

## RECOCIDO

### Observaciones complementarias a la lectura del Cap. 6 del texto de Smith (3ª edición)

#### 6.1.

El recocido es un tratamiento térmico en el cual la transformación relevante es una modificación en la estructura de granos y defectos cristalinos (vacancias y dislocaciones), con el consiguiente cambio en las propiedades mecánicas. (De haber transformaciones de fase de interés, habría que considerarlas complementariamente).

Nos interesan los fenómenos de recuperación, recristalización y crecimiento de tamaño de grano, durante un recocido; el mecanismo de estos fenómenos se basa en difusión atómica. Ver Figuras A y B adjuntas. Estos fenómenos involucran la disminución de defectos cristalinos metaestables tales como dislocaciones y bordes de granos, así como vacancias producidas por deformación plástica, más allá de la concentración de equilibrio. Ver Tabla A.

Hay que considerar que los fenómenos de recuperación y recristalización no necesariamente son secuenciales en el tiempo, durante un recocido. Obsérvese que la variable de la Fig. 6.1 es temperatura y no es tiempo. En este gráfico no se indica el tiempo, pero se supone que éste es suficiente como para que a la temperatura considerada se alcance a producir la transformación que corresponda.

Tal como en la clase, en adelante supondremos que, para precisar las condiciones y simplificar la situación:

- Se trata de un material monofásico, y donde no hay otras transformaciones al estado sólido que las que involucran a defectos cristalinos.
- El material considerado ( $t = 0h$ ) ya viene en estado recocido; es decir, blando y con una baja densidad de dislocaciones.

Para que durante un recocido ocurra cualquiera de los tres fenómenos citados debe haber movilidad atómica, lo cual significa que la temperatura debe ser a lo menos  $0,3-0,4 T_f$  [K]; para la recristalización debe ser aún mayor. Además, para que ocurra recuperación o recristalización se requiere una deformación mínima. Tal deformación mínima es mayor para la recristalización que para la recuperación. Si el material recocido inicial ( $t = 0h$ ) fuese introducido nuevamente en un horno de recocido y sin deformación en frío aplicada entre los dos recocidos, entonces sólo se tendría,

durante el segundo recocido, crecimiento de tamaño de grano.

Además, tal como lo sugiere la Fig. 6.1, las temperaturas de recuperación son inferiores a las de recristalización. Sin embargo, si la deformación aplicada previamente en frío no fuese suficiente, a alta temperatura, podría no haber recristalización. Podría haber recuperación seguida de crecimiento de tamaño de grano, o bien directamente, como ya se comentó, crecimiento de tamaño de grano.

Supongamos que al material recocido inicial le aplicamos una deformación plástica en frío impuesta tal que en el recocido ulterior sí se producirá recristalización. Entonces, tal como se ve en el Problema Ejemplo 6.1, la recristalización completa se podrá producir en un rango de temperaturas de recocido. Es decir no hay una única temperatura de recocido. Dentro de tal rango, a mayor temperatura de recocido se requerirá un tiempo menor para completar la recristalización. Obviamente, a mayor temperatura, mayor será la cinética atómica y menor el tiempo requerido para completar la transformación. Como se ve en el ejemplo numérico, la cinética es tipo Arrhenius; es decir, hay una dependencia exponencial, dependiente de una pseudoenergía de activación  $Q$ . Estrictamente,  $Q$  no es una verdadera energía de activación, sino que más bien una pseudoenergía de activación; en efecto, el valor de  $Q$  es dependiente del valor de la deformación plástica impuesta. A mayor deformación plástica menor será el valor de  $Q$ , y a una temperatura dada más fácil será recristalizar. En un caso extremo, si la deformación plástica fuese nula, el valor de  $Q$  sería muy elevado y podría no haber recristalización. Para que  $Q$  fuese una verdadera energía de activación, ella debería ser una verdadera constante y, en particular, no debería depender de la deformación plástica.

La Figura 6.8 ilustra la cinética (velocidad de recristalización) de un aluminio que fue deformado plásticamente en frío en una cantidad específica: 75%, (probablemente por laminación, considerando el % de reducción del espesor). Allí aparecen los tiempos de inicio y de fin de la recristalización en función de la temperatura. Nótese que para emplear la ecuación exponencial hay que trabajar en escala absoluta de temperatura. (El porcentaje de recristalización se mide por metalografía cuantitativa). Ver también la Figura C de este apunte.

¿De qué depende el tamaño de grano al final de la recristalización? Por definición, el final de la recristalización corresponde al instante en que todos los granos antiguos deformados han cristalizado recién, y aún no se produce un crecimiento de tamaño de grano significativo. Respuesta:

- Depende de la deformación plástica impuesta. A mayor deformación, mayor número de núcleos en un grano antiguo, y más fino serán los granos recristalizados que nuclearon y crecieron a expensas de dicho grano.
- También depende del tamaño de grano inicial. Mientras más fino sea el tamaño de grano inicial, más fino será el tamaño de grano final

Cabe señalar que la temperatura de recocido no influye sobre el tamaño de grano recristalizado. En el rango de temperaturas en que se produce la recristalización y en el entendido de que la deformación plástica previa es suficiente para recristalizar, la temperatura de recocido sólo afecta el tiempo necesario para completar la recristalización.

Por deformación plástica en frío se multiplican las dislocaciones, ello explica por qué los materiales se endurecen por deformación plástica. Complementariamente, el movimiento de estas dislocaciones, a las cuales les aparecen unos codos, también hay multiplicación de vacancias. Las vacancias no tienen un efecto directo sobre las propiedades mecánicas, aunque sí, por ejemplo, sobre la conductividad eléctrica. Además, una mayor concentración de vacancias significa que a altas temperaturas, la difusión atómicas muy rápida; esto se debe a las vacancias permiten la movilidad atómica, particularmente en cristales densos. La eliminación de estas vacancias se da preferentemente durante la recuperación, ya que no se requiere mucha energía térmica para eliminarlas. Cuando se hace un recocido de recristalización, la mayor parte de las vacancias podría ser eliminada durante el período de calentamiento.

¿Qué transformaciones ocurren entonces durante la recuperación? O, lo que prácticamente lo mismo: ¿cómo ocurre la recuperación? En relación con las dislocaciones, como se dijo en clase: las dislocaciones de distinto signo se buscan y se cancelan, en tanto que las dislocaciones remanentes se reordenan en superficies llamadas paredes de celdas o subbordos de grano. Estos subbordos de grano generan subgranos (o celdas) dentro de los granos antiguos. Además, se eliminan las

vacancias en exceso generadas por la deformación plástica en frío. Por una razón específica, ver Fig. 6.4, al reordenamiento de las dislocaciones remanentes en subbordos de grano, también se le llama poligonización; por ello es que en ocasiones el vocablo poligonización se emplea como sinónimo del de recuperación.

Aclaración de la Fig. 6.3. Se trata de observaciones por microscopía electrónica de transmisión de un material metálico sometido a deformación en frío y luego a recocido:

- a) Material altamente deformado en frío, con una alta densidad de dislocaciones. También se distinguen subgranos, formados por ordenamiento de las dislocaciones durante la deformación en frío (no durante el recocido).
- b) Como resultado de un recocido (302 °C, 1 h) se produce recuperación. Disminuye significativamente la densidad de dislocaciones y los subbordos de grano se ven mucho mejor definidos.
- c) El mismo material de b) es recocido a una temperatura mayor que en b). Aquí (316 °C, 1h); se obtiene recristalización y un cierto crecimiento de tamaño de grano. (Las líneas curvas y paralelas que se observan son “contornos de extinción”, debidas a la topografía de la muestra, y no se relacionan con la estructura interna del material).

Aclaración de la Fig. 6.5 y del párrafo del texto principal que está bajo la Figura 6.5 y que se inicia por “La recristalización tiene lugar ...”. Recuértese **que la recristalización se da por un mecanismo de nucleación y de crecimiento** de granos nuevos recristalizados (blandos y con una baja densidad de dislocaciones), a expensas de los granos antiguos (deformados, duros y con una alta densidad de dislocaciones). Las figuras a y b) simplemente corresponden a dos formas (mecanismos) de **nucleación** de los granos de recristalización: a) núcleo dentro de un grano antiguo; b) núcleo junto a un borde de grano antiguo. En seguida, al crecer un grano nuevo, el borde de grano frontera entre el grano nuevo y el viejo, se aleja del centro de curvatura de este borde de grano; tal centro está ubicado dentro del grano nuevo. La dirección de este desplazamiento de ese borde de grano está ilustrado con flechas en la Figura 6.5.

En materiales monofásicos como los que estamos considerando (Cu, latón 70-30, etc.) la dureza o límite elástico depende de dos factores: de la densidad de dislocaciones y del tamaño de grano, ver capítulo 5.6. A igual densidad de

dislocaciones, la dureza del material aumenta si el tamaño de grano es mayor; además, para un tamaño de grano dado, a mayor deformación plástica, mayor densidad de dislocaciones y, por ende, mayor dureza. Si el material inicial estuviese muy deformado (y muy endurecido) entonces al recrystalizar por recocido aparecerán granos más blandos (con menos dislocaciones) y más finos que los anteriores. En términos netos, el material será más blando, pues el afinamiento de tamaño de grano por recrystalización (que contribuye a aumentar la dureza) no logra compensar el importante ablandamiento por eliminación de dislocaciones. Una medida de microdureza permite medir la dureza dentro de un grano (contribución de las dislocaciones) en tanto que una medida de macrodureza (Rockwell, por ejemplo), al involucrar a varios granos, mide las contribuciones sumadas de las dislocaciones y los bordes de grano. Una de las ventajas de la recrystalización es que se obtiene un tamaño de grano fino que es más dúctil que uno grueso; también es más duro, a igual densidad de dislocaciones. Otra ventaja es que en un material de solidificación (lingote) el tamaño de grano es muy heterogéneo; con los procesos de deformación plástica (laminación en caliente controlada, en Huachipato) es posible afinar el grano y hacerlo homogéneo.

Una deformación plástica en caliente es, conceptualmente, como una deformación en frío y recocido simultáneos; esto es, la deformación induce dislocaciones especialmente, pero, como está caliente, en el material se pueden ir produciendo simultáneamente o algo después los fenómenos propios de un recocido. Así es como un material deformado en caliente es más blando que uno deformado en frío.

#### **Comentarios sobre los 6 puntos de la página 153.**

1. Correcto y claro.
2. Correcto: a mayor deformación (distorsión del cristal) mayor tendencia habrá a la recrystalización. Como será más fácil recrystalizar, esto se podrá hacer a menor temperatura. En la ecuación exponencial, la pseudobarrera de potencial  $Q$  decrece con la cantidad de deformación plástica.
3. Correcto. Si la temperatura aumenta, la difusión se hace más rápida, y se requerirá menos tiempo para completar la transformación.
4. Es correcto que el tamaño al final de la recrystalización depende principalmente de la cantidad de deformación. Pero

también depende del tamaño de grano inicial.

5. Correcto, en estrecha relación con la aclaración del anterior punto 4.
6. Correcto. Mientras más puro es el material, más fácil será el avance del borde de grano entre un grano nuevo y uno nuevo, durante el crecimiento de la recrystalización. El que sea más fácil, permite hacerlo eficientemente a menores temperaturas. Al haber impurezas disueltas, estas tienden a difundir a los bordes de granos, y un borde de grano con una nube de impurezas se mueve más lentamente que un borde de grano limpio.

Un concepto delicado es aquel de temperatura de recrystalización. Ello porque un material no tiene una única temperatura de recrystalización, pues la recrystalización se da en todo un rango de temperaturas. Sin embargo, se acostumbra usar definiciones como la siguiente. Se puede definir como temperatura de recrystalización a aquella en que en un determinado tiempo se alcanza un grado avanzado de recrystalización. Por razones prácticas, usualmente tal tiempo es 1 h o 0,5 h, y el grado de recrystalización alcanzado es un 95%. El grado de recrystalización se mide, con un cierto error experimental, sobre metalografías; además hacia el final de la recrystalización, el porcentaje de recrystalización crece asintóticamente, es decir, lentamente; por ello se adopta valores como un 95%, más que un 100%. Es en este tipo de definición que debe enmarcarse lo expresado en el punto 6 de la pág. 153.

#### **Deformación Plástica en Caliente**

Muchos procesos de deformación plástica de metales se realizan exitosamente en caliente. Para empezar, el material está más blando que a temperatura ambiente, lo cual significa que se pueden imponer grandes deformaciones, bajo esfuerzos razonables y sin fracturar el material.

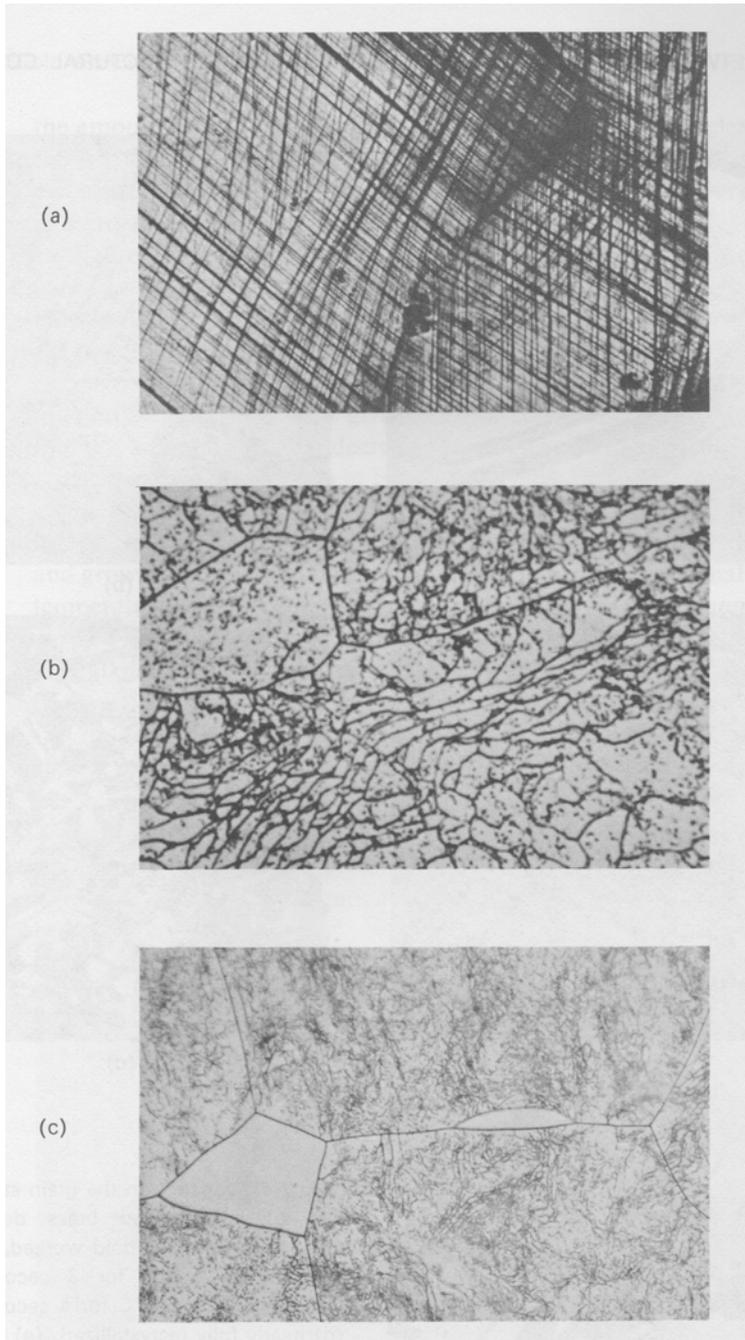
Aquí debe tenerse presente que se aplica la deformación plástica, con el consiguiente aumento de dislocaciones, mientras el metal está caliente. De modo que los tres fenómenos analizados (recuperación, recrystalización y crecimiento de tamaño de grano) se pueden dar simultáneamente con la deformación o, por ejemplo, en los tiempos de espera entre dos pasadas de laminación. Mientras más rápida sea la velocidad de deformación, menos efectiva va a ser la recuperación o recrystalización dinámica (dinámica: en forma simultánea con la deformación); entonces, mayor será la densidad de dislocaciones retenidas y más duro será el material durante el proceso de deformación en

caliente. Así, el límite elástico en caliente del material es fuertemente dependiente de la velocidad de deformación. (También una mayor velocidad de deformación dificulta el rápido deslizamiento cruzado de dislocaciones helicoidales, especialmente en el caso de materiales con baja energía de falla de apilamiento).

Como a altas temperaturas el control de espesores finos y de buenas terminaciones superficiales se hace más difícil, es frecuente que en ciertos productos las últimas pasadas de laminación para llegar a un producto final se hagan en frío. Incluso se emplean rodillos en frío especiales (con baja rugosidad).

Nótese que por deformación plástica en caliente, no sólo se modifica la forma externa del material. En efecto, se puede desarrollar, a partir de una estructura de granos muy heterogénea

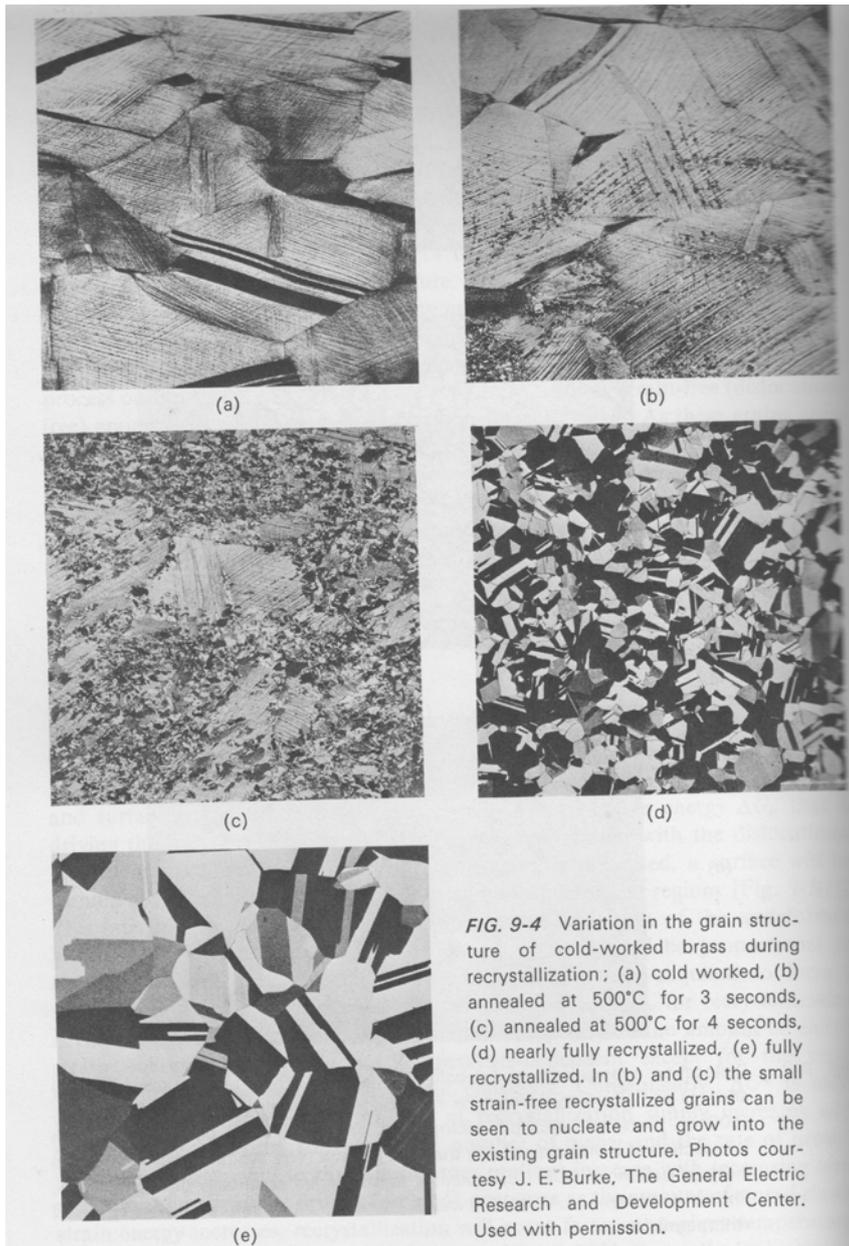
(por ejemplo, propia de un lingote de solidificación), una más fina y homogénea, como resultado particularmente de la recristalización.



**Figura A.**

Aleación Fe-3%p.Si mostrando, por metalografía óptica, el efecto de:

- a) Deformación inicial en frío. Se observan bordes de grano y líneas de deslizamiento. X150.
- b) Recocido de recuperación. X 1000.
- c) Recocido de recristalización. Se ven dos granos recristalizados “blancos” debido a haber sido poco atacados metalográficamente, en razón de la baja densidad de dislocaciones y a la ausencia de líneas de deslizamiento.



**FIG. 9-4** Variation in the grain structure of cold-worked brass during recrystallization; (a) cold worked, (b) annealed at 500°C for 3 seconds, (c) annealed at 500°C for 4 seconds, (d) nearly fully recrystallized, (e) fully recrystallized. In (b) and (c) the small strain-free recrystallized grains can be seen to nucleate and grow into the existing grain structure. Photos courtesy J. E. Burke, The General Electric Research and Development Center. Used with permission.

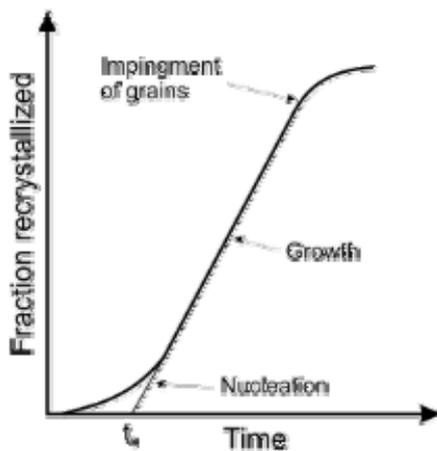
**Figura B.**

Efecto de la deformación plástica y de un ulterior recocido a 500°C sobre la microestructura de un latón inicialmente recocido. (Probeta pequeña). Aproximadamente, la arista de cada foto corresponde a aproximadamente a 0,5 mm. Microscopía óptica.

- a) Inmediatamente después de deformación en frío. Se observan bandas de deslizamiento y maclas no rectas.
- b) Después de 3s de recocido. La recristalización está por iniciarse (se necesita un tiempo, ver Figura 6.8).
- c) Después de 4s de recocido. Se detectan núcleos que ya han crecido algo, coexistiendo con granos antiguos no recristalizados.
- d) Material completamente recristalizado, o a lo menos en un 95%.
- e) Material que ya muestra el crecimiento de tamaño de grano. Se ven maclas rectas que revelan que los granos son bastante perfectos.

Tabla A. Transformaciones que ocurren durante el recocido de un material previamente deformado en frío.

Fenómeno o transformación estructural	Fuerza motriz termodinámica	Mecanismo específico, esto es, cómo ocurre la transformación
Recuperación	Disminuir G, disminuyendo la densidad de dislocaciones (y de vacancias). Respecto de la recristalización, se produce globalmente a menores deformaciones y a menores temperaturas	Las dislocaciones de distinto signo y misma naturaleza se cancelan. Además, las dislocaciones restantes se reordenan en subgranos (celdas) y aparecen subbordes de grano dentro de los granos antiguos; esto también se llama poligonización. Los granos antiguos no desaparecen. (También disminuye la densidad de otros defectos generados por deformación plástica, particularmente vacancias).
Recristalización	Disminuir G, disminuyendo la densidad de dislocaciones (y de vacancias). Se produce para deformaciones elevadas y temperaturas de recocido más altas que las de recuperación.	Por un mecanismo de nucleación y crecimiento, aparecen nuevos granos (casi libres de dislocaciones) que reemplazan a los antiguos (con muchas dislocaciones). Los nuevos granos son más finos; normalmente son equiaxiales y orientados cristalográficamente al azar.
Crecimiento de tamaño de grano	Disminuir G, disminuyendo la superficie de bordes de grano en un volumen de material. Se produce cuando ya la densidad de dislocaciones es suficientemente baja; esto es, cuando la recuperación y la recristalización ya no pueden darse.	Para eliminar los bordes de granos, los granos crecen en promedio y su número decrece. En cada instante, los granos más pequeños tienden a desaparecer, entregando su masa a los granos grandes vecinos inmediatos, que crecen. Al final quedan pocos granos grandes.



**Figura C.**

Cinética de la recristalización: gráfico fracción recristalizada en función del logaritmo del tiempo de recocido, para un valor de deformación dado y una temperatura de recocido dada.

La transformación se inicia lentamente; inicialmente hay un tiempo de incubación (preparación) de la recristalización. Luego hay un período de crecimiento a mayor velocidad. Finalmente, cuando la recristalización está muy avanzada, quedan pocos granos antiguos y los granos nuevos (sanos) se ponen en contacto, lo que hace que el avance de la transformación se haga más lento.