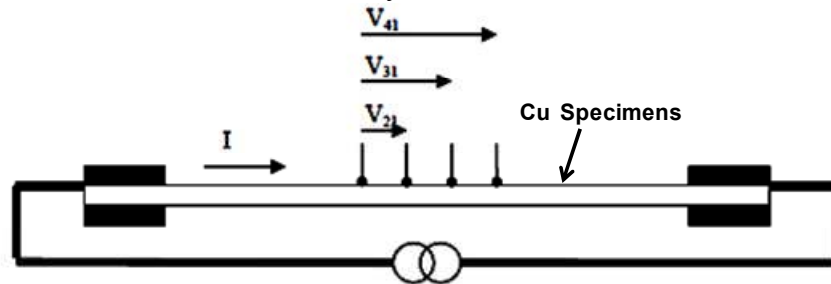


Fig. 2: Schematic illustration of the principle of electrical conductivity measurements by four-point-probe technique.

The SI derived unit for conductivity is Siemens per meter, but the conductivity values are often reported as %IACS (International Annealed Copper Standard). Conductivity values in Siemens/meter can be converted to %IACS by multiplying the conductivity value by 1.7241×10^{-6} [4]. It is important to note that conductivity was measured at 28°C. For that reason experimental results were converted to standard value (%IACS) measured at 20°C. This can be done using the following equation [5]:

$$s_1 = s_2 / [1 + a * (T_1 - T_2)] \quad (1)$$

where: s_1 = conductivity value adjusted to T_1 ; s_2 = conductivity value known or measured at temperature T_2 ; a = temperature coefficient (0.004/°C for copper); T_1 = temperature at which conductivity value needs to be known; T_2 = temperature at which known or measured value was obtained.

Results and discussion

Mechanical properties. The true stress-true strain curves of Cu alloys (electrolytic and fire refined) severely deformed by ECAP at room temperatures are shown in Figs 3 and 4. In the current investigation the yield stress was determined as the stress of the proportionality limit at the beginning of yielding. The longitudinal specimens of the annealed electrolytic Cu exhibit a yield strength of 86.68 MPa with a total elongation of $\sim 58\%$, while transversal specimens present a yield strength of 134.24 MPa with a total elongation of $\sim 47\%$. In the case longitudinal specimens of the annealed fire refined Cu exhibit a yield strength of 89.33 MPa with a total elongation of $\sim 65\%$, while transversal specimens present a yield strength of 135.4 MPa with a total elongation of $\sim 52\%$. In both cases after only one ECAP pass, which corresponds approximately to a strain of 1, a strong increase in strength with a significant decrease in ductility was observed.

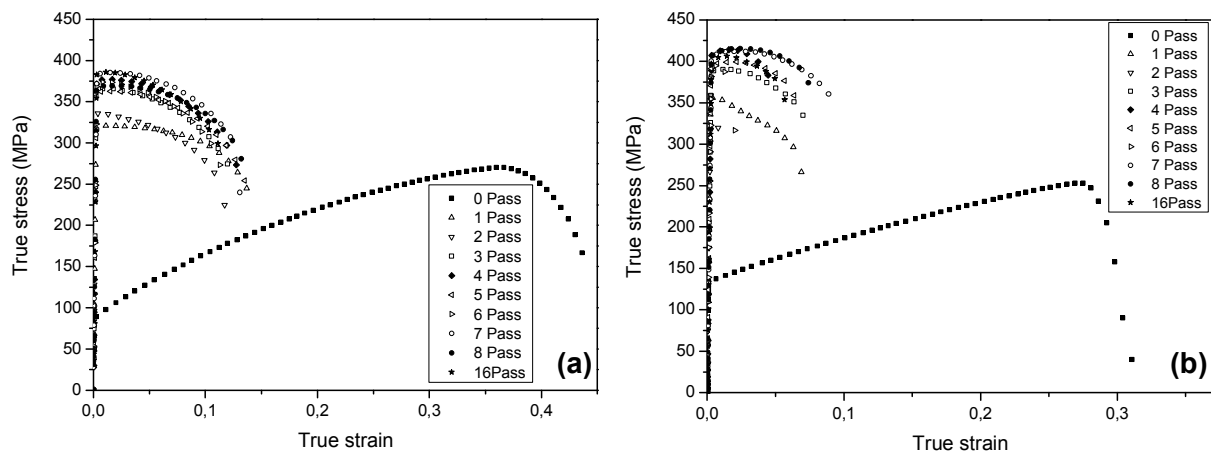


Fig. 3: True stress-strain curves for electrolytic Cu. (a) Longitudinal and (b) Transversal sections.

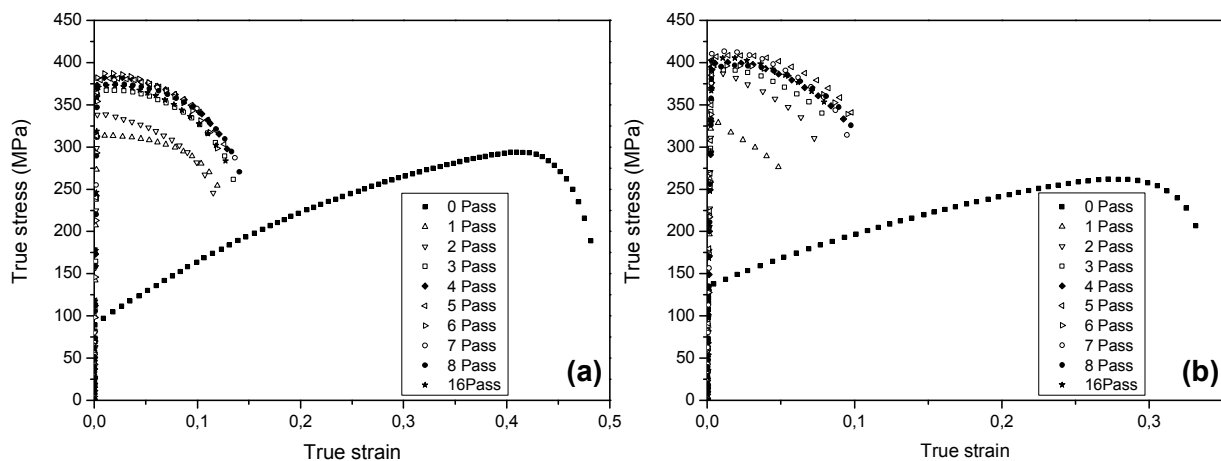


Fig. 4: True stress-strain curves for fire refined Cu. (a) Longitudinal and (b) Transversal sections.

One can notice that the largest strength for electrolytic copper in longitudinal section was obtained for the samples deformed after 7 and 16 passes (~ 385 MPa). However in term of ductility, both samples show similar uniform elongation values ($\sim 9.8\%$). In transversal section the largest UTS was obtained for the samples deformed after 4 and 8 passes (~ 415 MPa). Again, but in term of ductility, both samples show similar uniform elongation ($\sim 15\%$). In the case of fire refined copper in longitudinal section the largest strength was obtained after 6 passes (~ 387 MPa) with uniform elongation ($\sim 23\%$). In the transversal section the largest UTS was obtained in the sample after 7 passes (~ 413 MPa) with uniform elongation ($\sim 15\%$). Dalla Torre et al.[6] found similar values for copper about uniform elongation. They reported a low total elongation that remained approximately constant between 8% and 10% over all passes (16 passes). However, the uniform elongation increases from 0.75% up to 2,5% with the number of passes. They explained that increase in

uniform elongation with the number of passes can be by a lower decrease in the work hardening rate when the stress increases.

Table 1. Results of mechanical properties of tensile tests in the current electrolytic copper

Passes	LONGITUDINAL SECTION					TRANSVERSAL SECTION				
	YS (0,2%) [MPa]	UTS [MPa]	Uniform Elongation [%]	Total Elongation [%]	R.A [%]	YS (0,2%) [MPa]	UTS [MPa]	Uniform Elongation [%]	Total Elongation [%]	R.A [%]
0	86.68	270.16	46.39	58.12	82.28	134.24	253.25	43.31	47.11	47.89
1	316.65	320.81	8	22.16	66.35	352.42	357.08	12.21	18.82	47.08
2	334.59	335.89	7.7	19.61	64.39	363.89	370.59	10.93	11.79	14.09
3	364.61	365.89	8.43	21.02	64.04	386.57	390.67	14.29	20.42	28.74
4	375.11	377.12	9.44	21.93	60.1	407.01	414.43	14.79	18.04	14.15
5	361.17	362.81	6.67	19.79	63.94	393.37	399.31	14	18.78	21.16
6	371.61	374.08	7.65	18.96	58.29	390.22	395.76	13.55	14.79	12.51
7	381.38	385.33	9.82	21.6	57.88	404.36	411.88	15.62	24.18	38.14
8	365.84	369.42	9.8	22.13	56.32	405.71	415.53	15.24	20.92	22.11
16	382.64	385.79	9.9	20.98	52.21	398.65	406.23	14.71	19.61	27.2

Table 2. Results of mechanical properties of tensile tests in the current fire refined copper

Passes	LONGITUDINAL SECTION					TRANSVERSAL SECTION				
	YS (0,2%) [MPa]	UTS [MPa]	Uniform Elongation [%]	Total Elongation [%]	R.A [%]	YS (0,2%) [MPa]	UTS [MPa]	Uniform Elongation [%]	Total Elongation [%]	R.A [%]
0	89.33	294.1	53.38	65.16	77.8	135.4	262.6	44.72	52.7	69.2
1	312.31	313.9	7.34	20.06	66.1	332.3	334.2	10.02	15.29	49.2
2	336.95	339.3	7.04	18.98	62.1	384.1	387.7	14.13	21.33	29.7
3	363.62	367.4	8.91	22.13	59.6	388.2	391.2	15.19	22.49	40.6
4	378.25	383.2	10.83	23.22	60.3	398.4	400.6	15.22	24.61	45.8
5	375.27	381.5	11.71	23.75	57.7	405.5	409	15.47	24.43	42.4
6	383.54	387.4	11.26	23.17	55.4	394.2	396.4	17.09	25.19	37.7
7	376.61	379.7	11.58	25.31	62.9	410.4	413.7	15.67	24.56	51.5
8	369.06	374.9	12.49	25.34	58.3	392.4	396.7	15.62	24.18	50
16	369.12	373.1	11.63	23.67	57.6	402.5	406.1	16.58	23.98	39.9

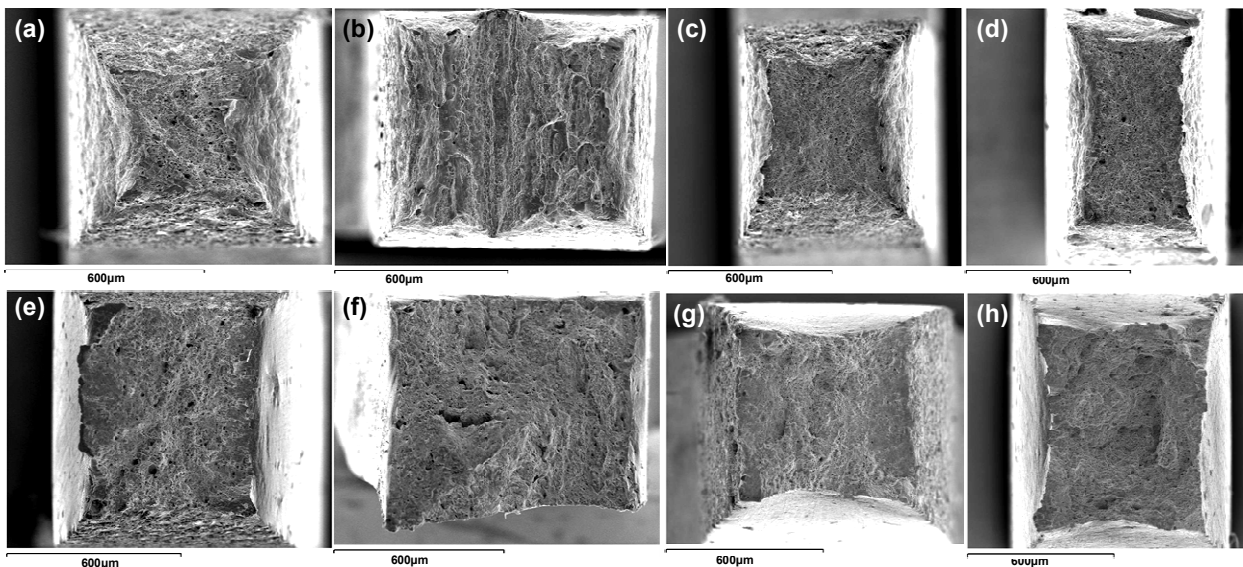


Fig. 5. Fracture area. Electrolytic Cu in Longitudinal section (a) 0 Passes, (e) 16 passes. Electrolytic Cu in transversal section (b) 0 Passes, (f) 8 passes. Fire refined Cu in Longitudinal section (c) 0 Passes, (g) 6 passes. Fire refined Cu in transversal section (d) 0 Passes, (h) 7 Passes.

The different behavior in the two materials regarding the transversal and longitudinal sections is an indication of the formation of preferred textures[7]. According to the Bc ECAP routes every 4 passes the microstructure is restored. However, one can notice here that largest strengths

corresponds to passes in which the microstructure is not restored. Nevertheless, mechanical properties after 4, 8 and 16 passes remains quite similar. On the other hand in materials showing a relatively fast necking phenomena, a better evaluation of ductility is the measure of the percentage in reduction in area (%RA) of the fractured specimen. For this purpose the fracture surface was evaluated using a scanning electron microscope [8]. Results are listed in Tables 1 and 2 and illustrated in Figure 5.

It is important to note that the reduction of the area decreases with the number of passes similarly to the increase of strength [8]. Fig 5 shows that the fracture behavior is controlled by a ductile mechanism which is created by initiation, growth and cavities coalescence [9]. The dependence of the mechanical properties (YS (0.2%), UTS, RA%) on the pass number is shown in Figs 6 and 7. In both materials (electrolytic and fire refined copper), the values of yield strength (YS) and ultimate strength (UTS) gradually rise up with the increase in strain and consequently with the number of ECAP passes. A saturation after 2-4 passes is observed in transversal and longitudinal sections.

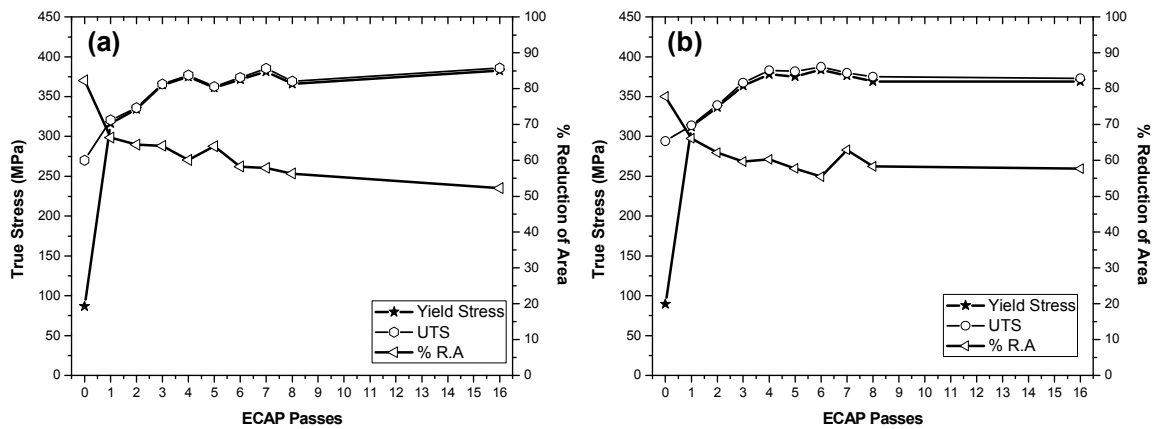


Fig. 6: Evolution of the mechanical properties of longitudinal section during ECAP. (a) Electrolytic copper (b) Fire refined copper.

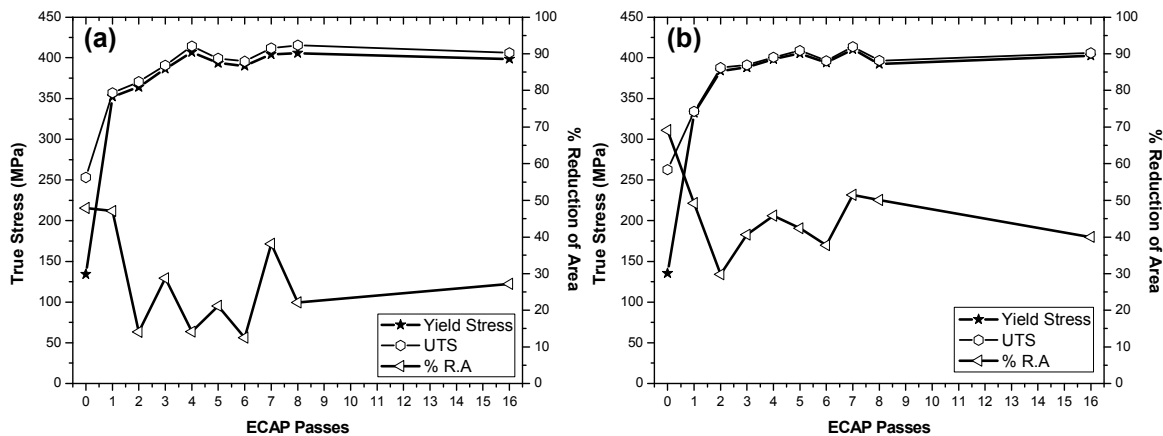


Fig. 7: Evolution of the mechanical properties of transversal section during ECAP. (a) Electrolytic copper (b) Fire refined copper.

Electrical Conductivity. The variation of the electrical conductivity of the Cu alloys (electrolytic and fire refined) with respect to pass number by ECAP is shown in Fig 8. The electrical conductivity of the samples decreased with increasing effective strain, as has been previously reported by several investigations [10]. During increased ECAP passes, fire refined copper conductivity decrease more drastically compared to electrolytic copper. Although a significant reduction on conductivity is notice, taking into account the large amount of strain imparted, the %IACS diminution is however low.

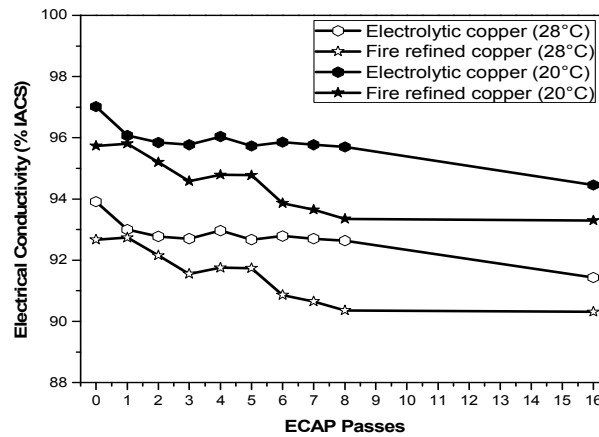


Fig. 8: Variation of the electrical conductivity with respect to ECAP passes

Conclusions

The Improvement in mechanical properties (UTS and YS) in both materials occurs gradually with number of ECAP passes. In the longitudinal section in both coppers, ductility decreased gradually with the number of ECAP passes, while in the transversal section a random behavior was noticed. Moreover, the conductivity of annealed electrolytic and fire refine copper are slightly lower than annealed copper standard (102.75 %IACS), approximately 5.59% and 6.8% respectively. But conductivity values do not changes significantly after 16 ECAP passes in both cases (~2.6%).

Acknowledgements

Authors thanks the financial support given by Spanish CICYT through project MAT2008-06793-C02-01.

References

- [1] H. Jiang et al. Microstructural evolution, microhardness and thermal stability of HPT-processed Cu. *Materials Science and Engineering A290* (2000) p. 128–138
- [2] R. Z. Valiev, T.G. Langdon: Principles of ECAP as a processing tool for grain refinement. *Progress in Materials Science* 51 (2006) p.881–981.
- [3] T. G. Langdon: The principles of grain refinement in ECAP. *Materials Science and Engineering A* 462 (2007), p. 3–11
- [4] S. A. Hosseini, H. D. Manesh: High-strength, high-conductivity ultra-fine grains commercial pure copper produced by ARB process. *Materials and Design* 30 (2009), p. 2911–2918
- [5] R.E. Hummel: *Electronic properties of materials*. 2nd edition, Springer- Verlag. USA (1993)
- [6] F. Dalla Torre, et al: Microstructures and properties of copper processed by ECAP for 1–16 passes. *Acta Materialia* 52 (2004), p.4819–4832
- [7] D. J. Alexander, et al.: Anisotropy in mechanical properties of high-purity copper processed by ECAE. *Materials Science and Engineering A* 410–411 (2005), p. 480–484
- [8] N. Lugo, et al: Microstructures and mechanical properties of pure copper deformed severely by ECAP and HPT. *Materials Science and Engineering A* 477 (2008), p. 366–371
- [9] M. Besterici, et al: Mechanical properties and fracture of nanocopper by SPD. *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.*, 2006, 12, 4, p.340–348
- [10] Y.G. Ko, et al: Mechanical and electrical responses of nanostructured Cu–3 wt%Ag alloy fabricated by ECAP and cold rolling. *Journal of Alloys and Compounds*. (2010)

Thermal Stability and Microstructural Behavior of ECAP Processed Copper

Oscar Fabián Higuera ^{a,b}, Pablo Rodríguez Calvillo ^c and José María Cabrera ^{a,c}

^a Department of Materials Science and Metallurgical Engineering ETSEIB, Universidad Politecnica de Catalunya, Av Diagonal 647, 08023 Barcelona, Spain.

^b Faculty of Mechanical Engineering, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda la Julita, Pereira, Colombia

^c Fundación CTM, Av. Bases de Manresa 1, 08242, Manresa, Spain.

Abstract. Samples of ETP copper were subjected to equal-channel angular pressing (ECAP) for up to 16 passes at room temperature. Differential Scanning Calorimeter (DSC) was used to estimate the stored energy and the recrystallization temperature after each ECAP pass. It was found that the stored energy increases upon ECAP processing until a peak is reached at the 4th pass, and then remains fluctuating around a value of ~0,85J/g during the next passes. The recrystallization temperature decreases until 7 ECAP passes, but slight increases in the fifth and the eighth passes were observed. Electron backscattering diffraction (EBSD) was used to evaluate microstructural behavior. Low angle misorientations were observed for the first pass, which indicate that a large quantity of subgrains is generated. For 8 and 16 passes a large increase of misorientation $\theta \geq 20^\circ$ was observed, which indicates formation of a more stable microstructure.

Keywords: Copper, ECAP, DSC, EBSD, CSL.

PACS: 81.40.-z

INTRODUCTION

Severe plastic deformation (SPD) of metallic materials results in ultrafine grained (UFG) microstructures with mean grain sizes smaller than 1 μm . Equal-channel angular pressing (ECAP) is a SPD process which has received considerable attention because it provides an easy way to produce an ultrafine grain size in a bulk material [1]. The strengthening effect in materials by this process, analogous to that in conventional polycrystalline materials, can be attributed to an effective blockage of dislocation activities by numerous grain boundaries (GBs). However, materials such as copper must accomplish the additional condition of high electrical conductivity. Most of the strengthening mechanisms are based on the introduction of various defects (GBs, dislocations, point defects, or reinforcing phases), which increases the scattering of conducting electrons and therefore it increases the metal electrical resistivity. Furthermore, the static recrystallization start temperatures of deformed materials are shifted to lower values in comparison with the undeformed one. This fact may be inappropriate for some material applications due to loss of mechanical properties. The aim of this work is to analyze the thermal stability and microstructural behavior of an UFG ETP copper processed by ECAP.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The material under study consists in an ETP copper with 99.99% of purity and less than 50 ppm of impurities. Cylindrical samples with 60 mm length and 10 mm diameter were machined from the as-received material. The samples were annealed for 0.5 hours at 600°C in protective inert atmosphere, giving as a result a material with an average grain size of 12 μm . ECAP deformation was carried out at room temperature up to 16 passes following route Bc (sample rotation along its longitudinal axis by 90° in the same sense after each pass) using a solid die fabricated from a tool steel insert with two channels intersecting at an inner angle of $\Phi = 90^\circ$ and an outer angle of $\psi = 37^\circ$, resulting in a strain of $\varepsilon \sim 1$ per pass. MoS₂ was used as a lubricant, and the pressing speed was 0.02 m/s.

The stored energy and recrystallization temperatures of the ultrafine grain microstructure were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a 2920 MDSC calorimeter. Several heating rates of 10, 20, 40 and 80°C/min in a N₂ atmosphere, in a temperature ranged from 100 to 400°C, were applied in the DSC experiments. The sample weight was ranging between 10 to 50 mg and to ensure reproducibility at least two samples were measured for each condition. Prior to each measurement the calorimeter was calibrated using standard aluminum samples. After this, a fully recrystallized copper sample was scanned at the same heating rates to provide a baseline reference for each DSC trial and to ensure that the heat evolution detected is only due to the restoration processes taking place in each ECAP sample. The measured heat evolution data of deformed samples was used to calculate their stored energy (E_D). Fitting the results to $E_D=0.5NGb^2$, it was possible to determine the total dislocation density (N), taking the values for G , shear modulus for Cu, and b , Burgers vector, of 48.3GPa and 2.56×10^{-10} m, respectively [2, 3, 4, 5]. The energy associated to DSC measurements was calculated for each ECAP pass and heating rates. The dependence of the peak temperature on the heating rate was used to calculate the apparent activation energy for recrystallization based on Eq.1 proposed by Ozawa [6]:

$$\ln(\beta) = -\frac{Q}{RT_p} + k_0 \quad (1)$$

where β is the heating rate in $K \text{ min}^{-1}$, T_p is the peak temperature in K , k_0 is a constant, Q is the apparent activation energy in $J \text{ mol}^{-1}$, and R is the universal gas constant ($8.314472 J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$).

Electrical resistivity was measured using standard four points probe techniques by imposing an electrical current (I) on the ECAP samples through two outer probes. The potential difference caused between two points of a specific span was measured and the apparatus reported the electrical resistivity of the ECAP materials. Resistivity values in $\Omega \cdot m$ were measured at 28°C; the experimental results were converted to 20°C using the following equation [7]:

$$\rho_1 = \rho_2 [1 + a(T_1 - T_2)] \quad (2)$$

where: ρ_1 is the resistivity value adjusted to T_1 ; ρ_2 is resistivity value measured at temperature T_2 ; a is a temperature coefficient ($0.004/^\circ\text{C}$ for copper); T_1 is the temperature at which resistivity value needs to be known and T_2 the temperature at which the measured value was obtained.

The microstructure of the samples was characterized by Electron Backscattered Diffraction (EBSD). Specimens were cut from the centre of the ECAP samples and mechanically polished from 2500 grit SiC paper until $0.04 \mu\text{m}$ colloidal silica suspension, following standard metallographic procedures. The EBSD measurements were performed using a JEOL JSM-7001F Field Emission SEM (at 20 kV accelerate voltage) using the Oxford Instruments HKL Channel 5 software package. Different step sizes of $0.4 \mu\text{m}$ (annealed copper), $0.1 \mu\text{m}$ (1 pass), $0.05 \mu\text{m}$ (4 passes) and $0.02 \mu\text{m}$ (8 and 16 passes) were used. Misorientations below 3° were not considered in the data post processing procedure.

RESULTS AND DISCUSSION

Microstructure

The microstructure of the unprocessed annealed Cu consists of equiaxed grains with an average size of $12 \mu\text{m}$, as shown in Figure 1a. Regarding the grain boundary misorientation distribution (Figure 1b), the correlated distribution (or adjacent neighbor pairs) shows the misorientation between adjacent pixels, which is related to actual boundaries in the microstructure and highlights significant boundaries, such as twins and subgrain boundaries, while the uncorrelated distribution (or random pairs) shows the misorientations between random pairs of pixels in the dataset and clearly presents a higher frequency of high angle boundaries, see Figure 1b. In this study, there are marked misorientation differences $\theta \leq 6^\circ$ and $\theta \geq 16^\circ$ at increasing ECAP passes (see Figure 2) which is indicative of a strong texture [8]. The abundance of low angle boundaries in the correlated distribution of the annealed sample might be attributed to incomplete recrystallization during annealing.

The microstructure of the material after 1, 4, 8 and 16 passes is presented in Figure 2. After the first ECAP pass the material presents elongated grains with a mean grain size of 1.19 μm (Figure 2a) and within quite well developed subgrain microstructure, whereas after 4, 8 and 16 passes (Figure 2b-d), a more like equiaxed microstructure is formed with mean grain size of 0.6, 0.35 and 0.36 μm , respectively.

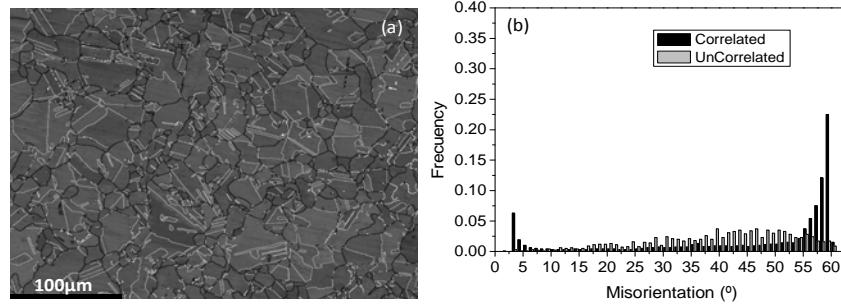


FIGURE 1. (a) Microstructure showing subgrain ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, white line), grain boundaries ($\geq 15^\circ$, black line) and twin boundaries ($60^\circ < 111$), grey line) and (b) misorientation distribution of unprocessed copper.

The microstructure observations were corroborated by the analysis of the misorientations angle distribution graphs, see also Figure 2, in where a large quantity of subgrains are generated in the first ECAP pass. After 4 passes, the fraction of $\theta \geq 15^\circ$ misorientations, especially $\theta = 60^\circ$ (indication of twinning formation) was strongly increased (Figure 2b). At 8 passes, the behavior was similar to 4 passes leading to a strong increase of misorientation fractions for $\theta \geq 20^\circ$ with a consequent decrease on the misorientation fraction $\theta \leq 5^\circ$. The latter indicates formation of a more stable microstructure with the increasing of the ECAP passes, which is confirmed by the slight difference between correlated and uncorrelated distribution, see (Figure 2c). On the other hand, although a similar overall microstructural behavior between the 8th and 16th ECAP passes is observed in Figure 2, the 16th ECAP passes allows to better develop the subgrain microstructure as the fraction of misorientations $3^\circ \leq \theta \leq 8^\circ$ is increased. Also the fraction of high angle grain boundaries is shifted from $15^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ to $42^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$, with a marked increase of $\theta = 60^\circ$, suggesting the formation of boundaries with twin character (Figure 2d).

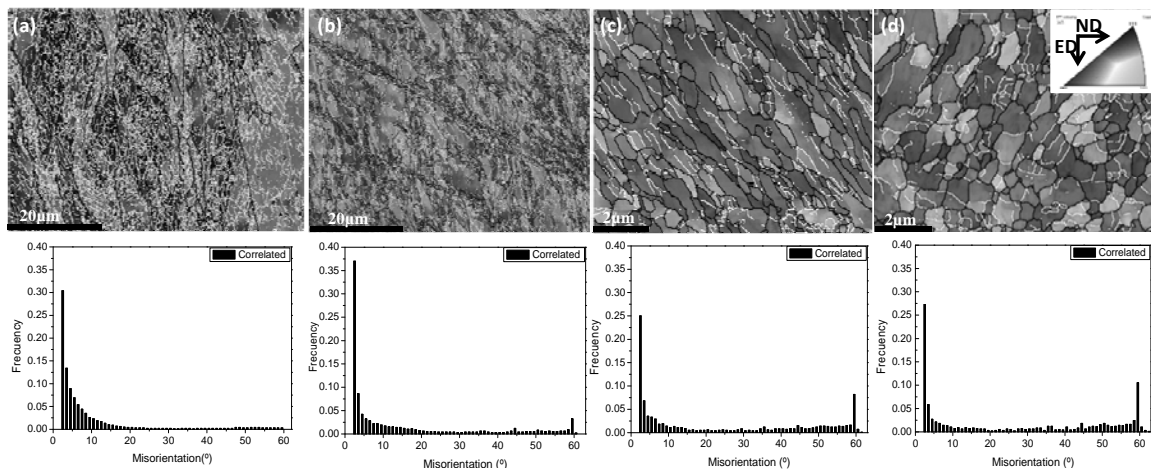


FIGURE 2. Misorientation and IPF maps showing subgrain ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, white line) and grain boundaries ($\geq 15^\circ$, black line) of copper processed by ECAP route Bc. a) 1 pass, (b) 4 passes, (c) 8 passes and (d) 16 passes.

Regarding coincidence site lattice (CSL) boundaries, initial annealed material contains 11 % of $\text{CSL}_{\text{Total}}$, consisting basically in $\text{CSL}_{\Sigma 3}$ and $\text{CSL}_{\Sigma 9}$ with 9.82 % and 0.355 %, respectively. After the first pass, most of those geometrical necessary boundaries are destroyed with the consequence of decreasing the fraction $\text{CSL}_{\text{Total}}$ to 1.34 %, with 0.522 and 0.00959 % for the $\text{CSL}_{\Sigma 3}$ and $\text{CSL}_{\Sigma 9}$, respectively. At the 4th ECAP pass the deformation introduced into the material via this process allows to increase the fraction of $\text{CSL}_{\text{Total}}$ to 2.48 % with 1.07 and 0.104% of $\text{CSL}_{\Sigma 3}$ and $\text{CSL}_{\Sigma 9}$, respectively. Although a similar behavior between the 8th and 16th ECAP passes is observed in terms of

the CSL_{Total} fraction, 7.54 and 7.79 %, respectively, the fraction of $CSL_{\Sigma 3}$ at the 16th pass is 4.51 % in comparison to the 3.05 % of the 8th pass [1, 9], as it was observed in Figure 2.

Differential scanning calorimetry

Figure 3a shows the DSC curves of copper samples processed by ECAP for several passes at heating rates of 40°C/min. It is noticeable an exothermic peak which narrows its width at increasing ECAP deformation. Some authors have suggested that the DSC peaks can initially be associated with static recrystallization process [10]. Although the peak temperature decreases as deformation increases until 16 ECAP passes, an increase of the peak temperature for the 5th and 8th passes is observed in this study, see Table 1, for any of the analyzed heating rates. This behavior might be either due to twinning formation or energy release caused by lattice defects (vacancies agglomerates). A special case is observed at the 16th pass, where the peak temperature is higher than for the 6th and 7th passes but lower than for the 8th pass. This is more likely to be due to the high fraction boundaries with misorientation of $\theta=60^\circ$, see Figure 2d, associated with twin boundaries formation, since these special kind of coherent boundaries are able to block dislocation motion, like conventional grain boundaries. DSC analyses were run at different heating rates to calculate the activation energy of the exothermic peak of samples processed by ECAP. The values of the peak temperatures, onset temperatures and the enthalpies associated to the peaks are reported in Table 1.

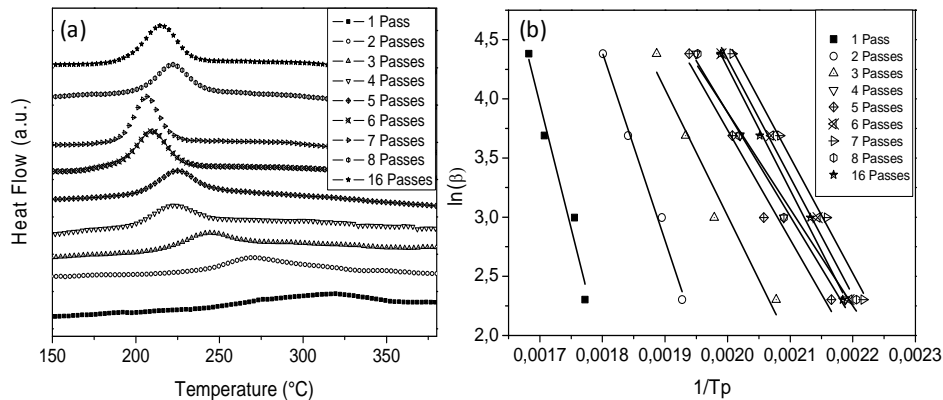


FIGURE 3. (a) Exothermic DSC curves, scanned at linear heating rate of 40°C/min, and (b) calculation of the activation energy of copper up to the 16th pass processed by ECAP route Bc.

The value of enthalpy is initially low, see Table 1, for the first ECAP pass, 0.33 J/g, but it continuously increases up to 0.84 J/g the 4th ECAP pass and then it remains fluctuating around a value of ~ 0.85 J/g during the following passes for the lowest heating rates. The enthalpy values are mainly affected by the heating rates and the higher the heating rates (40°C/min) the higher the enthalpy values, with the exception of 80°C/min, at which this trend was not follow decreasing for all passes in comparison to lower heating rates. This may be due to the process kinetics because a higher rate the sample spends less time at a specific temperature and hence there would be less time to release energy. The calculation of activation energy of copper deformed by ECAP up to the 16th pass using equation (1) is shown in Figure 3b, in where the activation energy for each pass is proportional to the slope of straight lines. The calculated values for activation energy with their corresponding correlation coefficient are listed in Table 2. The high value of activation energy for the first two ECAP passes in comparison with the other passes may be caused by the large proportion of subgrains in these initial passes [11, 12, 13]. Viswanathan et al. also reported high values of the activation energy and they found that migration of low angle boundaries was characterized by an activation energy of 49 kcal/mol (~ 2.13 eV) [14]. This value is closed to the one of lattice self diffusion in copper 47 kcal/mol (~ 2 eV) indicating that motion of low angle boundaries is controlled by dislocation climb via a lattice self diffusion mechanism. On the other hand, the migration of random high angle boundaries is characterized by activation energies ranging from 26 to 30 kcal/mol (1.13 to 1.3eV) indicating that motion is controlled by direct atom transfer across the boundary. Schafler et al. found that the activation enthalpy of copper shows a strong decrease with strain [1]. Although this decrease might be caused by the high vacancy concentration produced by SPD, the concentration is already very high at small strains and becomes constant at larger deformations. Therefore this strongly suggests that internal stresses decrease the activation enthalpy for the motion of dislocations and/or vacancy agglomerates and thus enhance their annealing [15].

TABLE 1. Peak temperature (T_p), onset temperature (T_o) and bulk stored energy (ΔH) values estimated from DSC.

Heating rate (°C/min)	10			20			40			80		
	ΔH (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)
ECAP Passes												
1	0.336	257.31	291.08	0.521	251.75	296.53	0.720	221.29	312.63	0.586	276.99	323.38
2	0.468	218.92	245.68	0.773	196.17	254.57	0.758	198.54	270	0.279	260.99	282.15
3	0.531	166.79	208.17	0.914	168.21	232.28	1.040	203.76	244.17	0.145	237.53	256.89
4	0.848	152.22	183.88	0.655	167.61	205.4	0.446	166.44	221.95	0.202	217.63	239.81
5	0.717	145.85	188.59	0.798	181.95	212.78	0.609	165.84	224.92	0.245	222.25	242.65
6	0.892	158.73	182.51	0.960	145.93	193.32	0.918	165.37	210.12	0.436	203.76	229.33
7	0.757	148.78	177.9	0.990	125.08	190.15	0.856	164.89	206.74	0.517	203.05	224.96
8	0.888	142.14	180.24	0.821	163.60	205.34	0.914	151.62	222.26	0.371	216.56	239.12
16	0.891	123.18	184.75	0.906	142.62	195.87	0.897	175.79	214.36	0.483	200.92	229.62

TABLE 2. Activation energy associated to recovery and recrystallization in ECAP process.

ECAP Passes	1	2	3	4	5	6	7	8	16
Activation energy (Kj/mol)	166.54	131.85	89.25	72.8	76.9	83	81.69	67.93	86.04
Activation energy (eV)	1.726	1.367	0.925	0.755	0.797	0.86	0.847	0.704	0.892
Correlation coefficient, r^2	0.9714	0.992	0.9577	0.9923	0.9756	0.9909	0.9965	0.9806	0.9937

Electrical resistivity

Several researches have reported that when conducting materials are submitted to severe plastic deformation, with the aim of strengthening them, their electrical conductivity decreases [8]. The electrical resistivity of unprocessed electrolytic copper corresponds to $1.78 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ at $20^\circ C$. After the 1st ECAP pass, its electrical resistivity increases approximately 1 % ($1.79467 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$), maintaining a constant value with fluctuations of ~ 0.37 % ($1.80145 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$) until the 8th pass, to increase again at the 16th pass in 1.3% (1.82565×10^{-8}). Even though the electrical resistivity increase with the ECAP passes their values remain quite low taking into account the large amount of strain imparted. Dislocation densities and vacancy concentration calculated from stored energy and electrical resistivity quantities, as function of number of ECAP passes are presented in Figure 4.

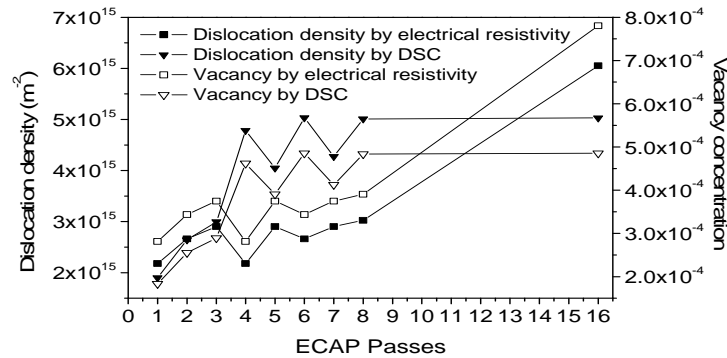


FIGURE 4. Dislocation density and vacancy agglomerates concentration determined by the electrical resistivity measurements and the peak temperature from the DSC data.

They have been evaluated assuming the derivation of the defect resistivity as $\Delta\rho = \rho_f - \rho_i$, where ρ_i represents the resistivity at the initial or annealed sample state without deformation and ρ_f represents the resistivity of deformed samples. In the case that $\Delta\rho$ stems from dislocation, the dislocation density (N) can be derived according to $N = \Delta\rho / r_{disl}$, where r_{disl} denotes the specific dislocation resistivity ($r_{disl} = 0.8 \times 10^{-25} \Omega \cdot m^3$ for Cu) [1]. If $\Delta\rho$ arises from vacancies, their concentration C_v follows from $C_v = \Delta\rho / r_{vac}$, where r_{vac} stands for the resistivity per unity vacancy concentration ($r_{vac} = 0.62 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ for Cu) [16]. The concentration of vacancies by DSC technique can be evaluated from the stored energy of vacancies divided by the formation energy ΔH_v^f ($\Delta H_v^f = 1.21 \pm 0.01$ eV per vacancy for Cu) [1]. The analysis made by the two methods (DSC and electrical resistivity) shows a good correlation for ECAP passes number 1, 2 and 3 but for following passes the results present a large scatter of the data. The values obtained

by the DSC method tends to reach a saturation values near $5 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$ until the 16th pass, while in case of the electrical resistivity method, which is more sensitive to microstructural changes, shows a similar than the DSC technique but only until the 8th pass, but with lower dislocation density values ($3 \times 10^{15} \text{m}^{-2}$). Two particular facts are observed for the electrical resistivity method: the dislocation density decreases at the 4th pass, which may be due to twinning presence or microstructure recovery and after 16 passes a large increase in dislocation density is shown, which may be due to the generation of new subgrains as stated in Figure 2d. Schafler et al. found similar values for copper using ECAP die angle of 120° and following routes A, Bc and C [16].

CONCLUSIONS

The thermal and microstructural behavior of an ETP copper processed by ECAP at room temperature following route Bc were studied.

The microstructure and misorientation boundaries were evaluated by means of EBSD. During the first ECAP pass the microstructure developed a large fraction of low angle boundaries, associated with subgrain formation. An ultrafine equiaxed grain structure with an average grain size of 0.35 μm was obtained after 8 and 16 passes. Annealed twins were practically deleted (1.34%) after the first ECAP pass, but the amount of $\Sigma 3$ boundaries (CSL) increased progressively with the amount of severe plastic deformation.

The recrystallization temperatures and stored energies were estimated using DSC technique. The recrystallization temperatures decreased with increasing strain. The calculated stored energy increased gradually to a value of 0.84 J/g after 4 passes and then it remained fluctuating around a mean value of 0.85J/g during the following passes for the lowest studied heating rates.

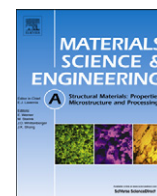
The electrical resistivity values increased with the deformation introduced by the ECAP passes but their values remained low taking into account the large amount of strain imparted. The dislocation density and vacancy concentration were calculated from the stored energy and electrical resistivity quantities for the different ECAP passes.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank the funding received through project CICYT MAT2008-06793-C02-01 (Spain) and the support of the Electron Microscopy Service (EBSD analysis, M. Marsal and I. Lopez-Insa) and the Biomaterials Group (DSC measurements, M. Molmeneu) of the Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica of the Universitat Politècnica de Catalunya. The authors are also grateful to La Farga Lacambra for donating the material and their support and technical assistance to achieve this research work.

REFERENCES

1. G. Wang et al. *Materials Science and Engineering A* 346 (2003) 83- 90
2. C.F. Gu, C.H.J. Davies. *Materials Science & Engineering A* (2008).
3. W.Q. Cao et al. *Materials Science and Engineering A* 492 (2008) 74–79
4. A. Godfrey and Q. Liu. *Scripta Materialia* 60 (2009) 1050–1055
5. Y.Zhang et al. *J Mater Sci* (2008) 43:7326–7330
6. G. Benchabane et al. *Materials characterization* 59 (2008) 1425-1428.
7. R.E. Hummel: "Electronic properties of materials". 2nd edition, Springer- Verlag, USA (1993).
8. L.S. Tóth et al. *Acta Materialia* 58 (2010) 6706–6716.
9. D.R. Waryoba et al. *Materials Science and Engineering A* 494 (2008) 47–51.
10. N. Lugo et al. *J Mater Sci* (2010).
11. Y. Amouyal et al. *Acta Materialia* 56 (2008) 5500–5513.
12. X. Molodova et al. *Materials Science and Engineering A* 460–461 (2007) 204–213.
13. W. Blum, Y.J. Li 1, K. Durst. *Acta Materialia* 57 (2009) 5207–5217.
14. R. Viswanathan and C.L. Bauer. *Acta Metallurgica* Volume 21, Issue 8, August (1973) 1099-1109.
15. H. Jiang et al. *Materials Science and Engineering A* 290 (2000) 128–138.
16. E. Schafler et al. *Materials Science and Engineering A* 410–411 (2005) 169–173.



Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion

O.F. Higuera-Cobos^{a,b,*}, J.M. Cabrera^{a,c}

^a Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, ETSEIB – Universidad Politécnica de Cataluña, Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona, Spain

^b Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira, Vereda La Julita, Pereira, Colombia

^c Fundació CTM Centre Tecnològic, Av Bases de Manresa 1, 08242 Manresa, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 September 2012

Received in revised form

26 January 2013

Accepted 29 January 2013

Available online 10 February 2013

Keywords:

Equal channel angular pressing (ECAP)

Copper

Differential scanning calorimetry (DSC)

Electrical conductivity

Electron backscattered diffraction (EBSD)

ABSTRACT

Samples of commercially pure copper (ETP copper) were subjected to equal-channel angular pressing (ECAP) for up to 16 passes at room temperature following route Bc. Microstructural evolution was determined by oriented image microscopy (OIM) and differential scanning calorimetry (DSC) was used to estimate the stored deformation energy and the recrystallization temperature after each ECAP pass. On the other hand, electrical properties were correlated with the associated energy that results from the defects induced by ECAP. Results show that the stored energy rises on increasing ECAP deformation, while the recrystallization temperature decreases significantly. Also, mechanical properties after each pass were evaluated by tensile tests. Microstructural and mechanical features display that a stable microstructure is attained after four passes. Similarly, electrical conductivity decreases up to a saturation state at increasing ECAP passes.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the fast development in both electrical and electronics industries, there is a high demand for high-strength and high-conductivity materials. Besides superconductors, four metals stand out because of their electrical conductivity: silver, gold, copper and aluminum. Since silver and gold are too expensive, copper and aluminum are the main candidates as electrical conductors. The electrical conductivity of these materials is inherently lower than the unalloyed counterpart due to two facts, namely, (a) the impurities that increase the electron scattering via thermal vibrations of the crystal lattice and (b) the presence of structural imperfections which include grain boundaries and dislocations [1–3]. A way to balance this problem is the obtention of pure Cu or Al but with ultra-high mechanical strength. This can be in turn attained by developing ultra-fine (UFG) or nanometric grain sizes. This goal can be achieved by applying severe plastic deformation (SPD) processes [4]. This type of processes may be defined as a metal forming route in which an ultra-large plastic

strain is introduced into a bulk metal in order to create ultra-fine grained microstructure. Various SPD processes such as equal channel angular pressing (ECAP), accumulative roll-bonding (ARB), high-pressure torsion (HPT), repetitive corrugation and straightening (RCS), cyclic extrusion compression (CEC), torsion extrusion (TE), severe torsion straining (STS), cyclic closed-die forging and super short multi-pass rolling have been developed [4–6].

Particularly, ECAP is a SPD process, which has received considerable attention because it provides an easy way to produce in a significantly large amount an ultra-fine grain size in a bulk material [4,5]. The ECAP procedure is a metal flow process operating in simple shear and characterized by several fundamental parameters such as the strain imposed in each separate passage through the die, the slip systems operating during the pressing operation and the consequent shearing patterns present within the as-pressed billets [4,5]. The strengthening effect in materials by this process, analogous to that in conventional polycrystalline materials, can be attributed to an effective blockage of dislocation activities by numerous grain boundaries (GBs). The control of material microstructures by SPD presents significant scientific and practical interest because the microstructure can be refined below the submicron scale, which provide a reasonable compromise between high strength and satisfactory ductility that is especially attractive for structural applications [7]. The presence of a large amount of grain boundary area may result in unusual and extraordinary changes in mechanical and

* Corresponding author at: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, ETSEIB - Universidad Politécnica de Cataluña, Av. Diagonal 647, 08028 - Barcelona, Spain

Tel.: +34 934016706; fax: +34 934016706.

E-mail addresses: osfahico@gmail.com, oscar.fabian.higuera@upc.edu (O.F. Higuera-Cobos), jose.maria.cabrera@upc.es (J.M. Cabrera).

physical properties. For instance, materials such as copper must meet certain characteristics such as a high mechanical strength, and good both ductility and electrical conductivity. Most of the strengthening mechanisms are based on the introduction of various defects (GBs, dislocations, point defects, or reinforcing phases), which increases the scattering of conducting electrons and therefore it increases the metal electrical resistivity [8]. Although extensive analysis have been carried out on the mechanical properties of commercially pure copper after application of SPD [9–12], scarce efforts have been addressed to quantify how the strengthening mechanisms penalize the electrical conductivity, particularly in structural materials such as copper or aluminum. Furthermore, the recrystallization temperatures of deformed materials are shifted to lower values in comparison with the undeformed one [13–15]. This fact may be inappropriate for some material applications due to loss of mechanical properties at relatively low temperatures. The aim of this work is to correlate the microstructural and mechanical behavior with the electrical properties and thermal stability of an UFG electrolytic tough pitch (ETP) copper processed by ECAP, which presents bimodal structures generated by an “in situ” self-annealing during the deformation process.

2. Experimental procedure

The material under study consists of an ETP copper with 99.96% of purity as shown in Table 1.

Cylindrical samples with 60 mm in length and 10 mm in diameter were machined from the as-received material. The samples were annealed for 30 min at 600 °C in a protective inert atmosphere giving as a result a material with an average grain size of 10 μm (twin boundaries were not considered). ECAP deformation was carried out at room temperature up to 16 passes following route Bc (sample rotation along its longitudinal axis by 90° in the same sense after each pass), using a solid die made from a tool steel insert with two channels intersecting at an inner angle of $\Phi=90^\circ$ and an outer angle of $\psi=37^\circ$ (see Fig. 1), resulting in a strain of $\varepsilon\sim 1$ per pass following Iwahashi's relationship [16]. Fig. 1 also illustrates the axis reference system xyz , whose axes coincide with the extrusion direction “x” (ED), the normal direction “y” (ND) and the transversal direction “z” (TD). MoS₂ was used as a lubricant, and the pressing speed was 0.02 m/s.

The microstructure of the samples was characterized by electron backscattered diffraction (EBSD) on the transversal plane (XY plane) [4]. Samples for microstructural characterization were cut from the center of the ECAP samples and mechanically polished with 2500 grit SiC paper until 0.02 μm colloidal silica suspension following standard metallographic procedures. The EBSD measurements were performed using a JEOL JSM-7001 F Field Emission SEM (at 20 kV accelerate voltage) using the Oxford Instruments HKL Channel 5 software package. Different step sizes of 0.4 μm (annealed copper), 0.1 μm (1 pass), and 0.05 μm (4, 8 and 16 passes) were used. Misorientations below 3° were not considered in the post processing data procedure.

Electrical resistivity was measured using standard four points probe techniques by imposing an electrical current (I) on the ECAP samples through two outer probes [17]. The electrical resistivity specimens with dimensions $30\times 5\times 0.5$ mm were machined by the spark cutting technique. The potential difference caused between two points of a specific span was measured and the apparatus reported the electrical resistivity of the ECAP materials. Based on these measurements, the device reports the electrical resistance of materials with maximum accuracy of 1.2%. Resistivity values in Ω·m were measured at 28 °C and the experimental results were then converted to 20 °C using the following expression [3]:

$$\rho_1 = \rho_2[1 + a(T_1 - T_2)] \quad (1)$$

where ρ_1 is the electrical resistivity value adjusted to T_1 ; ρ_2 is the resistivity measured at temperature T_2 ; a is a temperature coefficient (0.004/°C for copper); T_1 is the temperature at which the electrical resistivity value needs to be known and T_2 is the temperature at which the measured value was obtained. The electrical conductivity is the inverse of electrical resistivity ($1/\rho$) and the SI derived unit for conductivity is S/m (Siemens per meter). Conductivity values in S/m can be easily converted to % IACS (International Annealed Copper Standard) by multiplying the conductivity value by 1.7241×10^{-6} [18].

The stored energy and recrystallization temperatures of the ultra-fine grain microstructure were determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a 2920 MDSC calorimeter. Several heating rates (10, 20 and 40 °C/min) were applied in the DSC experiments under a N₂ atmosphere and in a temperature range from 100 to 400 °C. The sample weight ranged between 10 and 50 mg and at least two samples were measured for each condition to ensure reproducibility. Prior to each measurement the calorimeter was calibrated using standard aluminum samples. After this, a fully recrystallized copper sample was scanned at the same heating rates to provide a baseline reference for each DSC

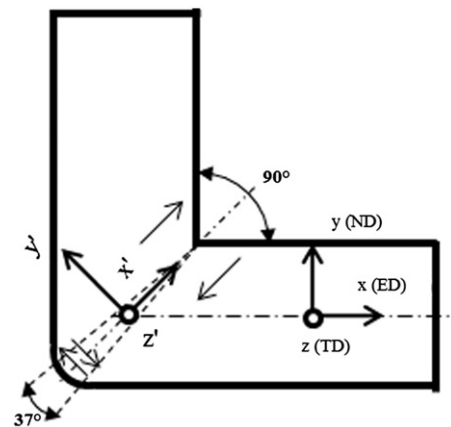


Fig. 1. Schematic of ECAP process using a die with an inner angle of $\Phi=90^\circ$ and an outer angle of $\psi=37^\circ$. The axis reference system for description of resulting shear textures is also indicated.

Table 1
Chemical composition of the present ETP copper (wt%).

Element	wt%	Element	wt%	Element	wt%	Element	wt%
Cu	99.96	Ag	0.0007	Te	0.00034	As	0.0001
Zn	< 0.00003	O	0.0308	Se	0.00033	Al	< 0.00002
Pb	0.00031	P	0.00029	Bi	0.00005	Mg	< 0.00002
Sn	< 0.0001	Mn	0.00018	S	0.00084	Co	< 0.00005
Sb	0.00063	Fe	0.00068	Cr	0.00011	Be	< 0.00001
Ni	0.00015	Si	0.00039	Cd	0.00012	others	0.00375

trial and to ensure that the heat evolution detected is only due to the restoration processes taking place in each deformed sample. The energy associated to DSC measurements was calculated for every DSC test. The dependence of the peak temperature of the DSC curve on the heating rate was used to calculate the apparent activation energy for recrystallization based on the equation proposed by Ozawa [19]

$$\ln(\beta) = -Q/RT_p + k_0 \quad (2)$$

where β is the heating rate in K min^{-1} , T_p is the peak temperature in K, k_0 is a constant, Q is the apparent activation energy in J mol^{-1} , and R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Tensile properties of ECAPed samples at room temperatures were evaluated for every specimen in the longitudinal and transversal directions. Tensile specimens were machined with standard gauge dimensions of $4 \times 1 \times 1 \text{ mm}$. Before tensile test, all specimens were ground and polished carefully. Tensile tests were performed in a Microtest DEBEN machine at a cross head speed of $3.3 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

Fig. 2 summarizes the microstructural behavior of the present ETP copper before and after being processed by ECAP. In these images the high angle grain boundaries (HAGBs) with a misorientation angle above 15° are shown as black lines, and low angle grain boundaries (LAGBs), i.e. misorientations between 3° and 15° are shown as white lines. The microstructure of the annealed copper presents equiaxed grains with an average grain size of $5.57 \mu\text{m}$ including twins (Fig. 2a). After the first ECAP pass the material exhibits elongated grains with a mean grain size of $1 \mu\text{m}$ (Fig. 2b) and with a well-developed subgrain microstructure, while after 4, 8 and 16 passes (Fig. 2c–e), a more heterogeneous microstructure is formed with large grains (several micrometers in diameter) that coexist with an UFG matrix, having an average grain size of 0.5, 0.44 and $0.49 \mu\text{m}$, respectively.

The latter heterogeneity is due to the fact that relatively large grains are found in the 4, 8 and 16 passes. As pointed out by some

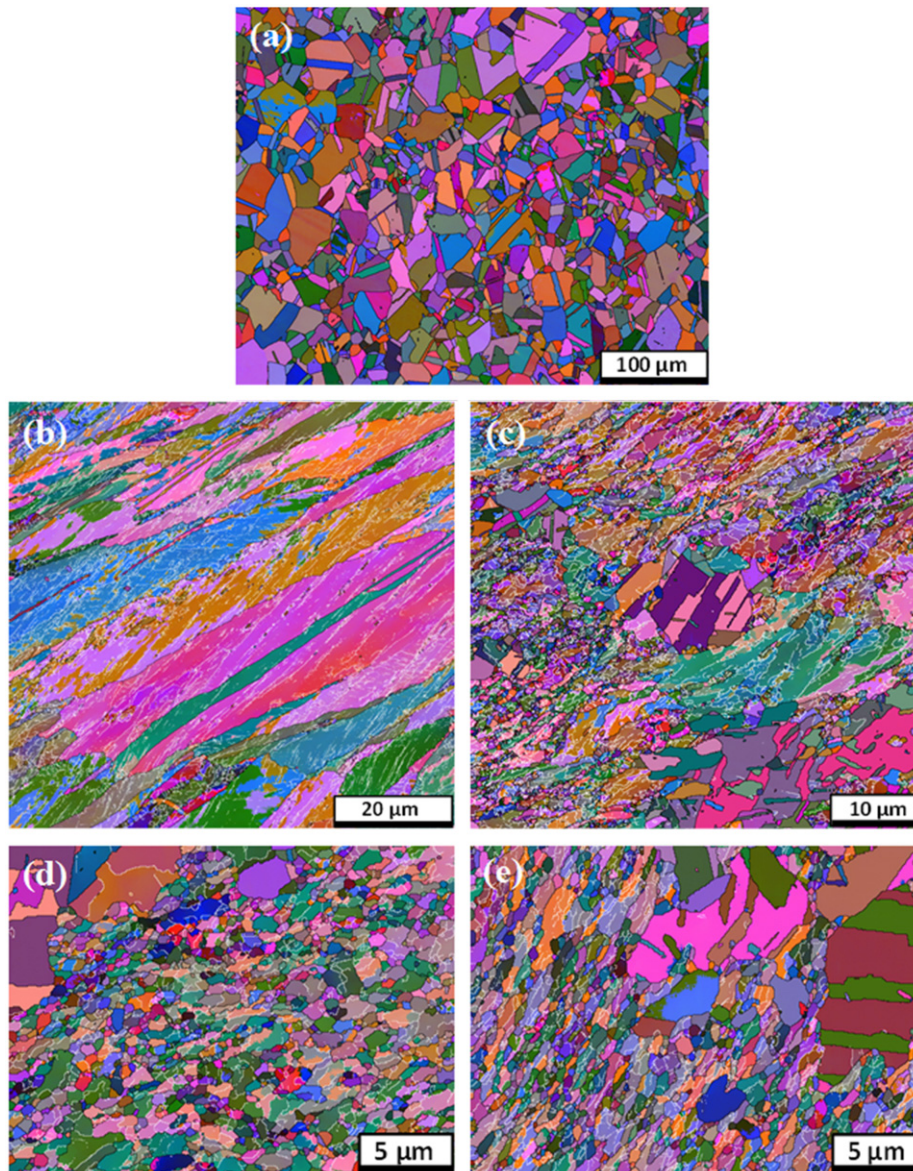


Fig. 2. Microstructure with subgrain boundaries ($3^\circ \leq \theta < 15^\circ$, white lines) and grain boundaries ($\geq 15^\circ$, black lines) of annealed ETP copper and processed by ECAP through route Bc. (a) 0, (b) 1, (c) 4, (d) 8, and (e) 16 passes.

authors [13,18,20–22], in a severely deformed material with a large fraction of high angle boundaries, there is virtually no need for thermal activation of the nucleation process, since the boundaries are mobile and can be easily set off. In other words, the recrystallization temperature of severely deformed copper can be very close to room temperature. In consequence these large local grain sizes could be attributed to static recrystallization due to heating dissipation during ECAP deformation, as will be later shown in the discussion of the DSC results.

All the above results are in agreement with other researchers. For instance, Etter et al. [23] and Huang et al. [24] have reported the presence of similar large grains free of dislocation and often twinned in commercial purity and oxygen free high conductivity (OFHC) coppers, respectively, and processed by ECAP. These grains were associated to the occurrence of dynamic recrystallization even at room temperature.

Molodova et al. [20] also found a similar behavior in pure copper with an impurity content of 413 ppm severely deformed by ECAP (12 passes) at room temperature with a 90° die angle corresponding to a total equivalent strain of about 13.8 using route Bc. Although they obtained an homogeneous and very fine grain size, when they subjected the processed samples to isochronal annealing at various temperatures ranging from 100 to 300 °C in a salt bath for 10 min, larger grains (statically recrystallized) appeared in the deformed structure. The replacement of deformed microstructure by coarser defect free grains can occur during aging even at room temperature as recently reported by Estrin et al. [25]. They also observed an accelerated removal of the deformed microstructure with increasing number of ECAP passes. By analyzing the misorientation between adjacent pixels (and highlighting the most important boundaries in the microstructure, such as, twin boundaries or subgrain boundaries), they observed a relatively high frequency of low angle boundaries in the annealed material, which can be attributed to an incomplete recrystallization process during aging.

Regarding the nature of the grain boundaries (see Fig. 3), the material here studied, and in the annealed condition, presents large fractions of HAGB and particularly special limits (coincidence site lattice – CSL) such as twins. The initial annealed material contains approximately 15.27% of total CSL, which essentially consists of 13.4% of CSL_{Σ3} (<111> 60°) and 0.53% of CSL_{Σ9} (<110> 39.94°).

In the deformed material, one can notice a large quantity of subgrains generated in the first pass, which decreases

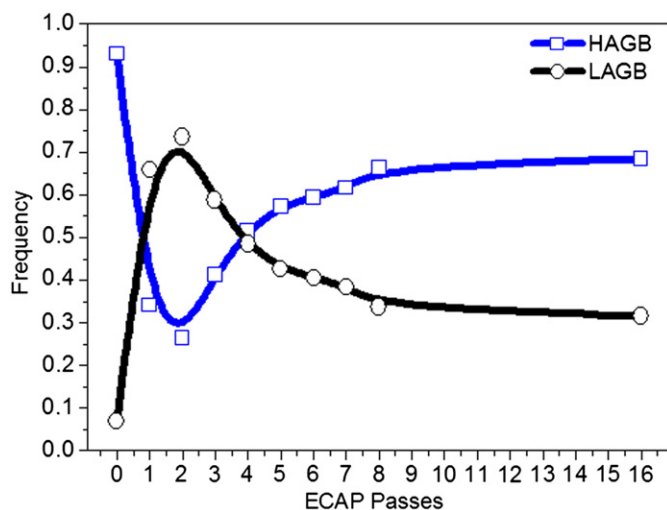


Fig. 3. Dependence of the misorientation grade of the grain boundaries with the number ECAP passes.

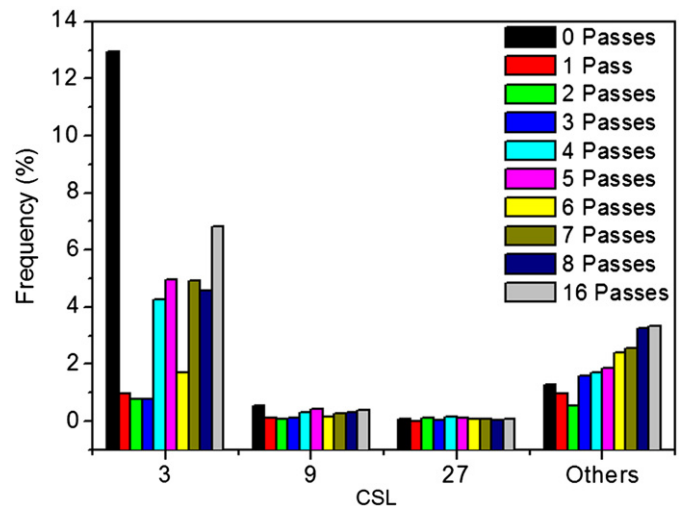


Fig. 4. Special boundaries (coincidence site lattice) of copper processed by ECAP route Bc.

progressively with increasing passes (Fig. 3). There is also a significant reduction in the first pass of the HAGB fraction (see Fig. 4), especially the CSL fraction of low Σ (0.98% CSL_{Σ3} and 0.11% CSL_{Σ9}). However after the second pass, the deformation introduced into the material promotes a new increase in the HAGB fraction, (see Fig. 3) which since the fourth pass can be partially attributed to special misorientation fractions with twin character CSL_{Σ3}.

The misorientation distribution functions from the fourth to the 16th passes were similar, but showing a slight continuous increase in the HAGB fractions (from 50% to 70%, respectively) with a consequent decrease in the low misorientation fractions (from 50% to 30%). This behavior indicates the formation of a stable microstructure with increasing number of passes. In the 16th pass a very similar distribution to that of the eight pass is noticed. This is an indication that a steady state has been clearly achieved after 8 passes and no further deformation would introduce significant changes in the microstructure. The total CSL fraction in the eight and sixth passes were 8.23% (4.59% CSL_{Σ3}, 0.21% CSL_{Σ7} and 0.33% CSL_{Σ9}) and 10.6%, respectively (6.82% CSL_{Σ3}, 0.26% CSL_{Σ7} and 0.37% CSL_{Σ9}).

Present results of HAGB and LAGB fractions are similar to those reported by Salimyanfard et al. [26] in copper processed by ECAP after 20 passes ($\epsilon \sim 12.6$) following route A, using a special ECAP die with two channels intersecting at an inner angle of 120°. However, Huang et al. [27] found that the fractions of HAGBs are only 33.7% and 42.8% after 4 and 8 passes, respectively, using an ECAP die with two channels intersecting at an inner angle of 90° following route Bc. By contrast, the latter figures increased up to 57.9% and 62.4% when the number of ECAP passes was 16 and 24, respectively. These values are lower than those obtained in this work. In any case, and based on other investigations [28,29], it seems that the highest fraction of HAGBs that can be obtained in Cu under ECAP conditions is likely to be about 70%, suggesting that the amount of HAGBs cannot be increased without limit under severe plastic deformation conditions and supporting the present evidence of a saturation in the HAGB and LAGB proportions at increasing ECAP passes.

On the other hand the dependence of the average grain size (misorientation > 15°) on the number of ECAP passes is displayed in Fig. 5. A steady grain size of 0.45 μm after 2 passes is already observed, although some light oscillations around this value are noticed at increasing ECAP passes, which are here associated to the appearance of a duplex microstructure: a fine matrix with

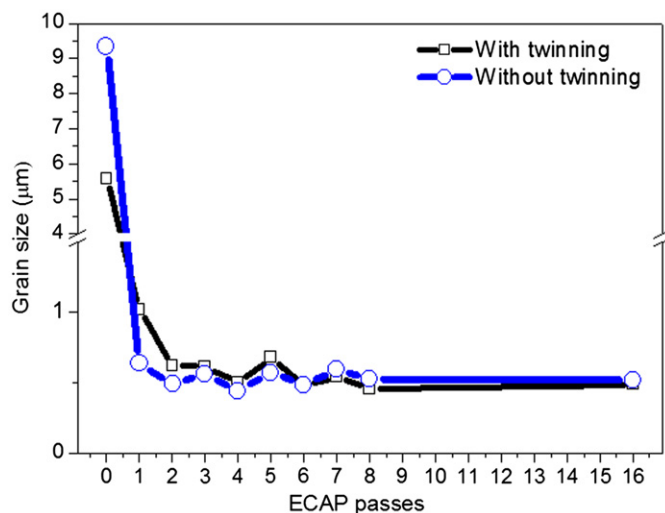


Fig. 5. Dependence of the grain size with the number of ECAP passes.

some large grains. Again these results are in good agreement with values reported in the literature [12,20,23,24,30].

3.2. Electrical conductivity

Although several investigations have shown that the electrical conductivity of some materials decrease at increasing strain, scarce attention has been paid on this topic to severely deformed materials and particularly to copper. Çetinarslan [10] studied the variations of the electrical conductivity for different materials, including commercially pure copper, at different plastic deformation ratios (lower than 55%) in the axial and radial directions. According to his investigation, the conductivity decreases slowly with increasing deformation. This behavior is more pronounced in the radial direction, resulting in a conductivity of 93% IACS after a 55% deformation ratio from an initial 95.5% IACS in the material without deformation.

Hosseini and Manesh [9] found in pure copper severely deformed by accumulative roll bonding (ARB) a slight diminution of the electrical resistivity after 6 ARB cycles, and then an improvement in the 8th cycle. In consequence, after 8 ARB cycles, the electrical resistivity was similar to that of the undeformed material. Similarly, Takata et al. [31] studied three different coppers (oxygen free, deoxidized low phosphorous and a Cu-Fe alloy) finding that the high density of grain boundaries introduced by the ARB process had significant effect on strengthening but little effect on the electric conductivity. Hanazaki et al. [32] found a similar behavior in deep wire drawing of pure copper. Finally Ko et al. [33] studied the electrical conductivity of Cu-3 wt% Ag after ECAP processing in a 90° die. They also noticed that the electrical conductivity slightly decreased with increasing amount of strain imposed, ranging from 97% IACS (annealed material) to roughly 87% IACS after eight pass.

In accordance with the above literature results, Fig. 6 shows that the electrical conductivity ($1/\rho$) of the current samples slightly decreases with increasing ECAP passes. The conductivity of the material is only reduced approximately ~2% IACS at the largest deformation. Taking into account the large amount of strain imparted, one can deduce that the diminution is not significant after 16 ECAP passes and that the present ETP copper still has a value of conductivity within the limits of the field of application or pure copper. Finally, one can observe in Fig. 6 that a good correlation between electrical conductivity and strain

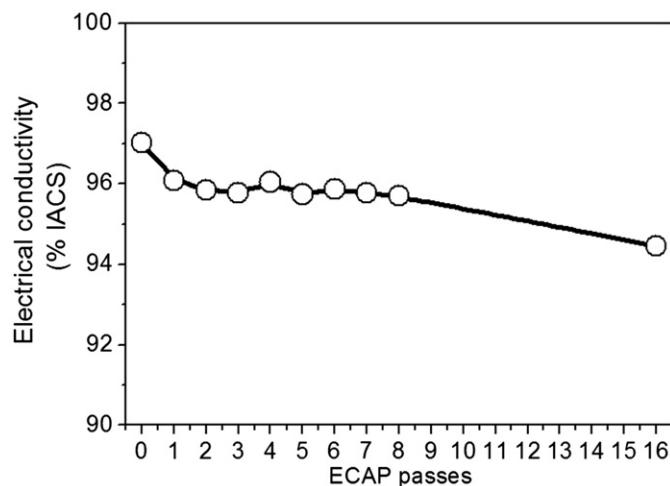


Fig. 6. Variation of the electrical conductivity with respect to ECAP passes.

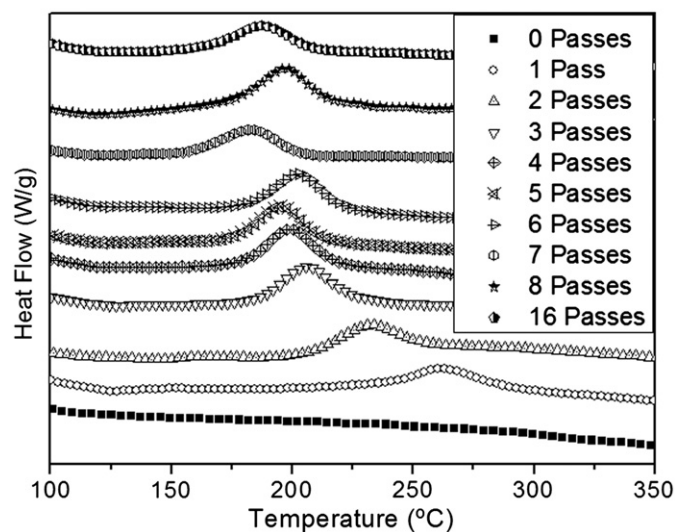


Fig. 7. Exothermic peaks of the DSC curves, scanned at a heating rate of 40 °C/min.

imposed can be described in terms of a negative exponential equation.

3.3. Recrystallization temperatures and stored energy

Fig. 7 shows the DSC curves of the present copper samples processed by ECAP after several passes at the heating rate of 40 °C/min. An exothermic peak which narrows its width at increasing ECAP deformation, is noticeable. These exothermic peaks can be associated with recrystallization processes [21]. As well the onset temperatures, i.e. the temperature from which the DSC curves start to deviate from the baseline, and therefore the temperature at which the recrystallization process starts, and the peak temperature (the maximum temperature generated by the exothermic reaction associated to recrystallization) were also obtained (see Fig. 8). As expected, the onset and peak recrystallization temperatures decrease at increasing deformation although saturation values are achieved after the fifth pass. This feature is also dependent on the heating rate involved in the corresponding DSC curves. Low heating rates promote lower recrystallization temperatures.

Finite element simulations made in a parallel study [34] for the present ECAP process configuration, showed that increments of temperatures as high as 84.4 °C, 104.7 °C and 164.6 °C could be

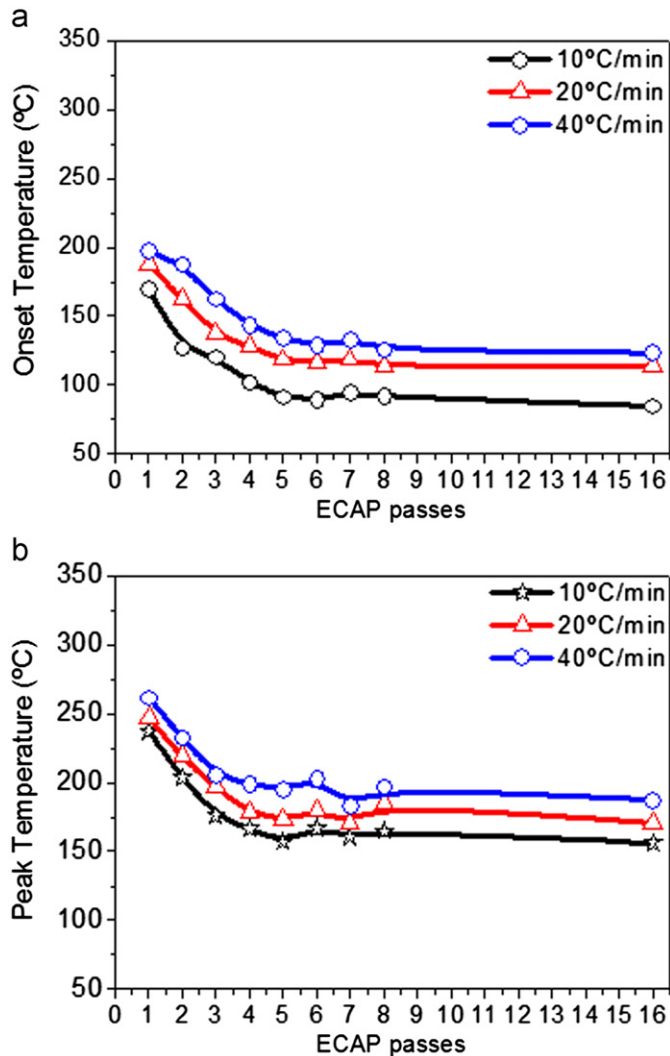


Fig. 8. Onset and peak temperature dependence on the number of ECAP passes at all the heating rates tested in the present ETP copper.

attained depending on the friction coefficient considered ($\mu=0, 0.05$ and 0.1 , respectively). These values are very close to the onset temperatures determined from the DSC analysis and indicate that partial static recrystallization can be taking place during the ECAP process. This fact would explain the heterogeneous microstructure obtained after 4, 6 and 8 ECAP passes and shown in Fig. 2. Although the peak temperature decreases as deformation increases, some slight oscillations in the sixth and eight passes are systematically observed irrespective of the considered heating rates. These variations in the peak temperature's behavior can be explained in terms of the heterogeneous microstructure produced. A matrix severely deformed would promote low recrystallization temperatures, while the new large grains would be increasing the recrystallization temperature. Accordingly, the recrystallization temperature of this duplex microstructure would be reflecting the presence of two types of grains.

The stored deformation energy (E_s) can be obtained from the integration of the DSC curves, where the baseline represents the specific heat capacity changes at constant pressure during heating. Fig. 9 plots the dependence of the stored energy on the number of ECAP passes in the present study. It is readily evident that the stored energy increases at increasing strain. The absolute

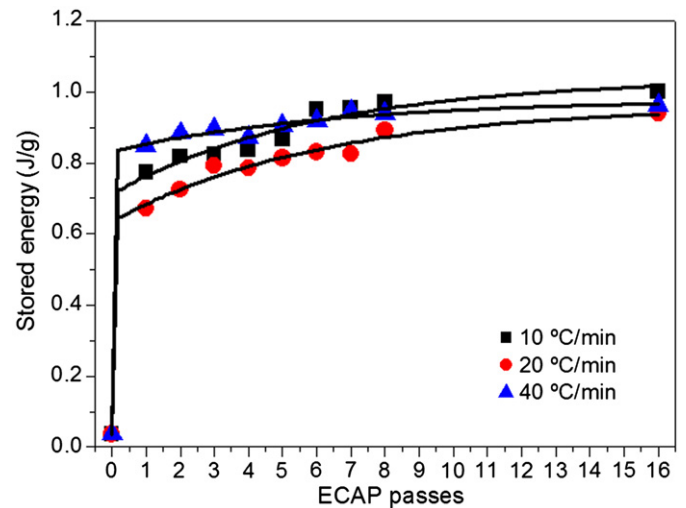


Fig. 9. The measured stored energy of copper processed by ECAP until 16 passes of route Bc.

value of the stored energy depends on the heating rate of the DSC experiments, although at the higher heating rates (20 and 40 °C/min) the differences are minor.

The annealing of present samples led to one exothermic peak in the DSC signal. Setman [35] found that after deforming severely diverse materials by HPT, some of them (nickel, palladium and hydrogenated palladium) presented two or more peaks where the first peak is associated to the release of stored energy in terms of dislocation motion and the second one to the vacancies movement. However, other materials, such as copper, only displayed one exothermic peak, like in the present study. Setman argued that in this case the two latter releasing energy mechanisms (dislocations and vacancies) cannot be directly derived from the DSC curves. A similar behavior has also been reported by Gu et al. [13] in ultra-fine grained copper after high speed micro-extrusion.

On the other hand, Cao et al. [14] found, in OFHC copper samples processed by ECAP (following route Bc, using an ECAP die with an inner angle of $\Phi=90^\circ$), that the stored energy evaluated under a constant heating rate of 10 °C/min was approximately 0.56 ± 0.05 J/g after one ECAP pass and 0.95 ± 0.05 J/g after 4–16 passes. Huang et al. [24] at 10 °C/min using an ECAP die with $\Phi=90^\circ$ and $\Psi=20^\circ$, and having a strain of ~ 8 , following route Bc, found a stored energy of (0.96 J/g).

All these values are very close to the ones obtained in this study (Fig. 9), where the stored energy at 10 °C/min is approximately 0.77 J/g after one ECAP pass and 0.93 ± 0.07 J/g after 4–16 passes. Gubicza et al. [36] using an ECAP die with an internal angle of $\Phi=90^\circ$ and an outer arc of curvature of $\Psi \sim 0^\circ$ and following route Bc, found similar values of stored energy for an oxygen free copper, at a heating rate of 40 K/min.

In order to clarify the proportion of each defect involved over the total stored energy of the system Cao et al. [14] demonstrated that there are three main contributors to the stored energy in materials processed by ECAP, namely: (1) dislocation stored at grain boundaries; (2) dislocations within grains/subgrains, and (3) vacancies, or vacancy clusters.

Cao evaluated the first two terms by calculations based on microstructural observations by EBSD for the first contributor, and by transmission electron microscopy (TEM) for the second one, whereas the third contributor was obtained by difference from the latter microstructural calculations and DSC measurements. In the following, the contributions to the stored energy from dislocations in boundaries (E_b), from dislocations in the

grain/subgrain interior (E_d) and from vacancies (E_v) of the present copper are calculated based on the actual microstructural measurements and data from the literature.

The energy contribution from dislocation storage in boundaries can be estimated from the subgrain/grain size ($d_{\theta \geq 1^\circ}$), the misorientation across the boundary (θ), and the boundary fraction for a given orientation, $f(\theta)$. The energy of the boundary (γ) is a function of the misorientation, θ , as described by the Read Shockley equation [14]

$$\gamma(\theta) = \begin{cases} \gamma_s \frac{\theta}{15} [1 - \ln(\frac{\theta}{15})], & \theta \leq 15^\circ \\ \gamma_s, & \theta > 15^\circ \end{cases} \quad (3)$$

where $\gamma_s = 0.625 \text{ J/m}^2$ is the energy per area of HAGB for copper [25]. Then the average boundary energy $\bar{\gamma}$ can be calculated according to [14]

$$\bar{\gamma} = \sum_1^{63.5} [\gamma(\theta)f(\theta)] \quad (4)$$

where $f(\theta)$ is the frequency. The right hand side term in Eq. (4) can be obtained from the misorientation distribution function provided by the EBSD analysis. The relationship between boundary area per volume (S_v) and the mean linear intercept size ($d_{\theta \geq 1^\circ}$) can be formulated as $S_v = 2/d_{\theta \geq 1^\circ}$ [29]. Thus the stored energy resulting from the boundary energy is finally calculated as

$$E_b = \frac{2\bar{\gamma}}{d_{\theta \geq 1^\circ}} \quad (5)$$

On the other hand, if the energy of the dislocation core is neglected and if isotropic elasticity is assumed, the energy (E_{dis}) per length unit of dislocation line is given approximately by [13–15]

$$E_{dis} = \frac{Gb^2 f(v)}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{R_o}\right) \quad (6)$$

where G is the Cu shear modulus (48.33 GPa), b is the Burgers vector ($2.56 \times 10^{-10} \text{ m}$ for Cu), R is the upper cut off radius (usually taken to be the separation of dislocations, and therefore inversely proportional to the square root of dislocation density), R_o is the inner cut off radius (usually taken as between b and $5b$), $f(v)$ is a function of Poisson's ratio, which, for an average population of edge and screw dislocations is $\sim(1-v/2)/(1-v)$, with $v = 0.343$ for Cu. Accordingly, the stored energy (E_d) for a dislocation density (N) is

$$E_d = NE_{dis} \quad (7)$$

Although this relationship is appropriated if the dislocations are arranged in such a way that the stress fields of other dislocations are screened, the energies of the dislocations present in real materials are not wholly represented by such simple considerations. Dislocations in even moderately worked metals are kinked and jogged and are found in pile ups and intricate tangles. Dislocation theory shows that the energy of a dislocation depends on its environment and it is for example highest in a piling up condition and lowest when ordered in a cell or subgrain wall. In most cases where only very approximate values of dislocation energy are needed, Eq. (6) can be simplified to [22]

$$E_{dis} = \frac{1}{2}Gb^2 \quad (8)$$

and the stored energy is then

$$E_d = \frac{1}{2}NGb^2 \quad (9)$$

Taking into account the reference values for dislocation density adopted from a similar investigation of an ECAP processed copper, using similar processing conditions and measured

Table 2

Values of boundary energy (E_b) and dislocations energy (E_d).

ECAP passes	$d_{(\theta > 1^\circ)}$ (μm)	$\bar{\gamma}$ (J/m^2)	E_b (J/g)	Dislocation density, (m^{-2}) [21]	E_d (J/g)
0	2.78	0.449	0.036	1×10^{10}	1.77×10^{-6}
1	0.36	0.356	0.220	3.45×10^{14}	0.061
2	0.25	0.367	0.334	4.02×10^{14}	0.071
3	0.33	0.432	0.297	4.89×10^{14}	0.087
4	0.30	0.452	0.341	6.89×10^{14}	0.122
5	0.38	0.454	0.265	8.12×10^{14}	0.144
6	0.27	0.444	0.371	7.36×10^{14}	0.130
7	0.30	0.479	0.340	6.32×10^{14}	0.112
8	0.32	0.49	0.345	4.09×10^{14}	0.073
16	0.31	0.500	0.363	–	–

through TEM and using the Ham methodology [21], the stored energy from dislocations between boundaries walls (E_d) was calculated and listed in Table 2.

Finally, the vacancies concentration can be evaluated through the DSC and EBSD techniques from the stored energy of vacancies divided by the formation energy of vacancies ΔH_v^f ($\Delta H_v^f = 1.21 \pm 0.01 \text{ eV}$ per vacancy for Cu) [35]. Setman [35] observed that the separation of these two defect types is possible by applying the X-ray line profile analysis (XPA) method for HPT processed annealed copper, since XPA is only sensitive to the dislocations. A distinction of dislocations from the total DSC signal is possible by calculating the stored energy corresponding to the dislocation density measured by XPA. Finally, the energy associated to vacancies can be obtained from Eq. (10)

$$E_s = E_d + E_b + E_v \quad (10)$$

The dependence of the boundary energy, dislocation energy and vacancy concentration with the number of ECAP passes is shown in Fig. 10. It is apparent that the boundary energy displays increasing values as the deformation progress, although some decreasing values are observed at 3, 5 and 7 passes due to the oscillations in the grain size already noticed at these passes and promoted by partial static recrystallization. On the other hand the energy associated to the dislocation density continuously increases up to the fifth pass from where a diminution is noticed. This must be due to the source of data to calculate the dislocation density, which corresponded to a pure copper where the present static recrystallization was not observed at relatively low strains. Regarding the dependence of C_v on the ECAP passes a clear trend (slight increasing concentration at increasing ECAP passes) is observed, although some scatter is also apparent which must be probably due to the indirect way of calculating C_v . However, it is important to note that the values of C_v obtained in this study have the same order of magnitude as the equilibrium vacancy concentration ($C_v = \sim 1.2 \times 10^{-4}$) near the melting point ($\sim 1080^\circ\text{C}$), which is 16 orders of magnitude larger than the room temperature one ($C_v = \sim 1.4 \times 10^{-20}$). The very large excess of vacancies can be formed due to severe plastic deformation during ECAP. The values of the energy of the grain boundary and vacancy concentration obtained by the EBSD method tend to reach maximum amounts near 0.37 J/g and $\sim 3 \times 10^{-4}$ in the sixth and eighth passes, respectively.

Cao et al. [14] found a dislocation density of $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ after eight ECAP passes using transmission electron micrographs, which resulted in a stored energy of dislocations equal to 0.035 J/g. Also, they identified that the contribution to the stored energy from boundaries was $E_b = 0.44 \text{ J/g}$. They reported that the measured stored energy for eight passes processed copper ($0.95 \pm 0.05 \text{ J/g}$) is significantly larger than the sum (0.475 J/g)

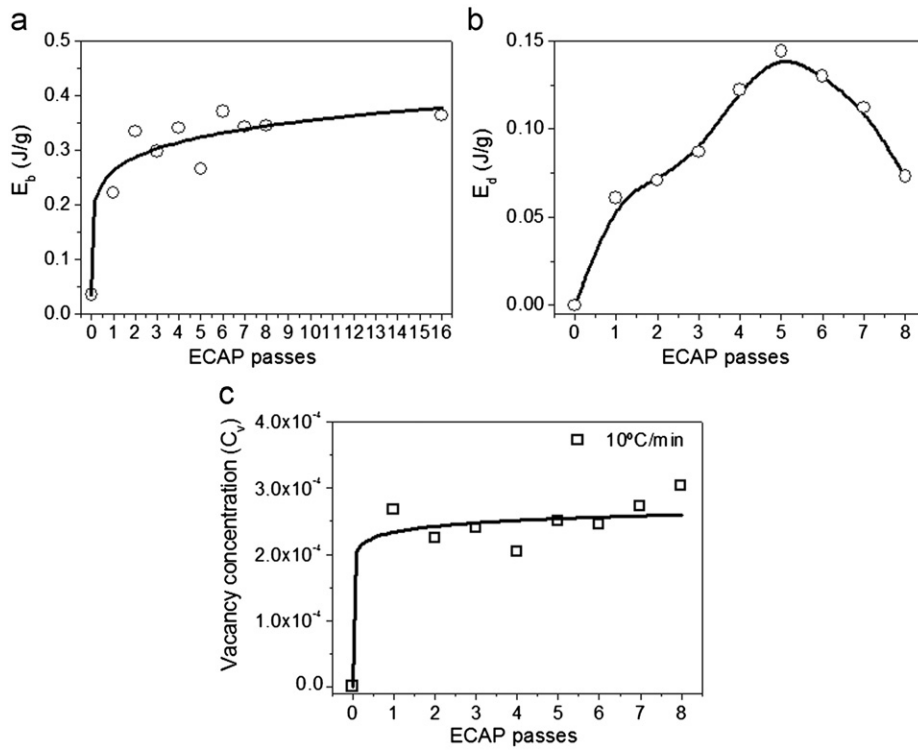


Fig. 10. (a) Boundary energy, (b) dislocation energy, and (c) vacancy concentration in function of the number of ECAP passes.

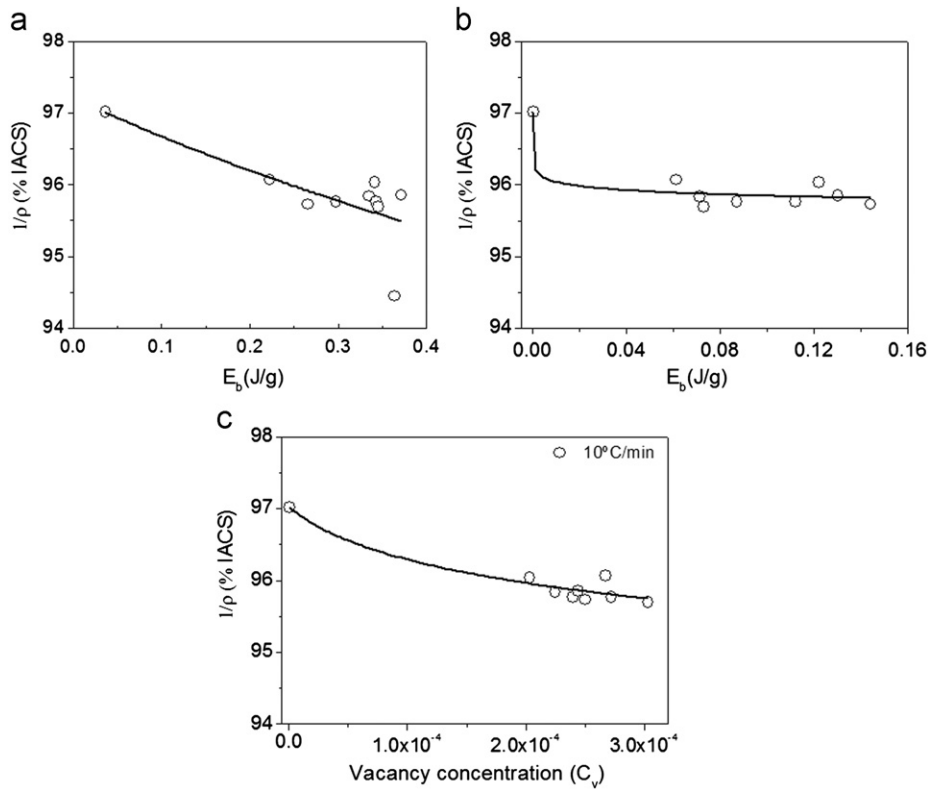


Fig. 11. (a) Boundary energy, (b) dislocation energy, and (c) vacancy concentration in function of the electrical conductivity.

of boundary energy (E_b) and the dislocation energy (E_d). A substantial fraction of the stored energy measured by DSC remains unaccounted, and is therefore attributed to the stored energy to form vacancies. Thus an energy contribution of 0.52 J/g

results when the vacancy concentration after eight passes is equal to 3.5×10^{-4} . Schafler et al. [37] found for copper similar values of stored energy obtained by DSC and vacancy concentration from residual electrical resistometry (RER), with an excellent correlation

between the results of the two processes, using an 120° ECAP die following routes A, Bc and C.

Finally, Fig. 11 presents the dependence of the electrical conductivity with the energy associated to boundaries and dislocations, but also with the vacancy concentration. It is readily apparent that vacancy concentration is the term that better explains the slight conductivity variations because the dependence of the dislocation energy and the boundary energy of deformed samples seems to affect very poorly the electrical conductivity.

3.4. Activation energy

The activation energy associated to the exothermic peak was calculated through Eq. (2). The values of the onset (when the heat flow deviates from the baseline, i.e. the beginning of recrystallization) and peak temperatures associated to the DSC curves are shown in Fig. 8. The calculated values of the activation energy, with their corresponding correlation coefficient, of copper deformed by ECAP up to the 16th pass are shown in Fig. 12. The high value of activation energy for the first two ECAP passes in comparison with the other passes may be caused by the large proportion of subgrains in these initial passes [20,38,39]. This can be seen in Fig. 4b, where the fraction of low angle grain boundaries increases significantly in the second pass (~75%). Subsequently after the third pass this tendency reverses and a recovery of the microstructure is beginning to generate with the increased presence of high angle grain boundaries until the fifth pass.

One can readily notice that the activation energy continuously decreases with the amount of deformation introduced into the material, at increasing ECAP passes. The decreasing activation energy for recrystallization with increasing number of ECAP passes was associated by Molodova et al. [20] to the increasing fraction of HAGBs in as-pressed microstructure allowing activationless nucleation of recrystallization and this behavior is noticed in this investigation too, as seen in Fig. 2. This trend fails after the sixth pass, where the activation energy increases, especially in the seventh pass. The activation energy in the present ETP copper ranges from 1.15 eV to 0.65 eV.

Viswanathan et al. reported higher activation energy values than the present ones. They found that migration of low angle boundaries was characterized by an activation energy of 49 kcal/mol (~2.13 eV) [22,40]. This value is close to the one of lattice

self-diffusion for copper, i.e. 47 kcal/mol (~2 eV) indicating that motion of low angle boundaries is controlled by dislocation climb via a lattice self-diffusion mechanism. On the other hand, the migration of random high angle boundaries is characterized by activation energies ranging from 26 to 30 kcal/mol (1.13–1.3 eV) indicating that motion is controlled by direct atom transfer across the boundary [22]. Accordingly, present results of activation energy at the first ECAP passes would be an indication that recrystallization in samples undergoing one or two passes is taking place by migration of high angles boundaries [22].

Schafner et al. [37] also found that the activation enthalpy of copper shows a strong decrease with strain. They argued that although this decrease might be caused by the high vacancy concentration produced by SPD, the concentration is already very high at small strains and becomes constant at larger deformations. They suggest that internal stresses decrease the activation enthalpy for the motion of dislocations and/or vacancy agglomerates and thus enhance the diminution of the annealing temperature [41].

As already mentioned, Molodova et al. [20] reported in a severely deformed material with a large fraction of high angle boundaries, that there is virtually no need for thermal activation of the nucleation stage of the recrystallization process, since the boundaries are mobile and can be easily set off. For this reason, the apparent activation energy for nucleation is negligible ($Q_N \rightarrow 0$). Accordingly, they predicted a theoretical activation energy value for copper of $Q_R = 0.75$ eV, although experimentally, they found lower values (~0.68 eV) for copper deformed by ECAP after 12 passes. They finally argued that the only way to decrease the activation energy in this approximation is an acceleration of the nucleation rate during recrystallization [20]. The predicted values are similar to the activation energy values found in this work after the fourth pass ($Q_R = \sim 0.75$ eV). However, in the fifth and 16th passes lower values are obtained ($Q_R = \sim 0.65$ eV), which according to the suggestions from Molodova et al. [20], could be attributed to an increasing ease of nucleation, owing to the high density of high angle boundaries, as seen in Fig. 3. A special case is observed in the seventh pass, where the higher activation energy value could be attributed to a more deformed microstructure (higher amount of subgrains), which is corroborated by a diminution in the peak temperature as shown in Fig. 8.

3.5. Mechanical properties

The true stress–true strain curves of ETP Cu severely deformed by ECAP at room temperature are shown in Fig. 13. In the current investigation the yield stress was determined as the stress of the proportionality limit at the beginning of yielding, except in the 0 passes where the value was measured according to 0.2% criteria deformation. The longitudinal specimens of the annealed ETP Cu exhibit a yield strength of 87.94 MPa with a total elongation of ~65%, while transversal specimens present a yield strength of 139.12 MPa with a total elongation of ~52%. In both cases after only one ECAP pass, which corresponds approximately to a strain of 1, a strong increase in strength with a significant decrease in ductility was observed.

One can notice that the largest strength for ETP copper in longitudinal section was obtained for the samples deformed after 6 passes (~391 MPa). However in terms of ductility, this sample shows uniform elongation values of ~11%. In transversal section the largest UTS was obtained in the sample after 7 passes (~419 MPa) with an uniform elongation of ~15%.

Dalla Torre et al. [42] found similar values for copper about uniform elongation. They reported a low total elongation that remained approximately constant between 8% and 10% over all passes (16 passes). However, the uniform elongation increases

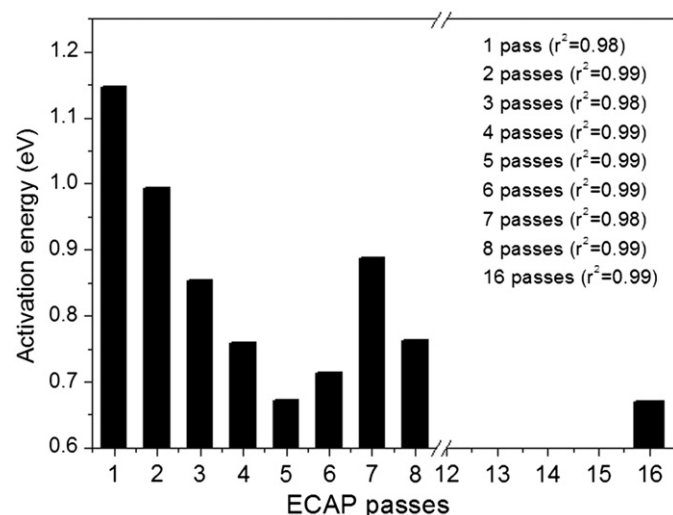


Fig. 12. Activation energy of ETP copper as function of the ECAP passes.

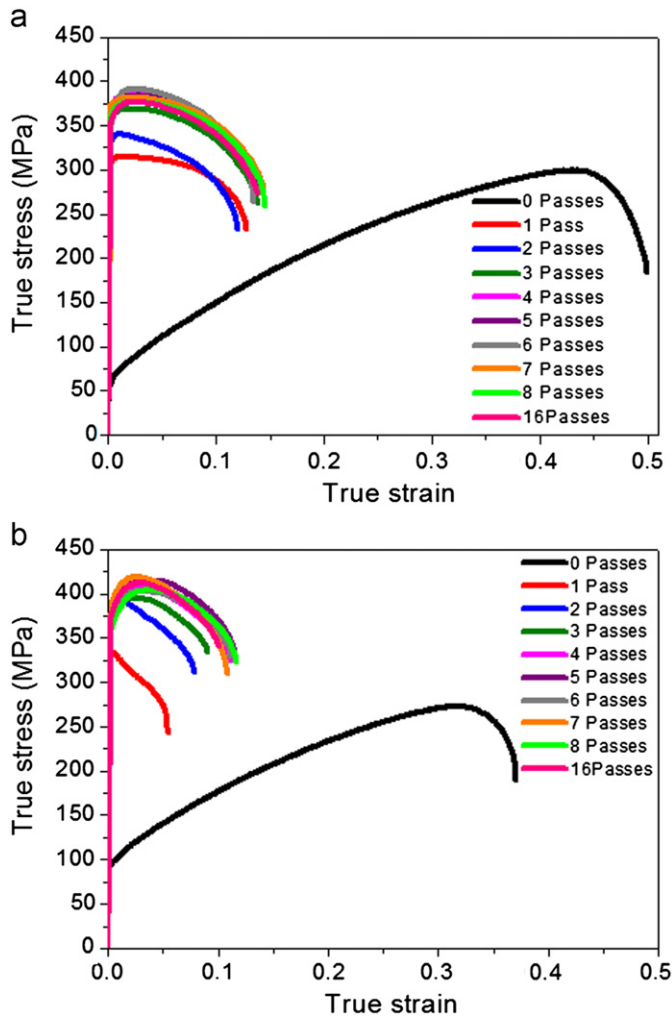


Fig. 13. True stress–strain curves for ETP Cu. (a) Longitudinal and (b) transversal sections.

from 0.75% up to 2.5% with the number of passes. They explained that increase in uniform elongation with the number of passes is due to a lower decrease in the work hardening rate when the stress increases. According to the literature, for the ECAP route Bc the microstructure is restored every 4 passes. However, one can notice here that the largest strengths correspond to passes in which the microstructure is not restored. Nevertheless, mechanical properties after 4, 8 and 16 passes remain quite similar. On the other hand in materials showing a relatively fast necking phenomenon, a better evaluation of ductility is the measure of the percentage in reduction of the area (%RA) of the fractured specimen. For this purpose the fracture surface was evaluated using a scanning electron microscope [43]. Results are illustrated in Figs. 13–14. It is important to note that in longitudinal section the reduction of the area decreases with the number of passes similarly to the increase of strength and in transversal section a higher fluctuation of the %RA occurs due to the preferential texture that appears in the material, as it was determined in a previous investigation about the evolution of texture for the ETP copper [44].

Fig. 14 shows that the fracture behavior is controlled by a classical ductile mechanism of initiation, growth and cavities coalescence (dimples) on a finer scale. Initiation of cavities is the most important. There are two categories of dimples of transcrystalline ductile fracture: large dimples, formed by the decohesive mechanism in the inclusion–matrix interphase and

small dimples which are initiated probably by the dislocation mechanism [43,45]. Assuming that the dislocations move towards the nanograin boundary, the dislocation density increases with the deformation passes (1–16 passes). Then, the transformation of the dislocations into the multiple unstable crack dislocation, which is the nucleus of cavity initiation, is achieved. The next stages, i.e. growth and cavity coalescence, follow the usual mechanism [43]. After several passes by ECAP, the number of dimples increases, the size of the dimples is finer and more diversified in local regions, as shown in Fig. 14b–d. It is clearly seen that the sample with 6 ECAP passes in longitudinal section displays higher ductility than the sample with 7 passes in transversal section because the size of its dimples is larger.

The dependence of the mechanical properties (YS (0.2%), UTS, %RA) on the pass number is shown in Fig. 15. The values of yield strength (YS) and ultimate strength (UTS) gradually rise up with the increase in strain and consequently with the number of ECAP passes. After 2–4 passes the curves reach a plateau in transversal and longitudinal sections. Zhang et al. [46] reported that between 1 and 4 ECAP passes, the dislocation density increases extremely, strength being enhanced basically through blocking dislocations motion by preexisting dislocation cells/walls, and ductility dramatically decreases because of the sharply increased dislocation density that nearly reached the saturation.

The YS is very close to the UTS after one or more passes. It can be observed, that the ductility decreases with the increase in strain. Saturation after 2 passes is observed in longitudinal sections. Zhang et al. [46] also reported that this behavior is mainly owing to two aspects of the contribution of HAGB. (1) The presence of HAGB will help to hinder and block dislocations, which is conducive to increasing the working hardening capacity and improving the ductility for materials prepared by SPD. (2) The evolution of HAGB favors the microstructure uniformity so as to homogenize the plastic deformation, improving the ductility (see Fig. 4b). It is worth mentioning that more scatter is noticed in the results corresponding to the transversal section. A saturation effect, like the one noticed in longitudinal section was observed in previous studies on Cu and Al alloy 3003 [11,47]. The different behavior in the material regarding the transversal and longitudinal sections would be an indication of the formation of preferred textures [4].

Habibi et al. found similar values for copper by equal channel angular rolling process (ECAR), which showed nanograins of ~ 70 – 200 nm in size. Tensile test showed that the yield strength significantly increased after the first pass followed by a gradual increase with further increase in pass up to 7-pass, while tensile strength did not experience much variation. The maximum strength has been obtained at 7-pass and further deformation declined it. Also ECAR process causes the significant reduction in elongation. A good combination of high yield strength and moderate ductility was obtained in 7-pass ECARed pure copper [17].

In the case of hardness, a gradual increment with the strain is apparent until the second pass in transversal section and the fourth pass in longitudinal section. After these, the values reach virtually constants levels and little changes upon further deformation having an almost constant value of 145 HV in both cases.

4. Conclusions

The microstructure and misorientation boundaries were evaluated by means of EBSD. During the first ECAP pass the microstructure developed a large fraction of low angle boundaries, associated with subgrain formation. An heterogeneous ultra-fine grain structure with an average grain size of $0.46 \mu\text{m}$ and $0.49 \mu\text{m}$ was obtained after 8 and 16 passes, respectively. Annealing twins

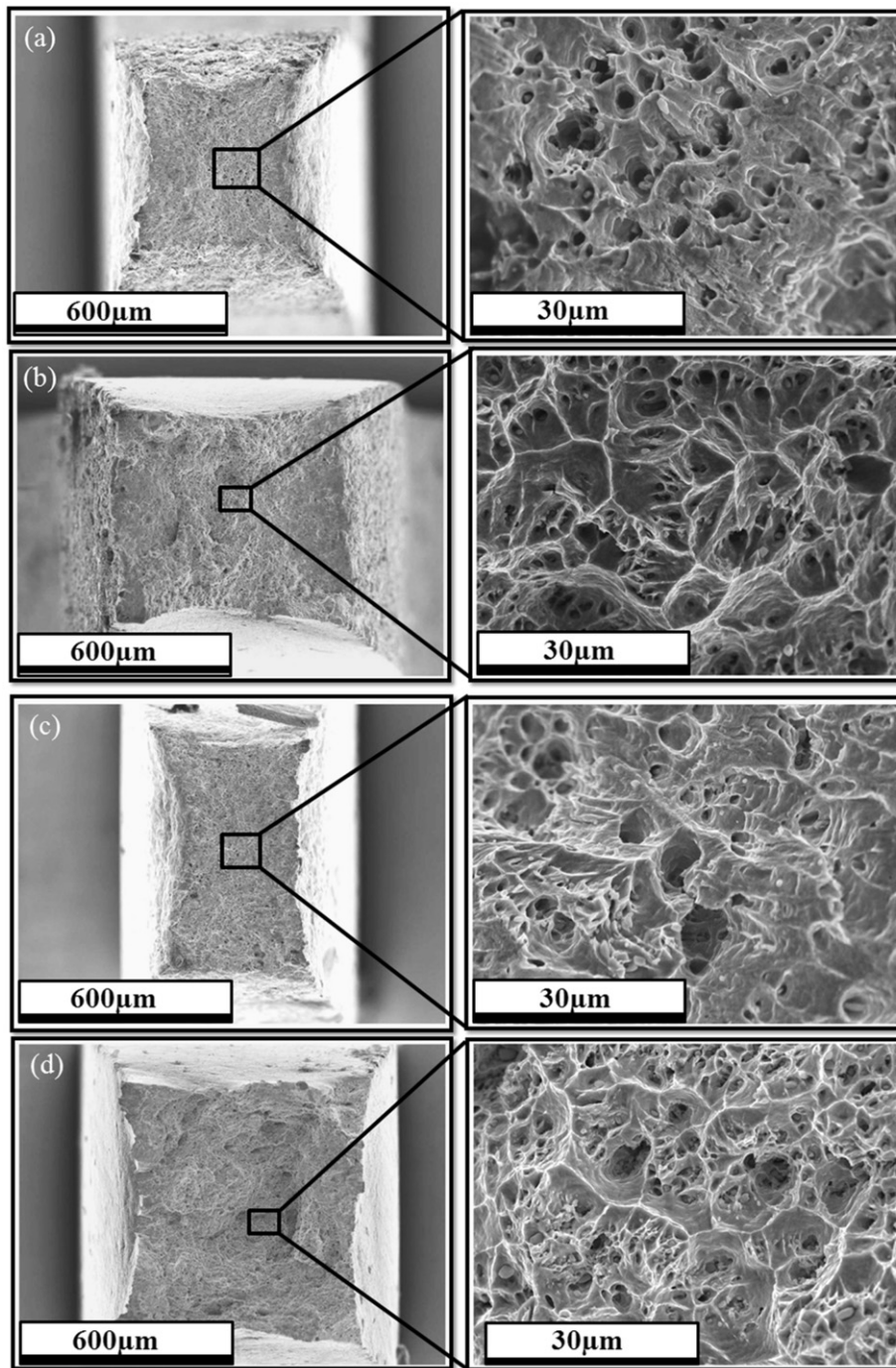


Fig. 14. Fracture area. ETP Cu in longitudinal section (a) 0 passes, (b) 6 passes; transversal section (c) 0 passes, and (d) 7 passes.

were practically eliminated (2.06%) after the first ECAP pass, but the amount of $\Sigma 3$ boundaries (CSL) increased progressively with the amount of severe plastic deformation.

The electrical conductivity values ($1/\rho$) of the ETP copper processed by ECAP decrease with the increase in strain, reducing the conductivity of the material with approximately 2% IACS (for the sample with 16 passes of ECAP), but maintaining the value of conductivity within the limits of the field of application. The variations of the electrical conductivity with the number of ECAP passes are mainly explained in terms of the vacancy concentration rather than on the energy associated with dislocations and boundaries. This is in agreement with the slight diminution of the

electrical conductivity when refining the microstructure even at submicrometric level.

The temperatures associated to the recrystallization process (T_0 and T_p) decrease with the increase in deformation. The value of the stored energy in the first ECAP pass is relatively low, 0.7731 J/g (for a heating rate of 10 °C/min), but increases continuously until the eighth pass and then remains fluctuating around $\sim 0.93 \pm 0.07$ J/g for the following ECAP passes, especially at low heating rates. The values of C_v obtained in this study ($C_v \sim 3 \times 10^{-4}$) have the same order of magnitude as the equilibrium vacancy concentration ($C_v \sim 1.2 \times 10^{-4}$) near the melting point ($\sim 1080^\circ\text{C}$), which is 16 orders of magnitude larger

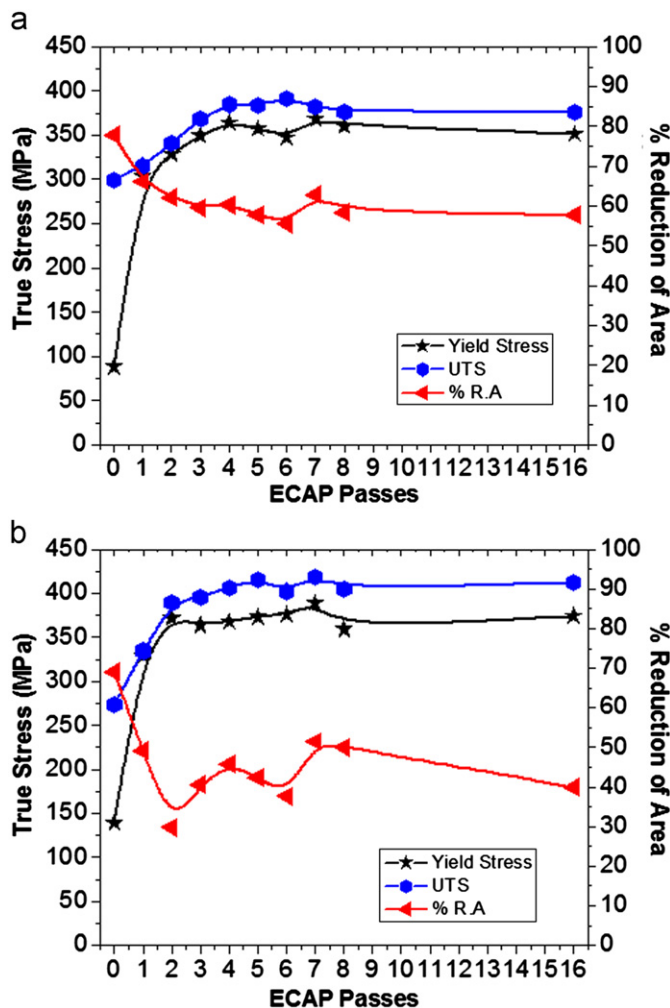


Fig. 15. Evolution of the mechanical properties of ETP copper during ECAP. (a) longitudinal and (b) transversal sections.

than room temperature ($C_v = \sim 1.4 \times 10^{-20}$). The very large excess of vacancies was most probably formed due to severe plastic deformation during ECAP.

The improvement in mechanical properties (UTS and YS) and hardness occurs gradually with the number of ECAP passes. Saturation after 2–4 passes is observed in transversal and longitudinal sections. In the longitudinal section, ductility decreased gradually with the number of ECAP passes, while in the transversal section a random behavior was noticed.

Acknowledgments

Authors thank the funding received through project CICYT MAT2008-06793-C02-01 (Spain) and the support of the Electron Microscopy Service (EBSD analysis, I. Lopez-Insa) and the Biomaterials Group (DSC measurements, M. Molmeneu) of the Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica of the Universitat Politècnica de Catalunya. The authors are also grateful to La Farga Lacambra for donating the material and their support and technical assistance to achieve this research work.

References

- [1] J.M. Ziman, in: J.M. Ziman (Ed.), *The Physics of Metals*, 1, Cambridge University Press, 1969.
- [2] J.S. Galsin, *Impurity Scattering in Metallic Alloys*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, p. 109.
- [3] R.E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, 2nd ed., Springer, Verlag, USA, 1993.
- [4] R. Valiev, T.G. Langdon, *Prog. Mater. Sci.* 51 (2006) 881–981.
- [5] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 103–89.
- [6] A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida, *CIRP Ann. – Manuf. Techn.* 57 (2008) 716–735.
- [7] V.M. Segal, *Mat. Sci. Eng. A* 476 (2008) 178–185.
- [8] Y. Zeng, S. Mu, P. Wu, K.P. Ong, J. Zhang, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 345–354.
- [9] S.A. Hosseini, H. Daneshmanesh, *Mater. Des.* 30 (2009) 2911–2918.
- [10] C.S. Çetinarslan, *Mater. Des.* 30 (2009) 671–673.
- [11] S. Ferrasse, V.M. Segal, K.T. Hartwig, R.E. Goforth, *Metall. Mater. Trans. A* 28 (1997) 1047–1057.
- [12] F.H. Dalla Torre, A.A. Gazder, E.V. Pereloma, C.H.J. Davies, *Mater. Sci.* 42 (2007) 1622–1637.
- [13] C.F. Gu, C.H.J. Davies, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 1791–1799.
- [14] W.Q. Cao, C.F. Gu, E.V. Pereloma, C.H.J. Davies, *Mater. Sci. Eng. A* 492 (2008) 74–79.
- [15] Y. Zhang, J.T. Wang, C. Cheng, J. Liu, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 7326–7330.
- [16] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon, *Acta Mater.* 45 (1997) 4733–4741.
- [17] A. Habibi, M. Ketabchi, M. Eskandarzadeh, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 1085–1090.
- [18] A. Godfrey, Q. Liu, *Scr. Mater.* 60 (2009) 1050–1055.
- [19] T. Ozawa, *Thermochimica Acta* 203 (1992) 159–165.
- [20] X. Molodova, G. Gottstein, M. Winning, R.J. Hellmig, *Mater. Sci. Eng. A* 460–461 (2007) 204–213.
- [21] N. Lugo, N. Llorca, J.J. Suñol, J.M. Cabrera, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 2264–2273.
- [22] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd ed., Pergamon press Oxford, United Kingdom, 2004.
- [23] A.L. Etter, T. Baudin, C. Rey, R. Penelle, *Mater. Charact.* 56 (2006) 19–25.
- [24] W.H. Huang, C.Y. Yu, P.W. Kao, C.P. Chang, *Mater. Sci. Eng. A* 366 (2004) 221–228.
- [25] Y. Estrin, N.V. Isaev, S.V. Lubenets, S.V. Malykhin, A.T. Pugachov, V.V. Pustovalov, E.N. Reshetnyak, V.S. Fomenko, L.S. Fomenko, S.E. Shumilin, M. Janecek, R.J. Hellmig, *Acta Mater.* 54 (2006) 5581–5590.
- [26] F. Salimyanfard, M.R. Toroghinejad, F. Ashrafzadeh, M. Jafari, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 5348–5355.
- [27] C.X. Huang, H.J. Yang, S.D. Wu, Z.F. Zhang, *Mater. Sci. Forum* 584–586 (2008) 333–337.
- [28] G.T. Gray III, P.S. Follansbee, C.E. Frantz, *Mater. Sci. Eng. A* 111 (1989) 9–16.
- [29] L.E. Murr, E.V. Esquivel, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1153–1168.
- [30] G. Wang, S.D. Wu, L. Zuo, C. Esling, Z.G. Wang, G.Y. Li, *Mat. Sci. Eng. A* 346 (2003) 83–90.
- [31] N. Takata, S.H. Lee, N. Tsuji, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1757–1760.
- [32] K. Hanazaki, N. Shigeiri, N. Tsuji, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 5699–5707.
- [33] Y.G. Ko, S. Namgung, B.U. Lee, D.H. Shin, *J. Alloys Compd.* 504 S (2010) 448–451.
- [34] M. Grané, Personal communication (2012).
- [35] D. Setman, *Lattice defects in HPT processed fcc nanometals studied by differential scanning calorimetry*. Ph.D. Thesis, Wien, Austria, 2010.
- [36] J. Gubicza, S.V. Dobatkin, E. Khosravi, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 6102–6104.
- [37] E. Schaffler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zehetbauer, *Mater. Sci. Eng. A* 410–411 (2005) 169–173.
- [38] Y. Amouyal, S.V. Divinski, L. Klinger, E. Rabkin, *Acta Mater.* 56 (2008) 5500–5513.
- [39] W. Blum, Y.J. Li, K. Durst, *Acta Mater.* 57 (2009) 5207–5217.
- [40] R. Viswanathan, C.L. Bauer, *Acta Metall.* 21 (1973) 1099–1109.
- [41] H. Jiang, Y.T. Zhu, D.P. Butt, I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, *Mater. Sci. Eng. A* 290 (2000) 128–138.
- [42] F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P.F. Thomson, C.H.J. Davies, E.V. Pereloma, *Acta Mater.* 52 (2004) 4819–4832.
- [43] M. Besterici, T. Kvačák, L. Kováč, K. Sülleiová, P. Kulu, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 12 (2006) 340–348.
- [44] O.F. Higuera and J.M. Cabrera. *Materials Research* (in press).
- [45] J. Yanagimoto, J. Tokutomi, K. Hanazaki, N. Tsuji, *CIRP Ann. – Manuf. Technol.* 60 (2011) 279–282.
- [46] Z.J. Zhang, Q.Q. Duan, X.H. An, S.D. Wu, G. Yang, Z.F. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4259–4267.
- [47] S.V. Dobatkin, J.A. Szpunar, A.P. Zhilyaev, J.Y. Cho, A.A. Kuznetsov, *Mater. Sci. Eng. A* 462 (2007) 132–138.