

## ESTUDIO DE LA RECRISTALIZACION EN UNA ALEACION CuSn

Gómez, Pablo E; González, Alfredo C.; Maffía, Ernesto G.\*; Marchiori, Flavio

Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, (UNLP), 1900, BA,  
(\*) Email: [ernesto.maffia@ing.unlp.edu.ar](mailto:ernesto.maffia@ing.unlp.edu.ar)

Palabras clave: recristalización, bronce, cinética

### INTRODUCCION

La recristalización y los fenómenos relacionados al recocido que ocurren durante el procesado termomecánico de los metales son de gran importancia e interés científico y tecnológico. En la actualidad existe una fuerte necesidad de establecer modelos cuantitativos que puedan aplicarse a los procesos de conformado para controlar y optimizar la microestructura y la textura de los productos terminados. Estos modelos requieren una comprensión más detallada de la recristalización de la que se tiene en el presente, en especial en tres cuestiones: la cinética, la microestructura y la textura.

Para estudiar estos aspectos de la recristalización se utilizan varias técnicas, siendo las principales: microscopía óptica, difracción de electrones retro dispersados (EBSD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microdureza, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El objetivo de este trabajo es estudiar e interpretar el fenómeno de recristalización, en particular su cinética, en una aleación Cu-12Sn utilizando microscopía óptica, medidas de dureza y microdureza y calorimetría diferencial de barrido.

### PARTE EXPERIMENTAL

La aleación utilizada para el estudio de la recristalización es una aleación Cu-12Sn producida en horno de fosa a partir de cobre y estaño puros, en fusión oxidante y utilizando cobre fosforoso para desoxidar. En primer lugar se somete la muestra as-cast a un homogeneizado a 650°C durante un tiempo de una hora. La muestra homogeneizada se deforma en frío hasta una deformación del 50% y entonces se le aplica un recocido a 450°C durante 15 min. El material resultante es un material totalmente recristalizado y de grano fino y homogéneo el cual es utilizado como material de partida para los tratamientos posteriores.

Se obtienen dos probetas del material de partida y se deforman en frío hasta deformaciones de 15% y 25%. De las probetas deformadas en frío se obtienen probetas para ser sometidas a un recocido a 450°C durante diferentes tiempos, entre 0 y 150 minutos.

Luego del recocido las probetas se preparan para ser observadas en el microscopio óptico y para efectuar medidas de microdureza. Las muestras se atacan con  $K_2Cr_2O_7$  seguido de  $FeCl_3$  y se obtienen micrografías a 200X con las cuales se estima la fracción recristalizada en cada una de ellas mediante metalografía cuantitativa. Los resultados obtenidos mediante metalografía cuantitativa se comparan con los obtenidos estimando la fracción recristalizada mediante las medidas de microdureza como se explica más adelante.

Por otra parte se aplica la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a una muestra deformada sin tratamiento para obtener parámetros cinéticos de la recristalización.

### Metalografía Cuantitativa

Con las micrografías obtenidas se estima la fracción recristalizada utilizando las técnicas de metalografía cuantitativa tradicionalmente utilizadas para medir fases o constituyentes, estas técnicas fueron utilizadas por primera vez para medir fracción recristalizada por Orsetti et al. [2], y desde entonces son ampliamente utilizadas en el estudio de la recristalización.

El método utilizado es el conteo de puntos, el cual está descrito en la Norma ASTM E562 y consiste básicamente en superponer una grilla de puntos sobre una micrografía y contar cuantos puntos caen sobre granos recristalizados y cuantos sobre granos deformados. La cantidad de conteos a realizar y la cantidad de puntos de la grilla se determinan a partir de tablas presentes en la norma, y el espaciamiento entre los puntos de la grilla se determina teniendo en cuenta el tamaño de grano. Con los conteos de cada probeta se calcula un promedio ( $P_p$ ) y con fórmulas establecidas en la norma se calcula el intervalo de confianza del 95%(95%CI), finalmente la fracción recristalizada está dada por la expresión:

$$X_v = P_p \pm 95\%CI$$

Los valores de fracción recristalizada se grafican en función del tiempo de recocido en escala logarítmica, para obtener la típica curva sigmoideal que describe la cinética de recristalización.

### Microdureza

Se toman medidas de microdureza a las muestras recocidas con una carga de 50g aplicada durante 10 segundos y observando las improntas con una magnificación de 500X. Se obtienen valores entre 140 y 200HV a partir de los cuales se estima la fracción recristalizada de cada probeta utilizando la siguiente ecuación:

$$X_{vi} = \frac{HV_{max} - HV_i}{HV_{max} - HV_{min}}$$

Donde  $HV_{max}$  es la microdureza medida en la probeta sin tratamiento,  $HV_{min}$  es la dureza correspondiente a la microestructura completamente recristalizada, y  $HV_i$  es la microdureza medida para el tiempo  $i$  de tratamiento.

### Calorimetría

Se realizan ensayos de calorimetría de una muestra deformada en frío, desde la temperatura ambiente hasta 450°C y a diferentes velocidades de calentamiento (10°C/min y 20°C/min). La muestra utilizada para los ensayos de calorimetría se obtiene por limado de una probeta deformada en frío, por lo cual, teniendo en cuenta la deformación incorporada en la preparación de la muestra, se desconoce el porcentaje de deformación exacto de la muestra sometida a calorimetría, siendo esta una de las limitaciones de la técnica.

A partir de las curvas DSC obtenidas, se obtiene la energía de activación de la recristalización a partir de las temperaturas de los picos exotérmicos correspondientes a la liberación de energía almacenada mediante la siguiente expresión:

$$Y = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + Constante$$

Donde  $E$  es la energía de activación,  $T_p$  es la temperatura del pico,  $R$  la constante de los gases e  $Y$  es un parámetro que es función de la temperatura del pico y de la velocidad de calentamiento y se define según diferentes modelos mediante las siguientes expresiones:

$$Y \text{ (Kissinger)} = \ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) [3]$$

$$Y \text{ (Ozawa)} = \ln(\alpha) [4]$$

$$Y \text{ (Boswell)} = \ln\left(\frac{\alpha}{T_p}\right) [5]$$

Si se grafica el parámetro Y en función de la temperatura del pico para diferentes velocidades de calentamiento se obtiene una recta cuya pendiente se relaciona con la energía de activación mediante la expresión:

$$E \text{ (kJ)} = -m \cdot R$$

Analizando el área de los picos exotérmicos se obtiene la curva sigmoideal de fracción recristalizada en función de la temperatura para recocidos isócronos, donde la fracción recristalizada a una cierta temperatura está dada por la expresión:

$$X_V = \frac{A_T}{A}$$

Donde  $A_T$  es el área a una temperatura dada y A es el área total del pico. A partir de estas curvas se obtiene la temperatura de recristalización para cada velocidad de calentamiento.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Microestructura

La Figura 1 muestra la evolución de la microestructura de la aleación Cu-12Sn, desde el estado deformado en frío un 25% hasta la microestructura recristalizada casi completamente conseguida luego de 120 minutos de tratamiento.

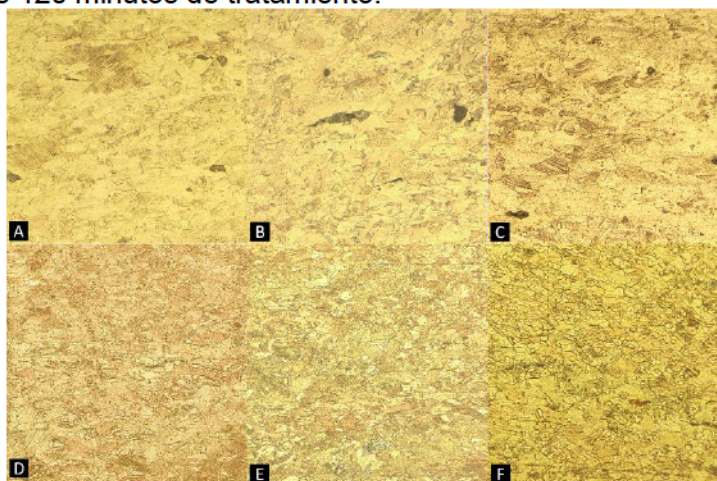


Figura 1 - Evolución de la recristalización en una muestra deformada en frío un 25%, para diferentes tiempos de recocido: (A) Deformada en frío, (B) 15 minutos, (C) 30 minutos, (D) 45 minutos, (E) 60 minutos, (F) 120 minutos. Atacadas con  $K_2Cr_2O_7$  y  $FeCl_3$ , observada a 200X.

### Cinética de recristalización

Siguiendo los procedimientos descritos en la parte experimental, se estima la fracción recristalizada de cada probeta mediante metalografía cuantitativa y mediante microdureza, y los valores obtenidos se grafican en función del tiempo en escala logarítmica, obteniendo las curvas que se muestran en las figuras 2 y 3.

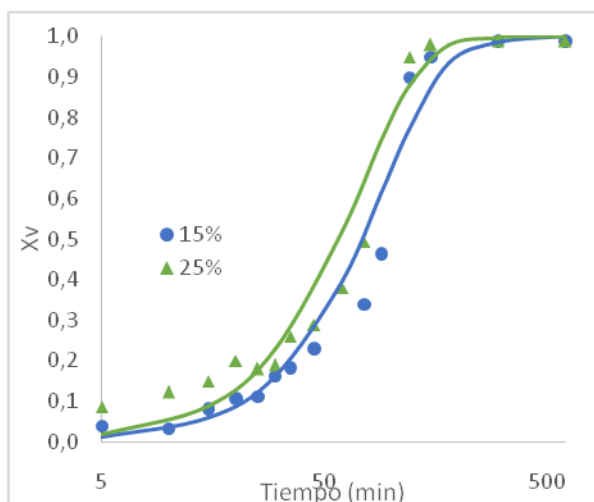


Figura 2 - Fracción Recristalizada (estimada mediante microscopía óptica) en función del tiempo de recocido.

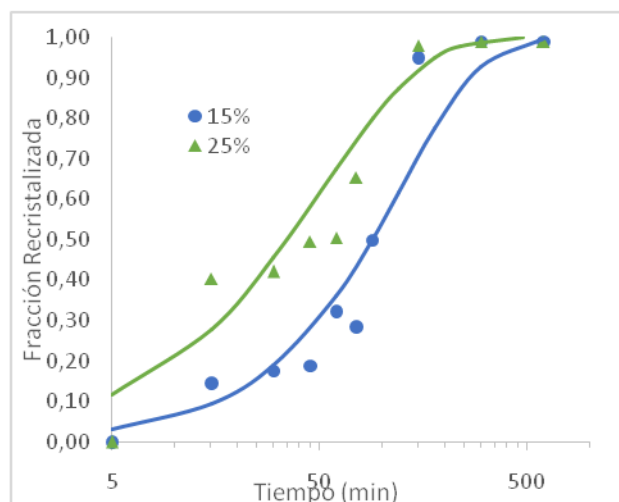


Figura 3 - Fracción Recristalizada (estimada mediante microdureza) en función del tiempo de recocido

Se observa que ambas curvas tienen la característica forma sigmoideal y que tal como se esperaba, la recristalización ocurre más rápidamente en la muestra con mayor porcentaje de deformación, haciendo que la curva de la muestra deformada un 25% se encuentre a la izquierda de la curva de la muestra deformada un 15%. Comparando las curvas obtenidas mediante las diferentes técnicas, se observa que estimando la fracción recristalizada mediante microdureza se obtienen valores de fracción recristalizada más alta para un mismo tiempo de tratamiento. Esto indica que el cálculo de fracción recristalizada mediante los datos de microdureza tiene un error menor, ya que si bien el cálculo por microdureza es indirecto porque se basa en una propiedad en lugar de la microestructura, este cálculo está menos sujeto a el criterio del observador que el cálculo de fracción recristalizada por metalografía cuantitativa, en el cual el observador decide que granos contar como recristalizados y cuales contar como deformados.

### Calorimetría

Las figuras 4 y 5 muestran las curvas DSC obtenidas con la muestra deformada en frío calentada hasta 450°C a diferentes velocidades de calentamiento. Los picos exotérmicos que se observan en ambas curvas corresponden a la liberación de la energía almacenada por la deformación.

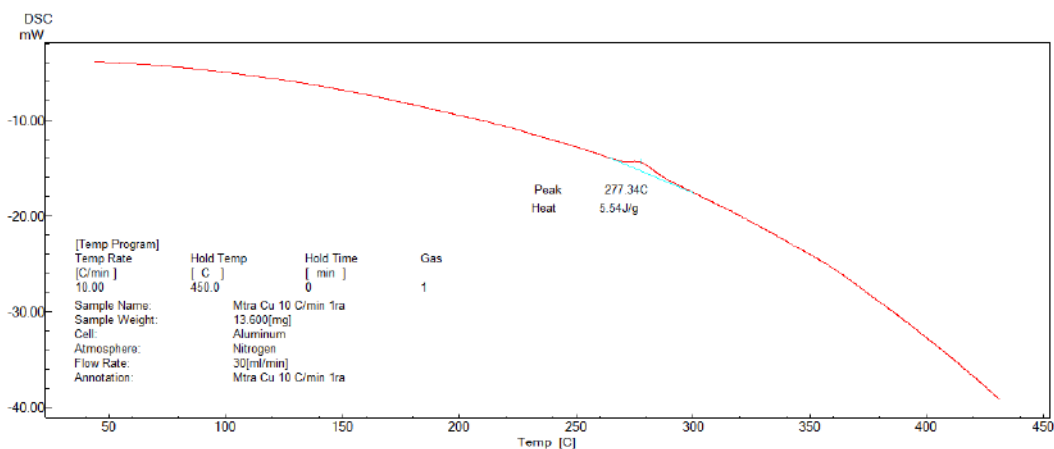


Figura 4 - Curva DSC de la muestra deformada en frío calentada a una velocidad de 10°C/min.

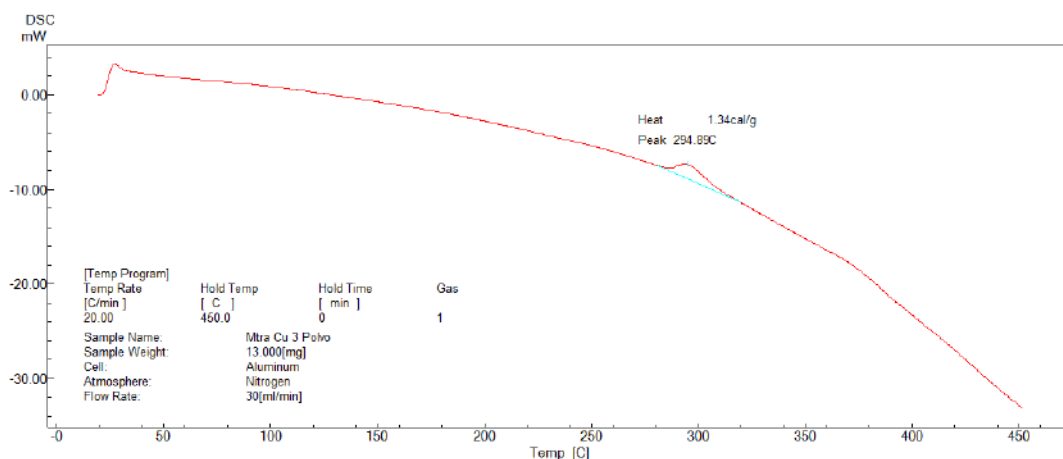


Figura 5 - Curva DSC de la muestra deformada en frío calentada a una velocidad de 20°C/min.

La Tabla 1 muestra las temperaturas de los picos exotérmicos y los valores del parámetro Y calculado con los diferentes modelos, para las dos velocidades de calentamiento. Los valores del parámetro Y en función de las temperaturas de los picos se muestran en el gráfico de la Figura 6. A partir de las pendientes de las curvas de la Figura 6 se calcula la energía de activación mediante los tres métodos, obteniendo los valores que se muestran en la Tabla 2.

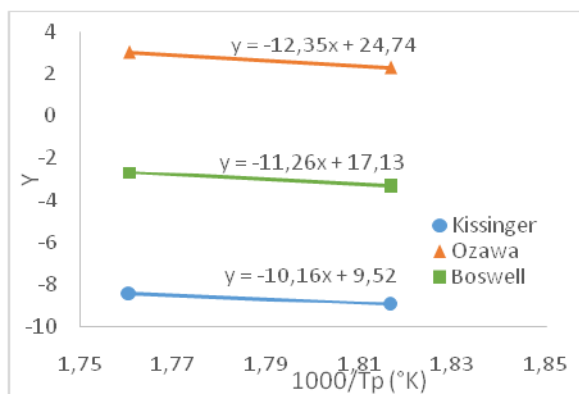


Figura 6 - Gráficos de Y en función de 1000/TP según los distintos modelos.

Tabla 1 - Valores del parámetro Y según diferentes modelos.

$\alpha$ (°C/min)	$T_p$ (°C)	1000/T (K)	Y		
			Kissinger	Ozawa	Boswell
10	277,34	1,82	-8,95	2,30	-3,32
20	294,89	1,76	-8,38	3,00	-2,69

Tabla 2 - Energías de activación obtenidas mediante DSC.

	Kissinger	Ozawa	Boswell
Pendiente	-10,16	-12,35	-11,26
Energía de activación (kJ/mol)	84,50	102,68	93,59

Promediando los valores obtenidos por los diferentes modelos se obtiene un valor de energía de activación de 93,6 kJ/mol, mucho mayor al valor encontrado experimentalmente por Benchabane et al. [6][6] para cobre puro (58 kJ/mol).

Integrando el área bajo el pico exotérmico para diferentes temperaturas y calculando la fracción recristalizada como la relación entre el área a una temperatura y el área total del pico se obtienen las curvas de fracción recristalizada en función de la temperatura que se muestran en la Figura 7. De estas curvas se obtienen las temperaturas de recristalización, que tienen un valor de 281°C para una velocidad de calentamiento de 10°C/min y de 297,2°C para 20°C/min.

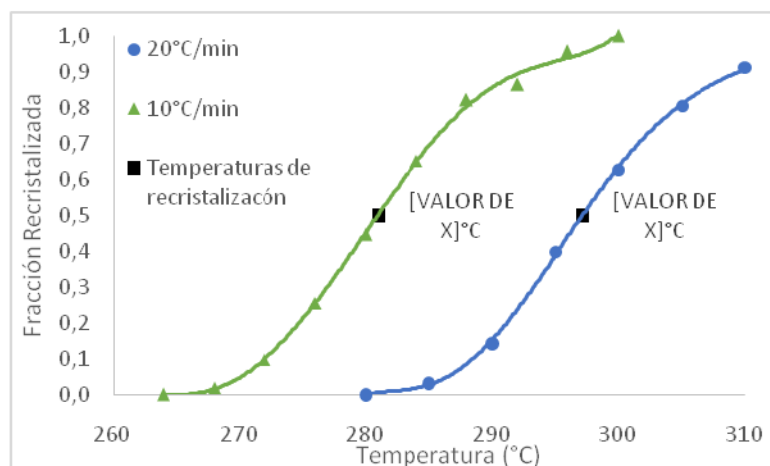


Figura 7 - Fracción recristalizada en función de la temperatura de recocido.

## CONCLUSIONES

Se estudió la recristalización en una aleación Cu-12Sn por medio de microscopía óptica, microdureza y calorimetría, arribando a las siguientes conclusiones:

La aplicación del conjunto de técnicas utilizadas en este trabajo al estudio de la recristalización demuestra ser de gran utilidad en la predicción del comportamiento de una aleación con determinados parámetros de tratamiento, o en la determinación de los parámetros adecuados para conseguir una determinada microestructura. Comparando los resultados obtenidos mediante metalografía cuantitativa y microdureza se concluye que esta última técnica resulta ser más conveniente por ser de más rápida y fácil aplicación y por dar una mejor estimación de fracción recristalizada.

En cuanto al comportamiento de la aleación en estudio frente a la recristalización se concluye que recristalizando a 450°C se obtiene una fracción recristalizada del 50% con 90 minutos de tratamiento y del 100% con 150 minutos. La temperatura de recristalización es de alrededor de 290°C y la energía de activación es de 93,6kJ/mol, valores mayores a los encontrados en cobre puro por otros autores.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]"*Recrystallization and related annealing phenomena*". F.J. Humphreys, M. Hatherly, Elsevier, 2004
- [2]"*Quantitative metallography of recrystallization*", P.L. Orsetti Rossi, C.M.Sellars, 1997
- [3]"*Reaction kinetics in differential thermal analysis*", H.E. Kissinger, 1952
- [4]"*Estimation of activation energy by isoconversion methods*", T. Osawa, 1992
- [5]"*On the calculation of activation energies using a modified Kissinger method*", P.G. Boswell. 1980
- [6]"*Recrystallization of pure copper investigated by calorimetry and microhardness*", G. Benchabane, Z. Bumerzouga, I. Thibonb, T. Gloriantb, 2008